

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Weitergehende Abwasserreinigung

Band 249 - Wien 2019

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Band 249

Weitergehende Abwasserreinigung

ÖWAV - Seminar - Wien 2019

TU Wien

26. - 27. Februar 2019

Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jörg Krampe

Ass.Prof. Mag. Dr. Norbert Kreuzinger

a.o.Univ.-Prof. DI Dr. Matthias Zessner

Technische Universität Wien

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement

Veranstalter



Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte und
Ressourcenmanagement

Karlsplatz 13 / 226
1040 Wien



zukunft
SEIT 1909
denken

Österreichischer
Wasser- und
Abfallwirtschaftsverband

Marc - Aurel - Straße 5
1010 Wien

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Karlsplatz 13/226; 1040 Wien
Tel.: + 43 1 58801 - 22611
Fax: + 43 1 58801 - 922611
E-Mail: sekretariat2261@tuwien.ac.at

Alle Rechte vorbehalten.

Ohne Genehmigung der Herausgeber ist es nicht gestattet,
das Buch oder Teile daraus zu veröffentlichen

© Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, TU-Wien, 2019

Druck: Riegelnik
1080, Piaristengasse 19

ISSN 0279 - 5349
ISBN 978-3-85234-144-6

Inhaltsverzeichnis

Robert Fenz, Manfred Clara Entwicklungen auf EU Ebene	1 - 18
Matthias Zessner Bedeutung der Kläranlagenabläufe für die Nährstoffbelastung der Gewässer in Österreich	19 - 30
Stefan Lindtner Stickstoffelimination mit konventionellen Verfahren - Auswertung österreichweit verfügbarer Daten	31 - 46
Matthias Barjenbruch Denitrifikation im Filter	47 - 60
Peter Baumann, Manuela Lüttke, Gert Schwentner Nachgeschaltete Denitrifikation im Belebungsverfahren	61 - 72
Philipp Hohenblum Standardisierung der Probenahme und Bestimmung von Mikroplastik	73 - 82
Ole Mallow et al. Thermogravimetrische Bestimmung von Mikroplastik in Umweltproben	83 - 96
Vanessa Spelthahn et al. Mikroplastik in Kläranlagenabläufen und Mischwasserüberläufen	97 - 114
Brigitte Helmreich Bestandsaufnahme bestehender technischer Maßnahmen und Umsetzung der weitestgehenden Phosphorelimination	115 - 130
Susanne Lackner, Thomas Fundneider Weitestgehende Phosphorreduktion und potentielle Synergieeffekt der Tuch- und Membranfiltration	131 - 146
Max Schachtler, Nathalie Hubaux Schweizer Betriebserfahrungen mit der grosstechnischen Ozonung - Ozonung von Abwasser in der Praxis	147 - 168

Steffen Kittlaus et al. Emissionsmodellierung organischer und anorganischer Spurenstoffe in Einzugsgebieten	169 - 196
Daniel Wicke, Andreas Matzinger, Pascale Rouault Organische Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Jahresfrachten und Vergleich mit Abwassereinträgen	197 - 208
Regina Sommer et al. Hygienische Anforderungen für die Einleitung von Kläranlagenabläufen in Badegewässer	209 - 228
Susanne Zander-Hauck, Annika Schönfeld Baden in der Ruhr	229 - 244
Daniela Reif et al. Nachgeschaltete Membranfiltration zur Entfernung antibiotikaresistenter Bakterien und Gene aus Kläranlagenabläufen	245 - 258
Anhang	I - XXIII

Entwicklungen auf EU Ebene

Robert Fenz¹ und Manfred Clara²

¹ Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Abt. I/3 Nationale und internationale Wasserwirtschaft

² Umweltbundesamt GmbH, Abteilung Oberflächengewässer

Abstract: Mit der WRRL wurde ein flussgebietsbezogener Planungsprozess europaweit eingeführt, der auf nationaler und internationaler Ebene vergleichbare Zielsetzungen und abgestimmte Maßnahmen gebracht hat. Die laufende Evaluierung prüft Relevanz, Wirksamkeit, Effizienz und Kohärenz der Richtlinie. Die wichtigsten Themen bei der Evaluierung betreffen die geforderte Zielerreichung bis zum Jahr 2027 und die Kommunikation von Wirkungen der gesetzten Maßnahmen angesichts der existierenden Methoden der Zustandsbewertung. Stoffliche und hygienische Belastungen der Gewässer sind dokumentiert und Emissionen aus Siedlungsgebieten haben sich als potentiell relevante Eintragspfade bestätigt. Die Relevanz unterschiedlicher Eintragspfade ist abhängig von der Einzugsgebietscharakteristik und regional sehr unterschiedlich. Die Planung von Maßnahmen erfordert einen stoffspezifischen und auch die charakteristischen Nutzungen spezifischer Einzugsgebiete berücksichtigenden Ansatz. Eine Verringerung der Gesamtbelastung der Gewässer ist nicht durch einzelne isolierte Maßnahmen zu erreichen, sondern am wirkungsvollsten sind Kombinationen von Maßnahmen, die den gesamten Lebenszyklus von Stoffen berücksichtigen. Maßnahmen im Bereich der Abwasserreinigung können vor allem dort wirken, wo Vermeidungs- bzw. Verminderungsstrategien nicht ausreichen, und entsprechende Technologien sind auch verfügbar. Um Innovationen und Maßnahmenpläne für Spurenstoffe entwickeln zu können, sollten die möglichen künftigen stofflichen und hygienischen Herausforderungen an die Siedlungswasserwirtschaft ausgearbeitet werden.

Key Words: Wasserrahmenrichtlinie, kommunale Abwasserrichtlinie, prioritäre Stoffe, Herausforderungen Siedlungswasserwirtschaft.

1 EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

1.1 Prozess des reviews der Wasserrahmenrichtlinie

Die Europäische Kommission ist seit einiger Zeit dabei, (fast) den gesamten Rechtsbestand des Wasserbereiches auf der Europäischen Ebene einem Fitness Check zu unterwerfen. Gemäß Artikel 19 der EU Wasserrahmenrichtlinie hat die EK diese spätestens 19 Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie, somit bis Ende 2019, zu überprüfen und gegebenenfalls erforderliche Änderungen vorzuschlagen.

Die Basis dafür sind der Bericht der Kommission an Rat und Parlament über die Umsetzung der EU Wasserrahmenrichtlinie als auch der EU Hochwasserrichtlinie. Der Bericht zur WRRL wurde für Ende 2018 erwartet, ist aber bis jetzt nicht veröffentlicht. Im Rahmen des Fitness Checks fanden diverse Konferenzen wie die gemeinsam mit dem Österreichischen EU Ratsvorsitz am 20. und 21. September in Wien ausgerichtete 5. Europäische Wasserkonferenz, Workshops in Brüssel sowie insbesondere die vom 17. September 2018 bis 4. März laufende öffentliche Konsultation bezüglich des „Fitness Check of the Water Framework Directive and the Floods Directive“ statt.

Die Teilnahme an der öffentlichen Konsultation zum Fitness Check ist auf Deutsch möglich und beinhaltet Fragen zur EU Wasserrahmenrichtlinie, Hochwasserrichtlinie, Grundwasserrichtlinie sowie zur Richtlinie über die Umweltqualitätsnormen im Wasserbereich. Die Konsultation richtet sich sowohl an interessierte Bürger als auch an informierte Interessensvertreter (Expert Stakeholder Questionnaire). Ziel der Konsultation ist es, möglichst viele Meinungen darüber einzuholen, inwieweit die Wasserrahmenrichtlinie und die Hochwasserrichtlinie Änderungen im Hinblick auf ein nachhaltiges Wassermanagement, eine Verbesserung des Zustands der Gewässer bzw. Änderungen der Strategien zur Verringerung der Hochwassergefahr in der gesamten EU bewirkt haben. Im Rahmen der Konsultation werden zu den einzelnen Aspekten der Richtlinien allgemeine Standpunkte der Öffentlichkeit, die ihr Verständnis des Themas Wasser und ihre Beziehung zu diesem betreffen, sowie detailliertere Informationen und Stellungnahmen von nationalen Behörden, Sachverständigen und privaten Stellen, die für die Durchführung zuständig sind, erbeten.

Die Absicht des Prozesses ist es zu prüfen, ob die Richtlinie „fit for purpose“ ist, um die gewünschten Ziele zu erreichen. Die Evaluierung prüft die Relevanz,

Wirksamkeit, Effizienz und Kohärenz der Richtlinie. Sie schließt auch eine Prüfung des Potentials für Vereinfachungen oder Verbesserungen der Richtlinie ein.

Die Ergebnisse des Fitness Check sollen 2019 veröffentlicht werden. Weitere darauf basierende allfällige Schritte werden unter dem Mandat der nächsten Kommission erfolgen.

Wichtige Themen bei der Evaluierung werden sein:

- Fragen zur bisherigen Umsetzung
- Zielerreichung bis zum Jahr 2027
- One-out-all-out Prinzip bei der Zustandsbewertung
- Verschlechterungsverbot

1.2 Zustand der Gewässer in Österreich – Umsetzung der WRRL

Insgesamt erreichen derzeit 39 % der Fließgewässer die Ziele der EU-Wasserrahmenrichtlinie. Etwas mehr als die Hälfte der Gewässer verfehlt den Zielzustand aufgrund von hydromorphologischen Veränderungen (Gewässerstrukturen, Abflussänderungen oder Unterbrechungen der Durchgängigkeit für Fische).

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Maßnahmen im Nationalen Gewässerbewirtschaftungsplan 2009 lag in der Herstellung der Durchgängigkeit, der schrittweisen Erhöhung der Restwassermengen sowie der lokalen Verbesserung der Gewässerstrukturen. Dafür standen aus Mitteln des Umweltförderungsgesetzes Förderungsmittel von 140 Mio. EUR bereit. Mit diesen Fördermitteln wurden umweltrelevante Investitionskosten von über 330 Mio € ausgelöst.

Veränderungen, die an den Fließgewässern in der Vergangenheit über Jahrzehnte und Jahrhunderte verursacht wurden, lassen sich aber nicht in wenigen Jahren verbessern; der hierfür notwendige Zeitbedarf wurde möglicherweise bei der Verabschiedung der EU Wasserrahmenrichtlinie unterschätzt.

Die Wasserqualität der österreichischen Fließgewässer und Seen ist unter Berücksichtigung der nationalen rechtlichen Rahmenbedingungen für Schadstoffe, ohne Berücksichtigung der Zielvorgaben für Biota, durchwegs gut. 99 % der Fließgewässer und 100 % der Seen halten die Zielvorgaben der Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer ein. Erreicht wurde dies einerseits durch die großen Anstrengungen in die Wasserreinhaltung. Österreichweit wurden seit 1960 für Kanalisation und kommunale Kläranlagen

zur Reinigung der häuslichen Abwässer sowie Reinigungsanlagen für gewerbliche/industrielle Abwässer ca. 45 Mrd. Euro investiert. Aber auch Maßnahmen aus dem Bereich des Chemikalienrechts bzw. der Chemikalienpolitik haben beigetragen die Gewässerbelastung deutlich zu reduzieren.

Bei bioakkumulierenden Stoffen, die in Biota (Fischen oder Muscheln) zu messen sind, ist die Belastungssituation deutlich anders. Hier weisen bestehende nationale Untersuchungsdaten für einzelne Parameter (z.B. Quecksilber, Bromierte Diphenylether) auf eine großflächige Zielverfehlung hin, die auch von vielen anderen EU-Staaten bestätigt wird. Die Tatsache, dass Überschreitungen auch in nicht belasteten Gebieten beobachtet werden, deutet auf einen hohen ubiquitären Anteil hin.

In Bezug auf Nährstoffe und organische Belastungen sind ca. 77 % der Gewässer im guten Zustand, Probleme gibt es v.a. noch in abflussschwachen und landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten.

Die Wasserqualität des Grundwassers in Österreich ist allgemein sehr gut. Beim Grundwasser weisen nur 4 von 138 Grundwasserkörpern für Nitrat bzw. in einem Fall zusätzlich auch für ein Abbauprodukt (Desethyl-Desisopropylatrazin) des seit 1995 verbotenen Pflanzenschutzmittels Atrazin einen schlechten Zustand auf.

Der aktuelle Bericht der Europäischen Umweltagentur zum Zustand der Gewässer in Europa hat gezeigt, dass Vieles noch zu tun bleibt. Der Anteil der Oberflächengewässer im guten Zustand ist in ganz Europa im Lauf der ersten Bewirtschaftungsperiode von 38 auf 40 % gestiegen. Die Verbesserung der Gewässer in Österreich liegt ebenfalls in diesem Bereich. Viele Verbesserungen sind im Gesamtzustand noch nicht sichtbar, die Fortschritte zeigen sich aber für Teilaspekte des ökologischen Zustands.

1.3 Themen des reviews

Der Nutzen bzw. der Erfolg oder auch Nichterfolg der WRRL zeigt sich nicht nur an der Einstufung des Gesamtzustands der Gewässer. Folgt man diesem, so würde die Beurteilung vorläufig kritisch ausfallen. Auf der positiven Seite kann jedenfalls angeführt werden, dass mit der WRRL ein flussgebietsbezogener Planungsprozess europaweit eingeführt wurde, der auf nationaler und internationaler Ebene vergleichbare Zielsetzungen und abgestimmte Maßnahmen der Gewässerbewirtschaftung gebracht hat. Mit der WRRL wurde auch europaweit der Gewässerökologie ein deutlich größerer Stellenwert eingeräumt. Als Mehrwert hat sich schließlich auch die in der Richtlinie vorgesehene intensive Einbindung der Öffentlichkeit erwiesen, die zu einer breiteren Wahrnehmung von

Fragen der Wasserwirtschaft geführt hat. Leider korrespondiert dies nicht immer mit der Bereitschaft in die Wasserwirtschaft zu investieren.

Eine der großen Fragen beim review sind die Fristen der WRRL für die Erreichung des guten Zustands bzw. des guten Potentials der Gewässer. Vereinfacht gesprochen müssen die Mitgliedstaaten bis 2027 alle Maßnahmen gesetzt haben, die zur Zielerreichung notwendig sind. Fristverlängerungen für die Zielerreichung über 2027 hinaus sind nach Artikel 4 Abs. 4 Buchstabe c WRRL nur möglich, wenn sich die Ziele aufgrund natürlicher Gegebenheiten bis dahin nicht erreichen lassen, obwohl alle erforderlichen Maßnahmen gesetzt wurden. Bei unveränderter Rechtslage ist daher zu erwarten, dass die Mitgliedstaaten nach 2027 in großem Ausmaß die Ausnahme nach Artikel 4 Abs. 5 WRRL in Anspruch nehmen. Dieser Artikel sieht vor, dass sich die Mitgliedstaaten unter bestimmten Bedingungen für bestimmte Wasserkörper die Verwirklichung weniger strenger Umweltziele vornehmen können, wenn sie durch menschliche Tätigkeiten so beeinträchtigt sind oder ihre natürlichen Gegebenheiten so beschaffen sind, dass das Erreichen dieser Ziele in der Praxis nicht möglich oder unverhältnismäßig teuer wäre. Die weniger strengen Umweltziele und die Gründe hierfür sind nach Artikel 4 Abs. 5 Buchstabe d WRRL alle 6 Jahre zu überprüfen. Trotzdem besteht – wohl zu Recht – die Sorge, dass mit abgeminderten Zielen das Ambitionsniveau der Umsetzung der Richtlinie geringer werden könnte als bei einem Szenario, in dem die Ziele unverändert bleiben und „nur“ Fristen zur Zielerreichung verlängert werden. Im Zuge des reviews wird es daher darum gehen, die Frist zur Zielerreichung über 2027 hinaus auszudehnen gleichzeitig aber dafür zu sorgen, dass der Ehrgeiz zur Erreichung der Bewirtschaftungsziele nicht nachlässt oder auch erhöht wird.

Ein weiteres großes Thema betrifft Fragen der Ziele selbst. Das in der Richtlinie verankerte „one out all out“ Prinzip erschwert es, Verbesserungen im Gewässerzustand aufzuzeigen, solange sich der Gesamtzustand nicht um eine Zustandsklasse verbessert hat. Am deutlichsten kann dies am Beispiel von Quecksilber veranschaulicht werden. Dieser ubiquitäre Schadstoff führt flächendeckend zu Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen. Ein Abgehen vom „one out all out“ Prinzip ist aber nicht sinnvoll. Es kann nicht Ziel der Gewässerbewirtschaftung sein, Verschlechterungen bei stofflichen Belastungen zuzulassen, nur weil der Wasserkörper bei einem anderen Stoff schon im schlechten Zustand ist und diesen dann z.B. „weg zu mitteln“. Die Mitgliedstaaten denken daher eher darüber nach, wie eine bessere Darstellung der Erfolge bei der Umsetzung der WRRL, bei der Reduktion einzelner Schadstoffe oder bei einzelnen Qualitätskomponenten, z.B. bei Fischen erreicht werden kann. Eine getrennte Betrachtung und Darstellung des Zustands zwischen den ubiquitären

Schadstoffen und anderen Schadstoffen beim chemischen Zustand von Oberflächenwasserkörpern ist möglich. Bei den einzelnen biologischen Qualitätskomponenten ist es schwieriger, Verbesserungen aufzuzeigen. Aber gerade in diesem Bereich gilt es, Wirkungen von Maßnahmen aufzuzeigen, selbst wenn sie mit keiner Änderung der Zustandsklasse verbunden sind. Dies kann bei Fischen z.B. das Vorhandensein von Leitarten sein, oder eine Verbesserung des Aufkommens von Jungfischen.

2 Kommunale Abwasserrichtlinie (UWWTD)

Im Oktober 2017 hat die EK die Evaluierung der kommunalen Abwasserrichtlinie (Urban wastewater treatment directive, UWWTD) und der WRRL samt Tochterrichtlinien gestartet.

Zielsetzung der Evaluierung der UWWTD ist die Prüfung, ob deren ursprüngliche Zielsetzung auch erreicht werden konnte, ob deren Ziele auch heute noch relevant sind, und ob die mit der Zielerreichung verbundenen Kosten den Nutzen, den sie bringen, rechtfertigen.

Der Evaluierungsprozess umfasste 3 Workshops und eine Stakeholderkonferenz, die im Oktober / November 2018 stattgefunden haben. Außerdem war die Öffentlichkeit eingeladen, sich von Juli bis Oktober 2018 mittels eines Fragebogens an der Evaluierung der Richtlinie zu beteiligen.

Die Themenschwerpunkte der Workshops und der Stakeholderkonferenz waren:

- das Zusammenspiel Wasserrahmenrichtlinie und Kommunalabwasser-Richtlinie in Hinblick auf „pollutants of emerging concern“,
- Mischwasserentlastungen,
- Kleinkläranlagen innerhalb von geschlossenen Siedlungsgebieten,
- Finanzierung der kommunalen Abwasserwirtschaft und Kosten-Nutzen Betrachtungen.

Die Stakeholder wurden im Rahmen dieser Veranstaltungen um Übermittlung von Dokumenten, Studien, Ergebnissen und Erfahrungen zu den Workshopthemen gebeten. Die Informationen aus den Workshops und aus den übermittelten Dokumenten werden nun vom Konsulententeam der europäischen Kommission aufgearbeitet. Im 3. Quartal 2019 soll dann ein Abschlussbericht zur Evaluierung der Kommunalabwasser-Richtlinie vorliegen.

Die europäische Kommission hält sich derzeit noch bedeckt, was allfällige Pläne bzgl. der Überarbeitung der Kommunalabwasser-Richtlinie betrifft. Da die

Richtlinie aber aus dem Jahr 1991 datiert, ist davon auszugehen, dass anschließend an die Evaluierung eine Überarbeitung erfolgen wird.

3 Prioritäre Stoffe

Die Wasserrahmenrichtlinie gibt in Artikel 16 Strategien gegen die Wasserverschmutzung vor und definiert prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe. Generell gilt, dass die Emissionen, Einleitungen und Verluste der prioritären Stoffe sukzessive zu verringern und für prioritär gefährliche Stoffe schrittweise einzustellen sind. Zudem werden für diese prioritären Stoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) vorgegeben, die die Qualitätskriterien für den guten chemischen Zustand darstellen und die Konzentration in Wasser, Sediment oder Biota vorgeben, die aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf. Diese Liste der prioritären Stoffe ist alle sechs Jahre zu überarbeiten. Die letzte Überarbeitung erfolgte mit Richtlinie 2013/39/EU und derzeit umfasst die Liste 45 prioritäre Stoffe und Stoffgruppen.

Laut Vorgabe der WRRL sollte bereits ein Entwurf für die nächste Überarbeitung vorliegen. Die Europäische Kommission hat darauf aber verzichtet, um die Ergebnisse der Bewertung der WRRL abzuwarten und diese Ergebnisse berücksichtigen zu können. Einige der Themen, die in diesem Zusammenhang diskutiert werden, sind:

- Zusammenfassung von Stoffen zu Stoffgruppen, die durch einen spezifischen Wirkmechanismus gekennzeichnet sind und Festlegung von UQN für charakteristische und relevante Vertreter dieser Stoffgruppen oder Festlegung von Schwellen (effect based trigger values).
- Beibehaltung der Beobachtungsliste und der national relevanten Stoffe, aber Sicherstellung, dass die Mitgliedstaaten harmonisierte UQN anwenden.
- Spezifische Vorgaben für ubiquitäre persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe wobei der Schwerpunkt darauf liegt, ein stabiles Niveau oder einen sinkenden Trend zu erreichen.
- Gewährleistung der Fortführung der Emissionsregister durch die Mitgliedstaaten unter Berücksichtigung diffuser und punktueller Emissionen.
- ...

Derzeit wird die Beurteilung der Wasserrahmenrichtlinie und der Tochterrichtlinien durchgeführt (siehe Abschnitt 1). Basierend auf dieser Beurteilung wird entschieden werden, ob Änderungen zur WRRL vorgeschlagen

werden. Derzeit ist nicht absehbar, ob und wann die nächste Überarbeitung der Liste der prioritären Stoffe erfolgen wird. Die Vorarbeiten in Form der Priorisierung entsprechend den Vorgaben des Artikels 16 der WRRL wurden aber während der letzten Jahre durchgeführt. Dabei wurden für einige Stoffe und Stoffgruppen auch Stoffdossiers erstellt und Vorschlagswerte für UQN abgeleitet. Wie aber bereits angemerkt, ist es derzeit nicht möglich abzuschätzen, ob und in welcher Form die Liste der prioritären Stoffe weiterentwickelt wird.

3.1 Aktuelles zu prioritären und sonstigen Spurenstoffen

Die Abwasserreinigung bildet ein zentrales Element des Gewässerschutzes und trägt wesentlich zur Gewässerreinigung bei. Alle Siedlungsgebiete mit 2.000 oder mehr EinwohnerInnen sind über eine Kanalisation an Kläranlagen angeschlossen. Der Anschlussgrad an kommunale Kläranlagen konnte mit Ende 2016 auf über 95 % erhöht werden. Die gesamte zufließende Abwasserfracht wird biologisch gereinigt. Darüber hinaus werden über 98 % des Abwassers einer Behandlung mit Nährstoffentfernung unterzogen. Österreichweit wird bezogen auf die Zulaufmengen ein Entfernungsgrad von ca. 81 % für Stickstoff und von ca. 90 % für Phosphor erreicht, und Österreich erfüllt vollinhaltlich die Vorgaben der Europäischen Union für die Behandlung von kommunalem Abwasser (BMNT, 2018).

In Bezug auf Sauerstoffzehrung und Nährstoffe wurde somit mit dem Kläranlagenausbau eine deutliche Verringerung der Belastung und eine Verbesserung der Gewässerqualität erreicht. Diese positiven Auswirkungen auf die Gewässergüte sind im Nationalen Gewässerbewirtschaftungsplan (NGP) belegt. In den letzten Jahren wurden aber diverse neue stoffliche und auch hygienische Aspekte diskutiert. Dazu zählen organische und anorganische Spurenstoffe (Arzneimittelwirkstoffe, Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Industriechemikalien, Kosmetikainhaltstoffe, usw.), synthetische Nanopartikel, Mikroplastik, Bakterien und Viren sowie Antibiotikaresistenzen. Diese Aspekte stellen neue Herausforderungen dar und können zu neuen Anforderungen an die Siedlungswasserwirtschaft führen.

3.1.1 Prioritäre Stoffe

Als mögliche Auslöser für neue Reinigungsanforderungen an die Siedlungswasserwirtschaft, die über die derzeitige Nährstoffentfernung hinausgehen, werden häufig Spurenstoffe und diesbezügliche immissionsseitige Vorgaben diskutiert. Derzeit enthält die Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG, BGBl. II Nr. 96/2006 idgF) 58 Einzelstoffe, die auf europäischer Ebene geregelt sind (prioritäre Stoffe) und 34

national geregelte Stoffe. Die meisten dieser Stoffe unterliegen bereits umfangreichen stoffspezifischen Regelungen (z.B. Verbote, Beschränkungen) und führen zumeist nur in einzelnen Wasserkörpern zu Zielverfehlungen (BMLFUW, 2017a).

Laut NGP (BMLFUW, 2017a) weisen aufgrund von gemeinschaftsrechtlich geregelten Schadstoffen, unabhängig vom Verursacher, ungefähr 1 % der österreichischen Fließgewässer (bezogen auf die Gewässerlänge) ein mögliches oder sicheres Risiko aus. Hiervon sind für ungefähr ein Drittel historische Bergbauaktivitäten (betrifft Blei und Cadmium) ursächlich. Bei den verbleibenden Gewässern wurde bei ungefähr einem Viertel der Gewässer ein signifikanter diffuser Anteil (betrifft Tributylzinnverbindungen) ausgewiesen. Aufgrund der sonstigen (national) relevanten Schadstoffen weisen unabhängig von Verursachern ungefähr 3 % der österreichischen Gewässer (bezogen auf die Gewässerlänge) ein mögliches oder sicheres Risiko aus. Auch hier sind für ungefähr ein Fünftel der betroffenen Gewässerstrecken historische Bergbauaktivitäten (betrifft Kupfer und Zink) ursächlich. Bei den verbleibenden betroffenen Gewässern wurde bei ungefähr einem Zehntel hinsichtlich Ammonium und Nitrit ein signifikanter diffuser Anteil ausgewiesen.

Dazu ist aber anzumerken, dass diese Bewertung die Vorgaben der Richtlinie 2013/39/EU noch nicht enthält. Mit dieser Richtlinie wurden für bioakkumulierende Stoffe Biota-Grenzwerte (z.B. für Benzo(a)pyren, polybromierte Diphenylether, Quecksilber, Perfluoroktansulfonsäure) zum Schutz vor indirekter Wirkung bzw. Sekundärvergiftung über die Nahrungskette festgelegt. Bestehende nationale Untersuchungsdaten von Biota sowie internationale Ergebnisse weisen auf eine großräumige, bei einzelnen Parametern wie z.B. Quecksilber oder den bromierten Diphenylethern (PBDE) auf eine flächendeckende Überschreitung hin (BMLFUW, 2015a). Auch bei den Parametern und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) ist von einer Zunahme der Zahl der Überschreitungen im Vergleich auszugehen (BMLFUW, 2017a).

Zur Abschätzung der Frachteinträge über punktuelle und diffuse Eintragspfade wurden verfügbare Daten ausgewertet und eine Emissionsabschätzung für ausgewählte prioritäre Stoffe durchgeführt (BMLFUW, 2015b). Diese Abschätzung zeigt, dass Schwermetalle wie Quecksilber oder polybromierte Diphenylether vorwiegend über diffuse Eintragspfade in Gewässer eingetragen werden und Emissionen über Kläranlagenabläufe nur einen geringen Frachtbeitrag liefern. Demgegenüber steht PFOS, die sowohl über diffuse aber vorwiegend über punktförmige Einträge aus Kläranlagenabläufen in die Gewässer gelangt. Zudem sind Mischwasserentlastungen und Niederschlagswassereinleitungen aus

Trennkanalisationen von Relevanz. Die Studie zeigt auch, dass in einzelnen Regionen die Aufteilung zwischen punktuellen und diffusen Einträgen deutlich vom österreichischen Durchschnitt abweichen kann (BMLFUW, 2015b).

Im Zuge einer aktuellen Studie wird eine Emissionsmodellierung mit Berücksichtigung diffuser und punktförmiger Eintragspfade mit dem Emissionsmodell MoRE (Modelling of Regionalised Emissions) durchgeführt. Erste Ergebnisse bestätigen die zuvor beschriebenen Beobachtungen. Für weitere Informationen zu diesen ersten Ergebnissen der österreichweiten Emissionsmodellierung wird auf Kittlaus et al. (2019) in dieser Veröffentlichung verwiesen.

Generell ist zu diesen Emissionsabschätzungen anzumerken, dass für viele Spurenstoffe, wenn überhaupt, nur wenige Daten für die unterschiedlichen Eintragspfade verfügbar sind und daher erhebliche Unsicherheiten mit den Auswertungen verbunden sind. Die Europäische Umweltagentur hat Emissionsmeldungen industrieller Direkteinleiter und kommunaler Kläranlagen ausgewertet, die über unterschiedliche Berichtssysteme (Wasserrahmenrichtlinie, State of the Environment Reporting SoE, E-PRTR) gemeldet werden. Diese Auswertung zeigt sehr stark abweichende Frachtmeldungen in den unterschiedlichen Berichten und Inkonsistenzen der Datenmeldungen. Zudem wird angemerkt, dass Informationen zu diffusen Emissionen häufig fehlen (EEA, 2018).

Zu den prioritären Stoffen ist somit zusammenzufassen, dass die derzeit geregelten Stoffe einen Rückblick darstellen und einzelne wenige Stoffe zu umfangreichen Zielverfehlungen führen. Dabei sind PBDE, Quecksilber und PFOS hervorzuheben. Von diesen Stoffgruppen werden polybromierte Diphenylether und Quecksilber vorwiegend über diffuse Eintragspfade in Gewässer eingetragen, wohingegen bei für PFOS auch Einträge aus Siedlungsgebieten von Relevanz sind. Hervorzuheben sind die Unsicherheiten von Emissionsabschätzungen aufgrund limitierter und z.T. inkonsistenter Daten.

3.1.2 Sonstige Spurenstoffe

Von den sonstigen Spurenstoffen sind mit Bezug auf kommunale Kläranlagen vor allem Arzneimittelwirkstoffe zu nennen. Der Kommissionsvorschlag zur Überarbeitung der Liste der prioritären Stoffe im Jahr 2011 hat Hormone (z.B. 17a-Ethinylöstradiol) und den Arzneimittelwirkstoff Diclofenac enthalten. Diese Stoffe wurden im Zuge der Verhandlungen wieder aus dem Anhang X herausgenommen und auf eine Beobachtungsliste gesetzt. Auch wenn derzeit eine Änderung der Liste der prioritären Stoffe nicht absehbar ist, liegen die Ergebnisse

der Priorisierung vor (Carvalho et al., 2016) und diese Priorisierung enthält auch Arzneimittelwirkstoffe.

Untersuchungen zeigen, dass die Abläufe kommunaler Kläranlagen eine Vielzahl von Arzneimittelwirkstoffen enthalten. Bei Messungen von rund 90 Wirkstoffen und Metaboliten wurden 48 Stoffe in allen untersuchten Ablaufproben (n=10) nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden für das Röntgenkontrastmittel Iopamidol gemessen, die aber probenabhängig sehr stark schwanken. Auch für die Wirkstoffe Gabapentin, Amoxicillin, Diclofenac, Metformin und Sitagliptin sowie die Metaboliten 4-Formylaminoantipyrin, 4-Acetylaminoantipyrin sowie Dihydroxycarbamazepin wurden zumeist Konzentrationen über 1,0 µg/l in den Kläranlagenabläufen gemessen. Für eine Vielzahl von Wirkstoffen lagen die Konzentrationen im Ablauf der zehn beprobten kommunalen Kläranlagen zumeist zwischen 0,10 und 1,0 µg/l. Dazu zählen Antibiotika wie Clorithromycin, Ampicillin oder Trimethoprim, Betablocker wie Metoprolol, Bisoprolol oder Sotalol, das Antiepileptikum Carbamazepin, der Lipidsenker Bezafibrat oder das Antidepressivum Venlafaxin.

Aktuelle Untersuchungen in Fließgewässern zeigen eine ähnliche Verteilung der Ergebnisse und die höchsten Konzentrationen werden in Gewässern gemessen, die durch einen hohen Abwasseranteil gekennzeichnet sind.

Für Arzneimittelwirkstoffe liegen derzeit keine rechtlich verbindlichen Umweltqualitätsnormen für Gewässer vor. Für einige Wirkstoffe und Metaboliten sind aber Qualitätskriterienvorschläge z.B. des Schweizer Ökotoxizitätszentrums verfügbar. Der Vergleich dieser Bewertungskriterien mit den gemessenen Konzentrationen in den Fließgewässern zeigt häufige Überschreitungen für die zwei Schmerzmittelwirkstoffe Diclofenac (Bewertungskriterium 0,050 µg/l) und Ibuprofen (Bewertungskriterium 0,011 µg/l) und weniger häufig Überschreitungen für das Antibiotikum Azithromycin (Bewertungskriterium 0,019 µg/l) und das Antidepressivum Venlafaxin (Bewertungskriterium 0,038 µg/l).

Die aktuellen Messungen in Fließgewässern berücksichtigen nur wenige Messstellen. Daher erfolgte für Diclofenac und Ibuprofen zudem eine theoretische/rechnerische Abschätzung. Grundlage für diese theoretische Abschätzung sind die Wasserkörper, in die Einleitungen gereinigten Abwassers aus kommunalen Kläranlagen mit einer Kapazität von 2.000 EW oder darüber erfolgen. Dazu wurden alle Einleitungen im darüber liegenden Einzugsgebiet aufsummiert und mittels durchschnittlicher Konzentrationen im Kläranlagenablauf (BMLFUW, 2017b) die Frachten bestimmt. Für Diclofenac wurde ein Median von 2,0 µg/l und für Ibuprofen ein Median von 0,030 µg/l verwendet. Die

Abwasserfrachten wurden über den mittleren Abfluss in eine theoretische Konzentration umgelegt und mit den Bewertungskriterien verglichen. Es wurden somit weder ein Rückhalt noch eine Transformation im Gewässer noch zusätzliche Eintragspfade berücksichtigt. Bei Ibuprofen lag die theoretische Gewässerkonzentration nur in wenigen Wasserkörpern über dem Bewertungskriterium, wohingegen bei Diclofenac das Bewertungskriterium in rund 35 % der bewerteten Wasserkörper überschritten wurde. Auch wenn diese Abschätzung auf Annahmen und vielen Unsicherheiten beruht, ist doch eine gute Übereinstimmung des Ergebnisses z.B. für Diclofenac mit den Gewässeruntersuchungen gegeben.

3.1.3 Hygienische und sonstige Belastungen

Mikrokunststoffe, Bakterien, Viren und antibiotikaresistente Keime sind weitere Themen in Zusammenhang mit Emissionen aus der Siedlungswasserwirtschaft. Zu diesen Themen wird auf die spezifischen Beiträge in dieser Veröffentlichung verwiesen (Hohenblum, 2019; Mallow, 2019; Linnemann, 2019; Sommer, 2019, Reif, 2019).

3.2 Maßnahmen zur Verringerung der Gewässerbelastung

Stoffeinträge in Gewässer erfolgen über diverse Eintragspfade und die relativen Anteile der Frachtbeiträge über diese diversen Eintragspfade kann in Abhängigkeit von der Einzugsgebietscharakteristik regional sehr unterschiedlich sein. So werden ubiquitär vorkommende Schadstoffe zumeist vorwiegend über diffuse Eintragspfade in Gewässer verbracht, und bei Schadstoffen, die großräumig über die Atmosphäre verteilt werden wie z.B. Quecksilber, ist mit Maßnahmen auf nationaler Ebene keine Verringerung der Einträge möglich. Bei anderen Stoffen wie z.B. Arzneimittelwirkstoffen oder auch bestimmten Industriechemikalien erfolgt der Haupteintrag über punktförmige Eintragspfade wie z.B. die Abläufe kommunaler Kläranlagen.

Die Planung von Maßnahmen erfordert einen stoffspezifischen und auch die charakteristischen Nutzungen spezifischer Einzugsgebiete berücksichtigenden Ansatz. Eine Verringerung der Gesamtbelastung der Gewässer ist wahrscheinlich nicht durch einzelne isolierte Maßnahmen zu erreichen, sondern am wirkungsvollsten sind Kombinationen von Maßnahmen, die den gesamten Lebenszyklus von Stoffen berücksichtigen. Diesem Ansatz folgen die Empfehlungen der österreichischen Wasserwirtschaft im ÖWAV Positionspapier zu anthropogenen Spurenstoffen (ÖWAV, 2013), die Empfehlungen des deutschen Umweltbundesamtes zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern (UBA, 2018) als auch die Ansätze zur „circular economy“, die auf europäischer Ebene verfolgt werden.

Exemplarisch dargestellt wird dieser übergreifende Ansatz am strategischen Ansatz der Europäischen Kommission zu pharmazeutischen Stoffen in der Umwelt, der auch Maßnahmenvorschläge zur Verringerung der Emissionen, Einleitung und Verluste pharmazeutischer Stoffe in die Umwelt enthalten soll. Die Strategie zielt auf den gesamten Lebenszyklus pharmazeutischer Stoffe und schlägt diverse Maßnahmenbündel vor. Dies können grob unterteilt werden in:

- Maßnahmen an der Quelle (intelligentes Produktdesign durch Beachtung bestimmter Eigenschaften wie z.B. die der Abbaubarkeit beim Design, verstärkte Berücksichtigung von Umweltaspekten bei der Zulassung bis hin zu Verboten von Stoffen mit bestimmten Eigenschaften wie z.B. von Stoffen, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT) sind.
- Maßnahmen bei der Anwendung: Ausweitung der Rezeptpflicht, Einführung variabler Verpackungen, Informationskampagnen über Verwendung und sachgerechte Entsorgung, zielgruppenspezifische Kommunikation und Aufklärung, Rückkopplung zur Risikobewertung und Zulassung – Aufnahme neuer Informationen in die Risikobewertung/Prüfung der Annahmen usw.
- Maßnahmen zu Entsorgung: getrennte Sammlung und Entsorgung von Röntgenkontrastmitteln, weitergehende Behandlung von Mischwasser und von Regenwasser aus Trennkanalisation, weitergehende Abwasserreinigung, usw.

Maßnahmen im Bereich der Abwasserreinigung können vor allem dort wirken, wo Vermeidungs- bzw. Verminderungsstrategien nicht ausreichen. Entsprechende Technologien sind verfügbar und die Forschung war zunächst auf Verfahren konzentriert, die aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt sind (z.B. Membransysteme, Ozonung und Aktivkohlefiltration, usw.). Während Membransysteme vor allem zum Rückhalt von Partikeln aber auch zur Verringerung hygienischer Belastungen von Interesse sind, wurden in Bezug auf Spurenstoffe vorwiegend oxidative (Ozonung) und adsorptive Verfahren (Anwendung von Aktivkohle als Pulveraktivkohle oder als granuläre Aktivkohle) diskutiert (Schaar und Kreuzinger, 2017).

Beide Technologien zur Spurenstoffentfernung zeigen, dass ein weitergehender Rückhalt erreicht wird. Anzumerken ist zu beiden Verfahren, dass nicht alle Stoffe gleich gut entfernt werden, sondern beide Verfahren bieten Vor- und Nachteile. Allgemein gilt, dass die Entfernung abhängig ist von der Betriebsweise, vorwiegend von der Ozon- bzw. Aktivkohledosierung und dass beide Verfahren eine gute konventionelle biologische Abwasserreinigung voraussetzen.

4 Fazit:

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie hat sich als Instrument für eine europaweit abgestimmte Gewässerbewirtschaftung bewährt. Mit der WRRL wurde ein flussgebietsbezogener Planungsprozess europaweit eingeführt, der auf nationaler und internationaler Ebene vergleichbare Zielsetzungen und abgestimmte Maßnahmen gebracht hat. Im laufenden review Prozess wird knapp 20 Jahre nach der Verabschiedung der Richtlinie geprüft, ob die Richtlinie „fit for purpose“ ist, um die gewünschten Ziele zu erreichen. Die Evaluierung prüft Relevanz, Wirksamkeit, Effizienz und Kohärenz der Richtlinie. Die wichtigsten Themen bei der Evaluierung betreffen die geforderte Zielerreichung bis zum Jahr 2027 und die Kommunikation von Wirkungen der gesetzten Maßnahmen angesichts der existierenden Methoden der Zustandsbewertung.

Auch die kommunale Abwasserrichtlinie wird derzeit bewertet und Schwerpunkte sind das Zusammenspiel mit der WRRL aber auch die Relevanz von Mischwasserentlastungen oder von Kleinkläranlagen innerhalb geschlossener Siedlungsgebiete. Ein weiterer Diskussionspunkt betrifft die Kosten für Errichtung und Instandhaltung gegenüber dem erreichbaren Nutzen.

Stoffliche und hygienische Belastungen der Gewässer sind dokumentiert und Emissionen aus Siedlungsgebieten sind potentiell relevante Eintragspfade. Zu nennen sind jedenfalls die Abläufe kommunaler Kläranlagen, Mischwasserentlastungen und Niederschlagswassereinleitungen aus Trennkanalisationen und indirekt auch die Nutzung von Klärschlamm in der Landwirtschaft oder im Landschaftsbau. Die Relevanz dieser Eintragspfade ist abhängig von der Einzugsgebietscharakteristik regional sehr unterschiedlich.

Die Planung von Maßnahmen erfordert einen stoffspezifischen und auch die charakteristischen Nutzungen spezifischer Einzugsgebiete berücksichtigenden Ansatz. Eine Verringerung der Gesamtbelastung der Gewässer ist nicht durch einzelne isolierte Maßnahmen zu erreichen, sondern am wirkungsvollsten sind Kombinationen von Maßnahmen, die den gesamten Lebenszyklus von Stoffen berücksichtigen. Maßnahmen zur Verringerung von Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt können entweder beim Produzenten, dem Anwender der Produkte, der Abwasserreinigungsanlage oder der Trinkwasseraufbereitung ansetzen. Maßnahmen an der Quelle sind durch eine hohe Wirksamkeit gekennzeichnet, jedoch nicht immer umsetzbar (z.B. bei bestimmten Humanpharmaka) oder zeigen erst nach langen Zeiträumen Wirkung (Stoffe in Konsumgütern).

Maßnahmen im Bereich der Abwasserreinigung können vor allem dort wirken, wo Vermeidungs- bzw. Verminderungsstrategien nicht ausreichen und entsprechende Technologien sind auch verfügbar.

Das ÖWAV Positionspapier zu anthropogenen Spurenstoffen (ÖWAV, 2013) empfiehlt, in Österreich entsprechendes wissenschaftliches und technisches Know-how zu erarbeiten und eine fundierte Basis zu schaffen, um Innovationen und Maßnahmenpläne für Spurenstoffe entwickeln zu können. Dazu wurde Forschungs- und Entwicklungsbedarf identifiziert. Zu einigen dieser Themen wurden in den vergangenen Jahren Studien umgesetzt. In einem nächsten Schritt sollten die Ergebnisse dieser Studien zusammengefasst und ausgewertet werden und die daraus resultierenden künftigen stofflichen und hygienischen Herausforderungen an die Siedlungswasserwirtschaft ausgearbeitet werden.

5 Literatur

Zitat (Formatvorlage: Literatur)

BGBI. II Nr. 96/2006. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG). www.ris.bka.gv.at.

BMLFUW (2015a): Fisch-Untersuchungsprogramm 2013: GZÜV Untersuchungen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien, Juni 2015. <https://www.bmnt.gv.at/service/publikationen/wasser/Fisch-Untersuchungsprogramm-20130.html>.

BMLFUW (2015b): Emissionsabschätzung für prioritäre Stoffe. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien 2015. https://www.bmnt.gv.at/wasser/wisa/fachinformation/ngp/ngp-2015/hintergrund/allgemeines/emissionsab_prio.html.

BMLFUW (2017a). Nationaler Gewässerbewirtschaftungsplan 2015. Bundesministerium für Land und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien, Juli 2017. https://www.bmnt.gv.at/wasser/wisa/fachinformation/ngp/ngp-2015/text/textdokument_ngp2015.html.

BMLFUW (2017b): Emissionen ausgewählter prioritärer und sonstiger Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien. <https://www.bmnt.gv.at/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/Emissionen-ausgew-hter-priorit-rer-und-sonstiger-Stoffe.html>.

- BMNT (2018): Kommunales Abwasser: Österreichischer Bericht 2018. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. Wien, Juni 2018.
https://www.bmnt.gv.at/wasser/wasser-eu-international/europaeische_wasserpoltik/Lagebericht_2018.html.
- Carvalho, R.N., Marinov, D., Loos, R., Napierska, D., Chirico, N., Lettieri, T. (2016): Monitoring-based Exercise: Second Review of the Priority Substances List under the Water Framework Directive. Joint Research Center JRC. JRC Science for Policy Report. https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf.
- EEA (2018): Chemicals in European Waters: Knowledge developments. European Environment Agency. EEA Report 18/2018. Kopenhagen, Dänemark. doi:10.2800/265080. <https://www.eea.europa.eu/publications/chemicals-in-european-waters>.
- Hohenblum, P. (2019): Standardisierung der Probenahme und Bestimmung von Mikroplastik. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- Kittlaus, S., Gabriel, O., Clara, M., Scheffknecht, C., Zoboli, O., Hochedlinger, G., Saracevic, E., Humer, F., Zessner, M..(2019): Emissionsmodellierung organischer und anorganischer Spurenstoffe in Einzugsgebieten. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- Mallow, O. (2019): Thermogravimetrische Bestimmung von Mikropplastik in Umweltproben. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- Linnemann, V. (2019): Mikroplastik in Kläranlagenabläufen und Mischwasserüberläufen. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- ÖWAV (2013): ÖWAV-Positionspapier: Anthropogene Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt. Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband. Wien 2013.
<https://www.oewav.at/Page.aspx?target=196960&mode=form&app=134598&edit=0¤t=293859&view=205658&predefQuery=-1>.
- Reif, D. (2019): Nachgeschaltete Membranfiltration und Antibiotikaresistenzen. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- Schaar, H. und Kreuzinger, N. (2017): 4. Reinigungsstufe auf Kläranlagen zur weitergehenden Behandlung kommunaler Abwässer. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 69, 340-345. DOI 10.1007/s00506-017-0406-z.

- Sommer, R. (2019): Hygienische Anforderungen für die Einleitung von Kläranlagenabläufen in Badegewässer. In Weitergehende Abwasserreinigung. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement. Wiener Mitteilungen Band 249. Februar 2019, Wien, Österreich.
- UBA (2018): Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Hintergrundpapier, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, April 2018.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/empfehlungen-zur-reduzierung-von-0>.
- WRRL (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt Nr. L 327 vom 22/12/2000 S. 0001 - 0073

Korrespondenz an:

Dr. DI Robert Fenz

Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus
Stubenring 1
1010 Wien

Tel.: +43 1 71100 607162

Mail: robert.fenz@bmnt.gv.at

Dr. DI Manfred Clara

Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5
1090 Wien

Tel.: +43 1 31304 5612

Mail: manfred.clara@umweltbundesamt.at

Bedeutung der Kläranlagenabläufe für die Nährstoffbelastung der Gewässer in Österreich

Matthias Zessner

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, TU Wien, Karlsplatz 13, 1040 Wien

Abstract: Vor allem im Bereich des Phosphors wird es in einer Reihe von Fließgewässern in Österreich umfassende Anstrengungen bedürfen, um die entsprechenden Qualitätsziele als Grundlage für den guten ökologischen Gewässerzustand zu erreichen. Für einige Gewässer ist ein Erreichen dieser Qualitätsziele derzeit auch mit großen Anstrengungen nicht absehbar. Eine weitergehende Phosphorentfernung auf Kläranlagen mit Ablaufwerten $< 0,5$ mgP/l weist die höchste Kosten-Effizienz zur Reduktion der Phosphorbelastungen von Fließgewässern auf. In den meisten Gewässern, in denen es durch Phosphorbelastungen zu einer Verfehlung des guten ökologischen Zustandes in Österreich kommt, ist durch diese Maßnahme jedoch nur noch eine geringfügige Verbesserung zu erwarten, die bei weitem nicht für eine Zielerreichung ausreicht. Die zukünftige Entwicklung in der Landwirtschaft hat das Potential durch Kulturartenwechsel Erfolge von landwirtschaftlichen Maßnahmenprogrammen oder weitergehender Abwasserreinigung zur Minderung von Phosphoremissionen zu konterkarieren und wieder zu steigenden Phosphorbelastungen von Gewässern zu führen. Zur Reduktion des Phosphorexportes aus Österreich über Fließgewässer besteht im Bereich der weitergehenden Abwasserreinigung ein nicht zu vernachlässigendes Reduktionspotential. Diese kann dann relevant werden, wenn aufgrund des Schutzes des Schwarzen Meeres verstärkte Anforderungen an die Länder im Einzugsgebiet der Donau gestellt werden.

Key Words: Flussgebietsmanagement, Gewässerschutz, Kosten-Effektivität, Stoffbilanzmodellierung, weitergehende Nährstoffentfernung

1 Hintergrund und Ziele

Der Österreichische Gewässerbewirtschaftungsplan nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) weist den Nährstoffen Phosphor und Stickstoff bei der Risikoanalyse einer Zielverfehlung für Fließgewässer eine relevante Bedeutung zu. Einer der Belastungsschwerpunkte liegt z.B. in Oberösterreich. Hier werden in knapp 30 % der Fließgewässer die typenspezifischen Richtwerte

(Qualitätsziele) für Nährstoffe überschritten. Dabei spielt der Phosphat-Phosphor gegenüber dem Nitrat-Stickstoff die übergeordnete Rolle. Auch im „Danube River Basin Management Plan“ der ICPDR werden die Nährstoffe in Hinblick auf den Schutz des Schwarzen Meeres als relevantes Problem ausgewiesen. Österreich ist hier gemeinsam mit den anderen Ländern des Donaueinzugsgebietes in der Pflicht eine Eutrophierung im sensiblen westlichen Schelfbereich durch eine Begrenzung von Nährstoffemissionen zu vermeiden. Diese Probleme treten auf, obwohl in den letzten Jahrzehnten in Österreich sehr erfolgreich Abwasserreinigung mit weitgehender Nährstoffentfernung umgesetzt wurde. Auch in der Landwirtschaft bestehen schon über 20 Jahre rechtliche Vorgaben und Förderprogramme für eine umweltschonende Bewirtschaftung. Dadurch konnten die Nährstoffbelastung der Gewässer deutlich reduziert werden.

Diffuse Quellen und Pfade dominieren heute die Nährstoffemissionen. Das Potential für offensichtliche und vergleichsweise leicht umsetzbare Maßnahmen für eine weitergehende Reduktion der Gewässerbelastung ist vielfach ausgeschöpft. Während zur Zeit der Schwerpunkt der Maßnahmenprogramme gemäß WRRL im Bereich der hydromorphologischen Belastungen liegt, wird in den kommenden Planungszyklen der Fokus wieder vermehrt in Richtung Nährstoffe ausgerichtet werden müssen.

Zur Identifikation (kosten-) effektiver Maßnahmen zur Reduktion der stofflichen Gewässerbelastung ist es erforderlich, den Zusammenhang zwischen Aktivitäten in den Herkunftsbereichen von Stoffen wie z.B. Abwasserentsorgung, Landwirtschaft oder Verbrennungsprozessen, und den daraus resultierenden Emissionen und Immissionen (Konzentrationen und Frachten) in den Gewässern quantitativ erfassen zu können. Dies ist vor allem bei diffusen Quellen und Eintragspfaden aufgrund des großen Einflusses von Standortfaktoren wie Landschaftsformen, Geologie, Bodeneigenschaften, Klima und Hydrologie auf Retentions-, Abbau- und Transportprozesse eine äußerst komplexe Aufgabe. Die langjährige Forschungsinitiative STOBIMO, welche in Kooperation zwischen UBA Wien, wpa Beratende Ingenieure und TU-Wien und Fördermitteln des Landes Oberösterreichs und des BMNT durchgeführt wird, hat diesbezüglich für Nährstoffe in den letzten Jahren große wissenschaftliche Fortschritte gebracht, die auch eine große praktische Relevanz aufweisen und in der Verwaltungspraxis ihren Niederschlag gefunden haben.

Folgende Ziele wurden dabei in der Vergangenheit verfolgt:

- Quantifizierung der Emissionsfrachten über unterschiedliche Eintragspfade und der dadurch zu erwartenden Gewässerbelastung (Frachten und Konzentrationen) auf Ebene von Teileinzugsgebieten,

- Pegelabgleich der modellierten Gewässerfrachten mit beobachteten Frachten und Risikoanalyse einer Zielverfehlung für nicht beobachtete Gebiete,
- Darstellung der Wirksamkeit unterschiedlicher Maßnahmen aus dem Bereich der Landwirtschaft und der Abwasserentsorgung auf die Konzentrationen in lokalen Gewässern und den Export über Gewässertransport Richtung Schwarzes Meer als Grundlage für eine Kosten-Effektivitäts-Analyse der betrachteten Maßnahmen,
- Risikoanalyse für eine zukünftige Zielverfehlung von Umweltqualitätszielen in Fließgewässern aufgrund von geplanten Maßnahmen/vorhersehbaren Entwicklungen,
- Ausweisung von Risikoflächen für einen erosiven Phosphoreintrag als Grundlage für eine Maßnahmenverortung in besonders gefährdeten Einzugsgebieten.

Der Fokus in diesem Beitrag liegt auf einer Darstellung der Bedeutung Kläranlagenabläufe im Kontext der Nährstoffbelastungen von Fließgewässern

2 Ergebnisse

2.1 Methodenentwicklung

In einem ersten Schritt wurde das in Deutschland entwickelte Emissionsmodell MONERIS (MOdelling Nutrient Emissions in RIver Systems) für den Einsatz in Österreich weiterentwickelt. Dazu mussten in erster Linie die Ansätze zur Emissionsberechnung für den alpinen Bereich modifiziert und das Modell um eine Komponente zur Berechnung der in Österreich reglementierten Nährstoffparameter Phosphat-Phosphor und Nitrat-Stickstoff erweitert werden. Mit der Anwendung des modifizierten Modells für Österreich auf Ebene von 367 Teileinzugsgebieten konnten die berechneten Frachten und Konzentrationen anhand des bestehenden Gewässermonitorings validiert, die Relevanz unterschiedlicher Eintragspfade für die Nährstoffbelastung von Gewässern ermittelt und in weiterer Folge Szenarienanalysen durchgeführt werden.

Für die Unterstützung der Verwaltungspraxis in Oberösterreich als Vorbereitung auf zukünftige Planungszyklen gemäß WRRL wurden die Forschungsarbeiten weiter vertieft. So konnte für die Arbeiten in Oberösterreich ein verbesserter und detaillierterer Eingangsdatensatz (z.B. Landnutzung, Geologie, Gewässernetz, Gewässermonitoring) aufbereitet und genutzt werden. Zudem wurde MONERIS

zur Bereitstellung eines Prognosetools in einen Modellverbund mit einem flexiblen Inputdatenmodell und dem Phosphortransportmodell PhosFate gestellt.

Aufgabe des flexiblen Inputdatenmodells ist es, basierend auf dem landwirtschaftlichen INVEKOS-Datensatz (integriertes Verwaltungs- und Kontrollsystem) Nährstoffüberschüsse und Bodenabtrag als Eingangsparameter für die MONERIS-Modellierung zu berechnen. Weiters können damit Auswirkungen unterschiedlicher Maßnahmen aus dem Österreichische Programm für umweltgerechte Landwirtschaft (ÖPUL) und weiterer Maßnahmenkombinationen auf die MONERIS-Eingangsparameter abgeschätzt werden. Durch die weitgehend automatisierte Berechnung dieser MONERIS-Eingangsparameter ist auch im Fall längerfristiger Zeitreihen gewährleistet, Gewässerbelastungen und Auswirkungen von Maßnahmen einfach und flexibel abschätzen zu können.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Modellverbundes bestehen zum einen in einer Abbildung einer Entwicklung in der Vergangenheit, deren Plausibilität über real beobachtete Entwicklungen von Gewässerbelastungen überprüft werden und die dann zu einer Ursachenanalyse der entsprechenden Entwicklungen genutzt werden kann (Abbildung 1). Zum anderen können erwartbare zukünftigen Entwicklungen im Sinne einer Prognose dargestellt werden.

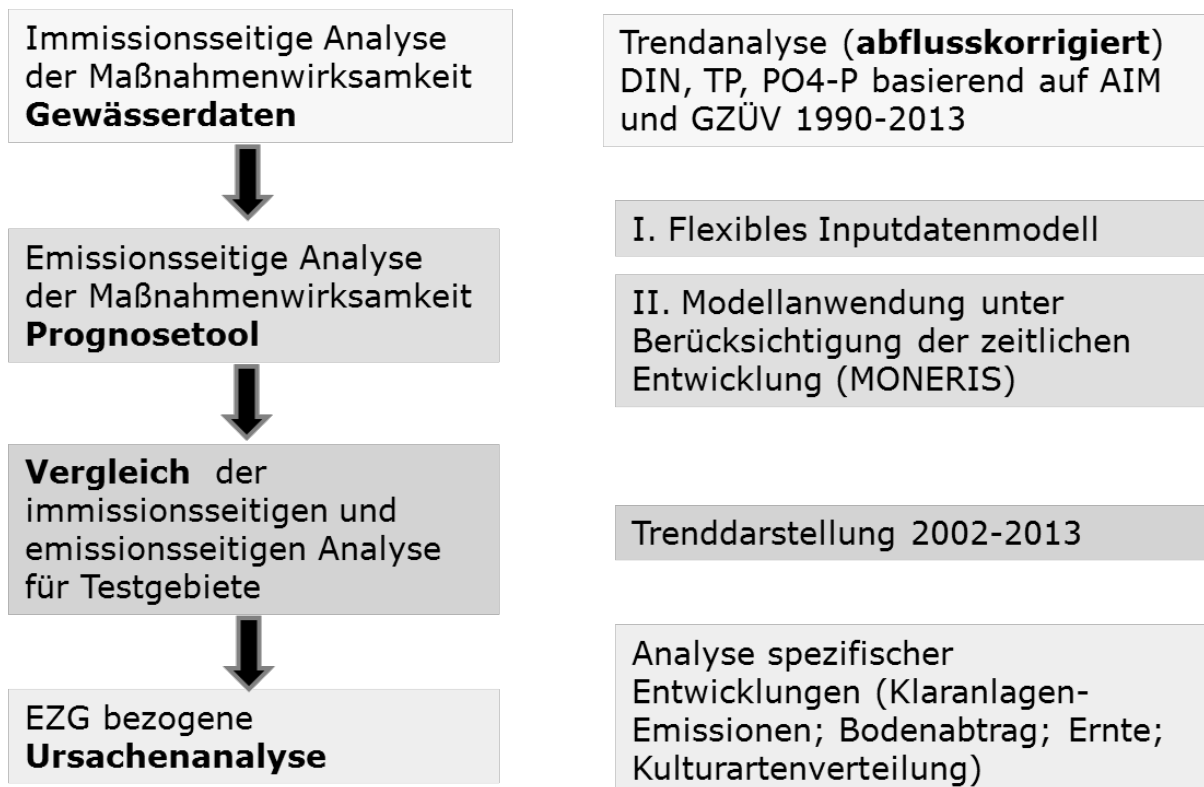


Abbildung 1: Vorgangsweise zur einzugsgebietsbezogenen Ursachenanalyse für Nährstoffbelastungen in Fließgewässern.

2.2 Eintragspfade von Nährstoffen und Maßnahmenwirksamkeiten

Für das österreichische Staatsgebiet beträgt die Gesamt-Stickstofffrachten, die in die Fließgewässer emittiert werden ca. 80.000 tN/a, die Gesamt-Phosphorfrachten ca. 4.300 tP/a. Die Stickstoffemissionen werden zum überwiegenden Teil über Zwischenabfluss und Grundwasser (56 %), kommunale Kläranlagen (20 %) und den Oberflächenabfluss (13 %) eingetragen, die Phosphoremissionen zum überwiegenden Teil über Erosion (mit Unterteilung auf Erosion von landwirtschaftlichen Flächen (18 %) und von natürlich bedeckten Flächen (24 %)) sowie über kommunale Kläranlagen (26 %). Durch die Berücksichtigung von gewässerinternen Retentions- und Denitrifikationsprozesse ergeben sich Stickstoff-Frachten von rund 69.000 Tonnen pro Jahr bzw. Gesamtphosphor-Frachten von rund 3.400 Tonnen pro Jahr, die über die Fließgewässer aus Österreich abtransportiert wurden.

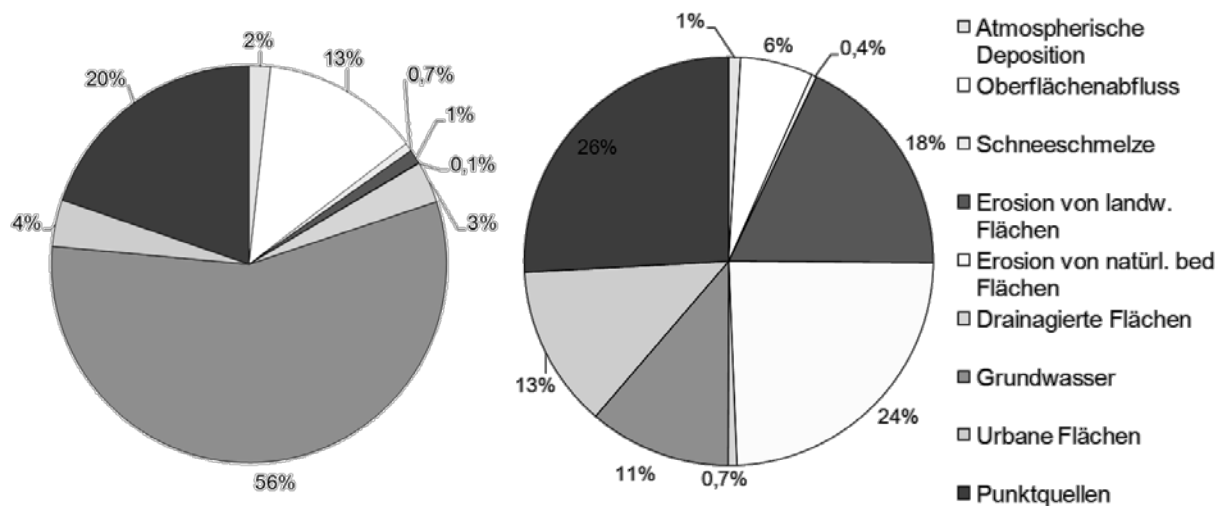


Abbildung 2: Anteilige Bedeutung der Eintragspfade für Stickstoff (links) und Phosphor (rechts) in die österreichischen Fließgewässer.

Bei Betrachtung möglicher Maßnahmenwirksamkeiten zeigte sich, dass beim Stickstoff, sowohl in Hinblick auf die aus Österreich exportierte Fracht als auch auf die lokale Gewässergüte, ein weiteres Verbesserungspotenzial besteht. Jedoch ist die Umsetzung aller angenommenen Emissionsreduktionen mit erheblichem Aufwand, Kosten und Einschränkungen verbunden. Für die Verringerung der aus Österreich exportierten Stickstofffracht müsste bei allen betrachteten Reduktionsmöglichkeiten für Emissionen (Kläranlageneinleitungen, Limitierung der Überschüsse auf der landwirtschaftlichen Fläche und Reduktion der N-Depositionen) angesetzt werden. Der Schlüssel zur Reduktion von Nitrat-Konzentrationen in den lokalen Gewässern (Fließgewässer, aber auch Grundwassers) liegt bei der Reduktion des flächenspezifischen Überschusses auf

landwirtschaftlichen Flächen. Mit einer Erweiterung der Anforderungen an die Stickstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen auf $> 85\%$ könnte der Stickstoffexport aus Österreich über die Fließgewässer in Richtung Schwarzes Meer um etwa 10 - 15 % reduziert werden. Für den lokalen Gewässerzustand hätten diese Maßnahmen keine relevante Bedeutung.

Auch beim Phosphor besteht noch Verbesserungspotential, sowohl in Hinblick auf die aus Österreich exportierten Frachten als auch in Hinblick auf die lokale Gewässergüte. Im Gegensatz zum Stickstoff erscheint eine Umsetzung der betrachteten Maßnahmen mit deutlich geringeren Kosten und Aufwand möglich. Für eine deutliche Reduktion der aus Österreich exportierten P-Frachten müsste bei einer Reduktion der Emissionen über Kläranlagenabläufe und einer Reduktion des Bodenabtrages angesetzt werden, wobei einer weitergehenden Abwasserreinigung die größere Bedeutung zukommt. Über eine flächendeckende Einführung einer P-Elimination auf Kläranlagen auf einen Ablaufgrenzwert von $< 0,5$ mg P/l könnte der Export von Phosphor über die Fließgewässer in Richtung Schwarzes Meer um ca. 15 - 20 % reduziert werden. Der Schlüssel zur Verbesserung des lokalen Gewässerzustandes liegt dagegen bei der Reduktion des Bodenabtrages von landwirtschaftlichen Flächen. Da der Großteil der Kläranlagenemissionen in Österreich in die größeren Fließgewässer ohne wesentliche Nährstoffprobleme erfolgt, kann eine weitergehende Phosphorentfernung bei der Abwasserreinigung nur in einzelnen Fällen eine relevante Verbesserung gegenüber dem aktuellen Zustand bewirken.

Sieht man sich die Situation in Oberösterreich genauer an, so sind es ebenfalls zumeist die Phosphorbelastungen, durch die es zu Überschreitungen der typenspezifischen Qualitätsziele in den Gewässern kommt. Eine weitergehende Phosphorentfernung auf Kläranlagen weist hier die höchste Kosten-Effizienz zur Reduktion der Phosphorbelastungen auf. In den meisten gefährdeten Gewässern ist dadurch jedoch nur noch eine geringfügige Verbesserung der Phosphorkonzentrationen zu erwarten, da dort der Beitrag dieser Emissionen schon derzeit mit im Mittel etwa 15 % gering ist (Abbildung 3).

Knapp 50 % der Phosphoreinträge kommt in den gefährdeten Gewässern Oberösterreichs aus der landwirtschaftlichen Erosion. Mit einer geringeren Kosten-Effizienz, aber einer wesentlich stärkeren Auswirkung, kann daher bei Maßnahmen wie Gewässerrandstreifen oder Einschränkungen des Hackfruchtanbaus auf erosionsgefährdeten Hängen gerechnet werden. Die Kosten-Effektivität dieser Maßnahmen zum Erosionsschutz kann in Hinblick auf den Gewässerschutz dann deutlich erhöht werden, wenn sie gezielt in der Landschaft verortet werden. Gelingt dies, kann über Erosionsschutzmaßnahmen auf etwa 5 % der landwirtschaftlichen Flächen der partikuläre Phosphoreintrag in

die Gewässer um ca. 50 - 70 % verringert werden. In einzelnen Gewässern wird es jedoch auch mit massiven Bemühungen zur Umsetzung unterschiedlicher Maßnahmen mittelfristig nicht möglich sein, eine Überschreitung der Qualitätsziele zu vermeiden.

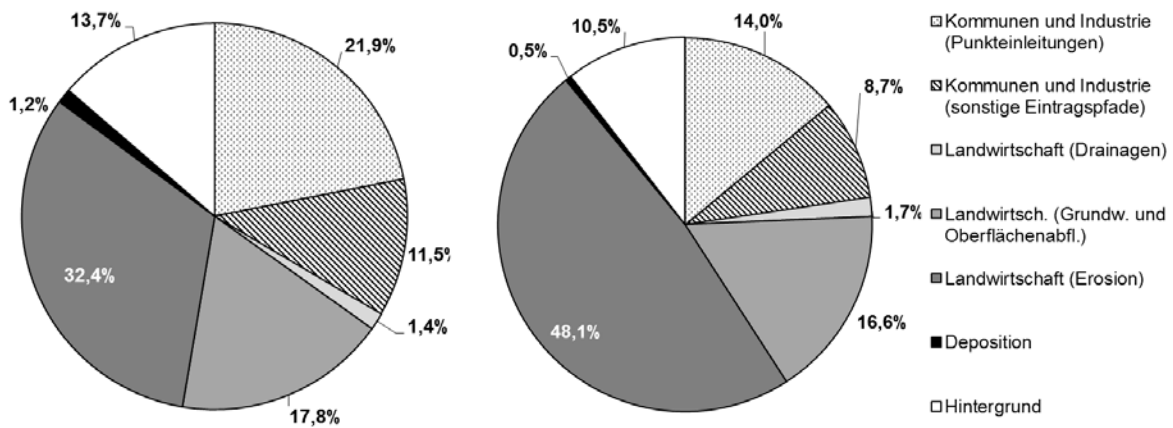


Abbildung 3: Quellen von Gesamt-Phosphoremissionen; links: alle oberösterreichischen Einzugsgebiete; rechts: Einzugsgebiete mit PO₄-P Richtwertüberschreitungen.

2.3 Trends in der Nährstoffbelastung von Gewässern

Im Zeitraum 1991 bis 2001 konnte die Phosphorbelastungen der österreichischen und oberösterreichischen Gewässer durch Implementierung von Phosphorentfernung bei der Abwasserreinigung deutlich werden. Wird der Erfolg der bisherigen ÖPUL-Maßnahmen bei der Minderung von P-Emissionen in die Fließgewässer betrachtet, ist dieser jedoch begrenzt. In einer Reihe von oberösterreichischen Gewässer ist seit 2001 wieder ein Anstieg der Gesamtphosphorkonzentrationen zu beobachten.

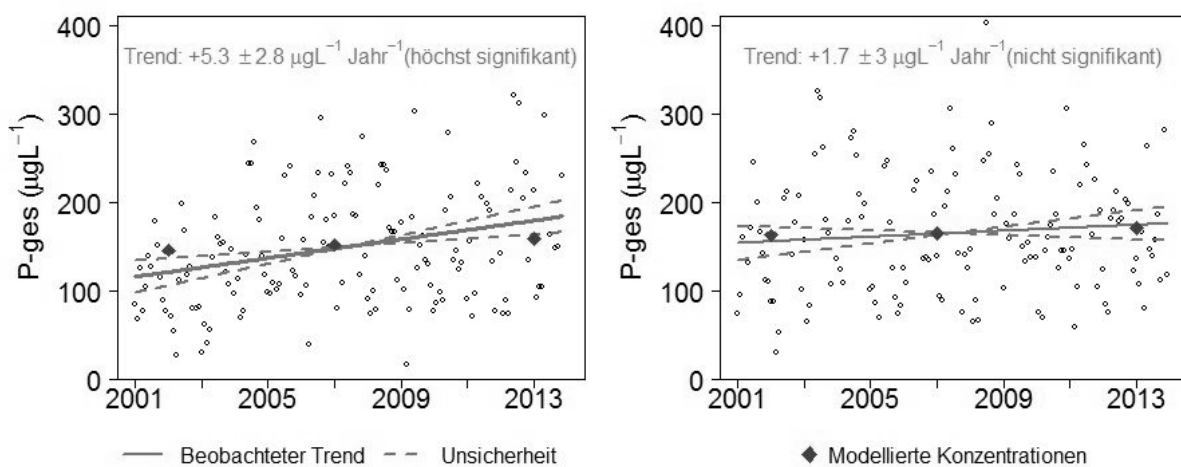


Abbildung 4: Beobachtete und modellierte Gesamt-Phosphortrends in der Pram (links) und der Antiesen (rechts)

Ein Beispiel dafür ist die Pram (Abbildung 4, links). Eine detaillierte Ursachenanalyse zeigt, dass die Emissionen aus der Abwasserreinigung seit 2001 weiter zurückgegangen sind und auch eine Umsetzung von ÖPUL-Maßnahmen die Emissionen in gewissem Umfang mindern konnte. Diese Emissionsreduktion wird jedoch durch eine Emissionszunahme auf Grund einer Zunahme des Anbaues von erosionsanfälligen Kulturen wie Mais und Soja überkompensiert, sodass insgesamt die Gewässerkonzentration stark signifikant steigt. Dieser Anstieg in der Phosphorbelastung kann über die Modellierung annähernd nachvollzogen werden. An der Antiesen ist die Situation prinzipiell ähnlich (Abbildung 4, rechts). Doch hier waren die Reduktionen im Bereich der Abwasserreinigung ausgeprägter als an der Pram, sodass die steigenden Trends aufgehalten werden konnten und eine Trendanalyse der Gewässerkonzentrationen keinen statistisch signifikanten Trend aufweist.

3 Schlussfolgerungen

Für eine wasserwirtschaftliche Planung in Österreich bzw. Oberösterreich lassen sich aus den dargestellten Ergebnissen und Überlegungen folgende Erkenntnisse ableiten:

- Vor allem im Bereich des Phosphors wird es in vielen Gewässern umfassende Anstrengungen bedürfen um die Qualitätsziele zu erreichen. Für einige Gewässer ist ein Einhalten der Qualitätsziele derzeit nicht absehbar.
- Eine weitergehende Phosphorentfernung auf Kläranlagen mit Ablaufwerten $< 0,5 \text{ mgP/l}$ weist die höchste Kosten-Effizienz zur Reduktion der Phosphorbelastungen von Fließgewässern auf. In den meisten Gewässern, in denen es durch Phosphorbelastungen zu einer Verfehlung des guten ökologischen Zustandes in Österreich kommt, ist durch diese Maßnahme jedoch nur noch eine geringfügige Verbesserung zu erwarten, die bei weitem nicht für eine Zielerreichung ausreicht.
- Für den Phosphorexport aus Österreich kann das Reduktionspotential einer weitergehenden Phosphorelimination auf Kläranlagen jedoch dann relevant werden, wenn aufgrund des Schutzes des Schwarzen Meeres verstärkte Anforderungen an die Länder im Einzugsgebiet der Donau gestellt werden.
- Ähnliches gilt auch für eine weitergehende Stickstoffentfernung bei der Abwasserreinigung mit Zielwerten $> 85 \%$.

- Maßnahmen zur weitergehenden Verringerung der Phosphorbelastungen der Gewässer (vor allem in den kleineren Zubringern mit einer Zielverfehlung des guten ökologischen Zustandes) sind vor allem im Bereich des Hackfruchtverzichts auf erosionsgefährdeten Hängen mit Gewässeranbindung und bei Pufferstreifen (z.B. Gewässerrandstreifen) möglich. Fördermaßnahmen wie ÖPUL werden vor allem dann wirksam, wenn bei ihrer Festlegung verstärkt Gebietskulisse und lokale Wirksamkeitspotentiale berücksichtigt werden.
- Eine zukünftige Entwicklung in der Landwirtschaft hat das Potential durch Kulturartenwechsel Erfolge von landwirtschaftlichen Maßnahmenprogrammen oder weitergehender Abwasserreinigung zur Minderung von Phosphoremissionen zu konterkarieren und wieder zu steigenden Phosphorbelastungen von Gewässern zu führen.
- Über den Modellverbund flexibles Inputdatenmodell, MONERIS und PhosFate steht in Österreich ein weitentwickeltes Instrumentarium zur Verfügung, um Fragen der stofflichen Belastung von Gewässern und der Wirksamkeiten von Maßnahmen fundiert behandeln zu können und damit Grundlagen für einen effizienten Gewässerschutz zu schaffen.

4 Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Oliver Gabriel vom Umweltbundesamt Wien sowie Max Kuderna und Christiane Weinberger von wpa beratende ingenieure, denen ich einen wesentlichen Teil der dargestellten Erkenntnisse zu verdanken habe, für die langjährige gute Zusammenarbeit im Bereich der Nährstoffemissionsmodellierung. Ebenfalls bedanken möchte ich mich beim Amt der Oberösterreichischen Landesregierung für die jahrelange Förderung dieser Arbeiten und bei Ulrike Steinmair, Helga Artelsmair und Franz Überwimmer, die diese Arbeiten über viele Jahre inhaltlich begleitet haben.

5 Literatur

5.1 Publikationen in Zeitschriften

- Kovacs A., M. Honti, A. Eder, M. Zessner, A. Clement, G. Blöschl: "Identification of phosphorus emission hotspots in agricultural catchments"; *Science of the Total Environment*, 433 (2012), S. 74 - 88. •
- Kuderna M.: "Wirksamkeit ausgewählter Maßnahmen in der Landwirtschaft zur Reduktion von Nährstoffverlusten"; *Wiener Mitteilungen*, Band 228 (2013), ISBN: 978-3-85234-121-7; S. 179 157- 178
- Schilling C., M. Zessner, A. Kovacs, G. Hochedlinger, G. Windhofer, O. Gabriel, S. Thaler, J. Parajka, S. Natho: "Stickstoff- und Phosphorbelastungen der Fließgewässer Österreichs und Möglichkeiten zu deren Reduktion"; *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 63 (2011), 5-6; S. 105 – 116
- Schilling C., O. Gabriel, M. Zessner, G. Windhofer, A. Kovacs, G. Hochedlinger: "Stoffbilanzmodellierung für Nährstoffe in Österreich"; *Wiener Mitteilungen*, Band 228 (2013), ISBN: 978-3-85234-121-7; S. 73 - 104.
- Schönhart M., H. Trautvetter, J. Parajka, A. Blaschke, G. Hepp, M. Kirchner, H. Mitter, E. Schmid, B. Strenn, M. Zessner: "Modelled impacts of policies and climate change on land use and water quality in Austria"; *Land Use Policy*, 76 (2018), July; S. 500 - 514.
- Zessner M., A. Kovacs, C. Schilling, G. Hochedlinger, O. Gabriel, S. Natho, S. Thaler, G. Windhofer: "Enhancement of the MONERIS Model for application in alpine catchments in Austria"; *International Review of Hydrobiology*, 96 (2011), 5; S. 541 - 560.
- Zessner M., A. Kovacs, C. Schilling, G. Hochedlinger, O. Gabriel, G. Windhofer: "Stand und Trends der Modellierung von Nährstoffen auf Einzugsgebietsebene"; *Wiener Mitteilungen*, Band 226 (2012), ISBN: 978-3-85234-119-4; S. 297 - 344.
- Zessner M., O. Gabriel, M. Kuderna, C. Schilling, A. Kovacs, G. Windhofer: "Wirksamkeit von Maßnahmen zur Reduktion der Nährstoffbelastung von Gewässern auf Ebene von Einzugsgebieten"; *Wiener Mitteilungen*, Band 228 (2013), ISBN: 978-3-85234-121-7; S. 179 - 214
- Zessner M., O. Gabriel, M. Kuderna, C. Weinberger, G. Hepp, A. Kovacs, G. Windhofer: "Effektivität von Maßnahmen zur Reduktion der Phosphorbelastung der oberösterreichischen Fließgewässer"; *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 66 (2014), 1-2; S. 51 - 58.
- Zessner M.: "Wirksamkeit von Maßnahmen zur Reduktion der Nährstoffbelastung von Fließgewässern"; *Boden.Wasser.Schutz.Beratung*, 3 (2014), S. 2 - 5.
- Zessner M., O. Zoboli, G. Hepp, M. Kuderna, C. Weinberger, O. Gabriel: "Shedding Light on Increasing Trends of Phosphorus Concentration in Upper Austrian Rivers"; *Water*, 404 (2016), 8; S. 1 - 16.
- Zessner M., M. Schönhart, J. Parajka, H. Trautvetter, H. Mitter, M. Kirchner, G. Hepp, A. Blaschke, B. Strenn, E. Schmid: "A novel integrated modelling framework to assess the impacts of climate and socio-economic drivers on land use and water quality"; *Science of the Total Environment*, 579 (2017), S. 1137 - 1151.

Zoboli O., A. Viglione, H. Rechberger, M. Zessner: "Impact of reduced anthropogenic emissions and century flood on the phosphorus stock, concentrations and loads in the Upper Danube"; *Science of the Total Environment*, 518-519 (2015), S. 117 - 129.

Zoboli O., K. Schilling, A. Ludwig, N. Kreuzinger, M. Zessner: "Primary productivity and climate change in Austrian lowland rivers"; *Water Science and Technology*, 77 (2018), 2; S. 417 - 425.

5.2 Projektberichte

Amt der Oberösterreichischen Landesregierung (Bearbeitung in Kooperation mit UBA-Wien und wpa beratende ingenieure)

Analyse der Nährstoffströme in Oberösterreichischen Einzugsgebieten nach unterschiedlichen Eintragspfaden für strategische Planungen, Bericht, 2011, 104S.

Analyse der Wirkung von Maßnahmen zur Reduktion von Nährstoffeinträgen in oberösterreichischen Einzugsgebieten nach unterschiedlichen Eintragspfaden für strategische Planungen; Bericht, 2012; 82 S.

Überlegungen zur Wirksamkeit der ÖPUL 2014 Maßnahme "Vorbeugender Oberflächengewässerschutz auf Ackerflächen" zur Verringerung von Phosphoremissionen im Kontext von Einzugsgebieten; Bericht 2014; 30 S.

Konzipierung und Ausrichtung übergeordneter strategischer Maßnahmen zur Reduktion von Nährstoffeinträgen in oberösterreichische Fließgewässer; Bericht 2014; 108 S.

Erstellung und Evaluierung eines Prognosetools zur Quantifizierung von Maßnahmenwirksamkeiten im Bereich der Nährstoffeinträge in Oberösterreichische Oberflächengewässer; Bericht 2016; 132 S.

Zustandserfassung, Nährstoffentwicklung und Quantifizierung der Maßnahmenwirksamkeiten von ÖPUL 2007 in oberösterreichischen Einzugsgebieten; 2017; 102 S.

Prognose der Nährstoffbelastung in oberösterreichischen Gewässern für den Zeitraum 2015 - 2020, Ableitung von Handlungsoptionen sowie Quantifizierung ihrer Wirksamkeit; 2018; 80 S.

Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, BMNT (Bearbeitung in Kooperation mit UBA-Wien)

Stoffbilanzmodellierung für Nährstoffe auf Einzugsgebietsebene als Grundlage für Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme; Bericht 2011; 290 S.

Bayerischen Landesamtes für Umwelt

Nährstoffemissionen aus Gebirgsflächen in Bayern, Bericht; 2011; 37 S.

Korrespondenz an:

Matthias Zessner

Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Karlsplatz 13/226, 1040 Wien

Tel.: 01 58801 22616

Mail: mzessner@iwag.tuwien.ac.at

Stickstoffelimination mit konventionellen Verfahren - Auswertung österreichweit verfügbarer Daten

Stefan Lindtner

Ingenieurbüro kaltesklareswasser

Abstract: Konventionelle Verfahren der Stickstoffentfernung beruhen auf der Kombination von Nitrifikation und Denitrifikation und werden auf fast allen österreichischen kommunalen Kläranlagen angewendet. In diesem Beitrag werden die dazu österreichweit verfügbaren Daten zusammengetragen und ausgewertet. Neben einer Unterscheidung nach Größenklassen, Art der Stabilisierung und Bundesland wird auch der Einfluss der Temperatur und der Kläranlagenbelastung auf die Stickstoffentfernung untersucht.

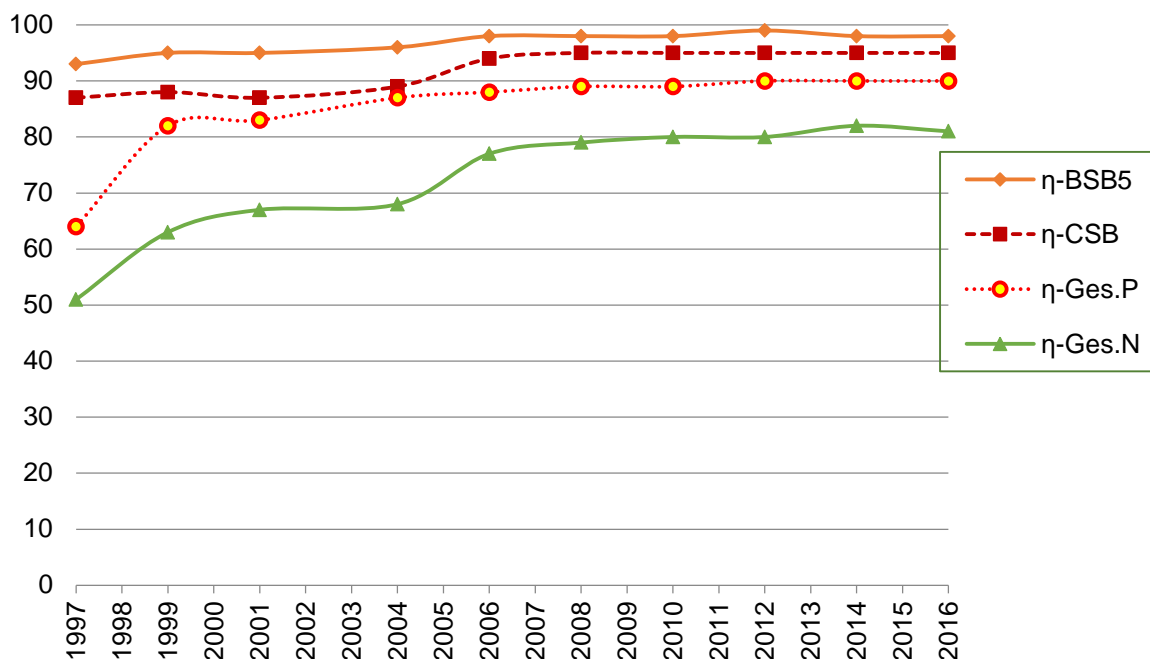
Key Words: Kläranlagendaten, Stickstoffelimination, Ammonium

1 Einleitung

Mit Inkrafttreten der 1. Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser im Jahr 1991 und der damit verbundenen gesetzlichen Forderung Stickstoff aus dem kommunalen Abwasser zu entfernen wurden fast alle österreichischen Kläranlagen mit der Möglichkeit Ammonium zu nitrifizieren und das gebildete Nitrat auch wieder zu denitrifizieren ausgestattet.

Wie Abbildung 1 entnommen werden kann, ging der kontinuierliche Ausbau der österreichischen Kläranlagen auch mit einem Anstieg der Reinigungsleistung und nicht nur der Stickstoffentfernung bis 2008 einher. In den vergangenen 10 Jahren liegt die Stickstoffentfernung mit rund 80 Prozent auf konstant hohem Niveau. Die in Abbildung 1 dargestellten Zeitreihen sind dem Bericht „Kommunales Abwasser Österreichischer Bericht 2018“ des Ministeriums für Nachhaltigkeit und Tourismus entnommen. Neben den in diesem Bericht verfügbaren Daten stehen für diesen Beitrag vor allem auch Daten aus der Arbeit der ÖWAV Kläranlagen-Nachbarschaften (ÖWAV-KAN) zur Verfügung. Verwendet

wurden Daten aus den digitalen Kläranlagenzustandsberichten die inzwischen flächendeckend für Österreich im Kläranlagenportal verfügbar sind.



Quelle: BMNT - Kommunales Abwasser - Österreichischer Bericht 2018

Abbildung 1: Zeitreihe der Reinigungsleistung in Österreich

Darüber hinaus wurden für diesen Beitrag von den Ämtern der Landesregierungen Tirol und Salzburg anonymisierte Jahresmittelwerte, aus denen vor allem auch der Einfluss der Temperatur auf die NH_4N -Ablaufkonzentrationen bzw. die Stickstoffentfernung abgeleitet werden kann, zur Verfügung gestellt. Als langjähriger Betreuer des ÖWAV-Kläranlagenbenchmarking standen dem Autor darüber hinaus auch diese Daten zur Auswertung zur Verfügung.

Die zur Verfügung stehenden Daten wurden vor allem in Bezug auf die Stickstoffentfernung und die Ammoniumablaufkonzentrationen ausgewertet. Untersucht wird der Einfluss den die Kläranlagengröße, die Ablauftemperatur, die mittlere Belastung sowie die Art der Stabilisierung (Kläranlagen mit und ohne Faulung) auf die Stickstoffentfernung und die Ammoniumablaufkonzentrationen haben.

2 Auswertung der verfügbaren Datenquellen

2.1 Auswertung KAN-Daten

Als Datenbasis der Auswertungen in diesem Unterkapitel wurden die Daten des Kläranlagenportals der ÖWAV-KAN des Betriebsjahres 2017 verwendet.

Insgesamt wurden von 843 Kläranlagen Daten zur Verfügung gestellt, wovon in diesem Beitrag die Ammoniumablaufwerte von rund 800 Kläranlagen ausgewertet wurden und von rund 500 Kläranlagen sowohl die Stickstoffwerte im Zulauf als auch im Ablauf abgegeben wurden, sodass eine Auswertung der Stickstoffentfernung möglich war. In Abbildung 2 und Abbildung 3 wurden einerseits die Ammoniumablaufkonzentrationen und andererseits die Stickstoffentfernung je Bundesland und für Österreich statistisch ausgewertet. Die schwarzen Balken zeigen jeweils den gewichteten Mittelwert je Bundesland. Bei der Ammoniumkonzentration bedeutet dies, dass die Summe der Ammoniumfrachten aller Kläranlagen des Bundeslandes durch die gesamte Abwassermenge des Bundeslandes dividiert wurde.

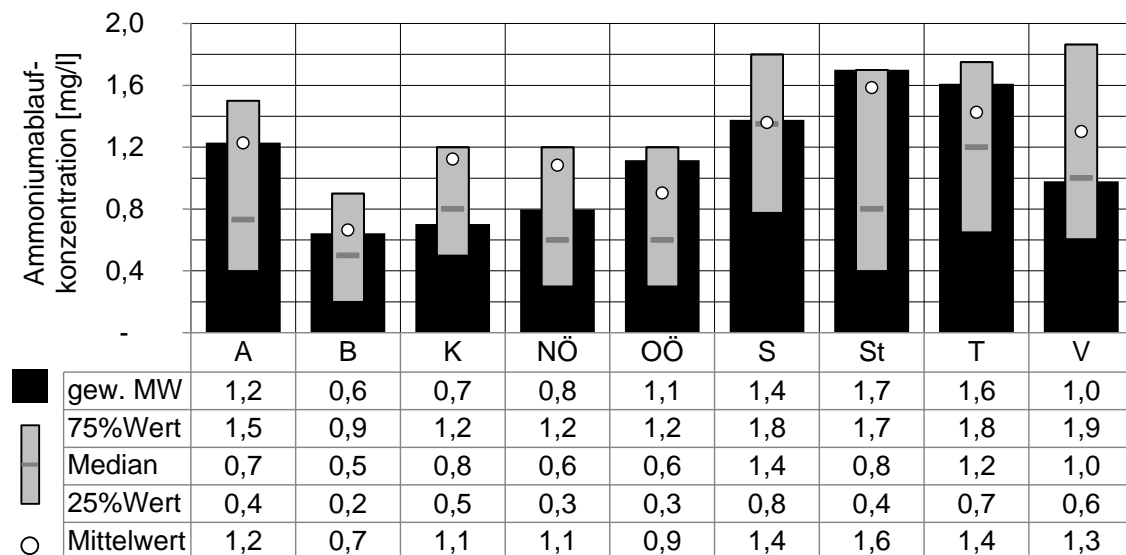


Abbildung 2: NH_4N -Ablaufkonzentration je Bundesland

Interessant ist, dass bei einem Vergleich des gewichteten Mittels mit dem Medianwert aber auch mit dem Mittelwert der Einzelanlagen je nach Bundesland sehr deutliche Unterschiede erkennbar sind. Ausschlaggebend für die Höhe des Unterschieds ist letztlich die Ablaufkonzentration der Kläranlagen mit den höheren Ammoniumfrachten. In Tirol weisen beispielsweise von den 14 größten Kläranlagen (= 25 % der Kläranlagenanzahl) 10 Kläranlagen einen Ammoniumablaufwert von mehr als 1,6 mg/l auf, woraus sich der Unterschied von gewichtetem Mittelwert und Medianwert der Einzelanlagen erklären lässt.

Noch größer ist der Unterschied zwischen Median und gewichtetem Mittelwert in der Steiermark, wo mehr als die Hälfte der Anlagen einen NH_4N -Ablaufwert von weniger als 1 mg/l aufweisen, jedoch der arithmetische Mittelwert aufgrund einiger sehr hoher Einzelwerte von eher kleineren Kläranlagen mit 1,6 mg/l in der Höhe des gewichteten Mittelwertes von 1,7 mg/l liegt.

Die Bundesländerauswertung der Stickstoffentfernung (vergleiche Abbildung 3) zeigt, dass die gewichteten Mittelwerte der Bundesländer um jenen von Gesamtösterreich mit 81 % liegen. Interessant ist hier die statistische Auswertung der Daten des Bundeslandes Salzburg, wo der Median und der arithmetische Mittelwert der Stickstoffentfernungen der Einzelanlagen bei 86 % liegt, die Gesamtstickstoffentfernung des Bundeslandes ($= (\sum \text{Zulauffrachten} - \sum \text{Ablauffrachten}) / \sum \text{Zulauffrachten} * 100$) aufgrund der Dominanz einiger weniger großer Kläranlagen mit geringerer Stickstoffentfernung jedoch sogar noch deutlich unter dem 25-%-Perzentil bei 80 % liegt.

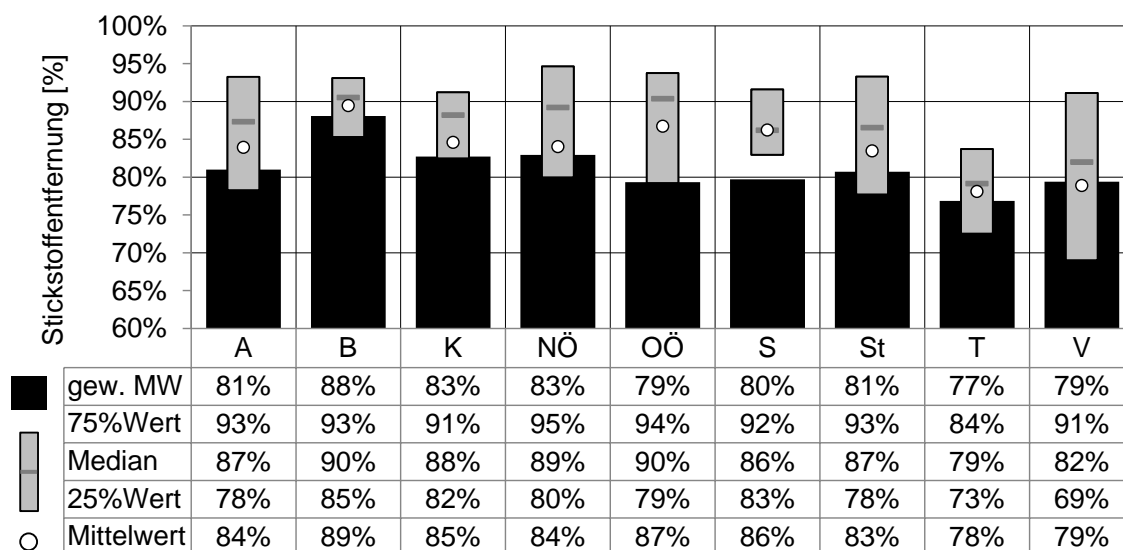


Abbildung 3: Stickstoffentfernung je Bundesland

Für den Vergleich von (Bundes)Ländern ist es daher von Bedeutung, dass einerseits tatsächlich frachtgewichtete Ablaufkonzentrationen bzw. die Gesamtstickstoffentfernung des Bundeslandes berechnet werden.

Zur Beantwortung der sich aus Abbildung 2 und Abbildung 3 aufdrängenden Frage nach den Unterschieden bei den NH_4N -Ablaufkonzentrationen bzw. bei den Stickstoffentfernungsgraden der einzelnen Bundesländer wird im Folgenden in Kläranlagen mit und ohne Faulung untergliedert bzw. nach Größengruppen unterteilt.

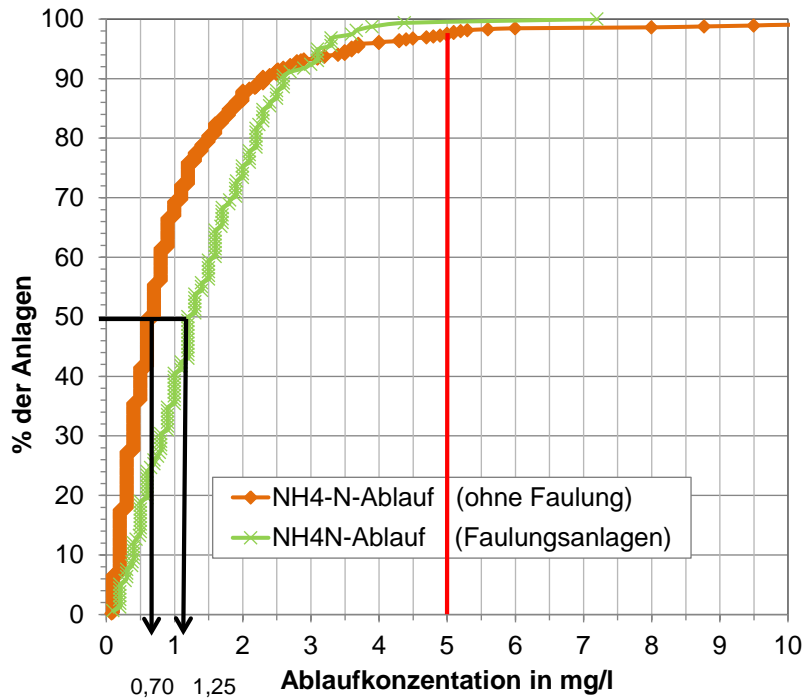


Abbildung 4: Häufigkeitsverteilung der NH₄N-Ablaufkonzentration

Den Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 4 und Abbildung 5 kann entnommen werden, dass es beim Median von Kläranlagen mit Faulung (Median = 1,25 mg/l) und Kläranlagen ohne Faulung (Median = 0,7 mg/l) einen größeren Unterschied gibt als zwischen den vier Größengruppen.

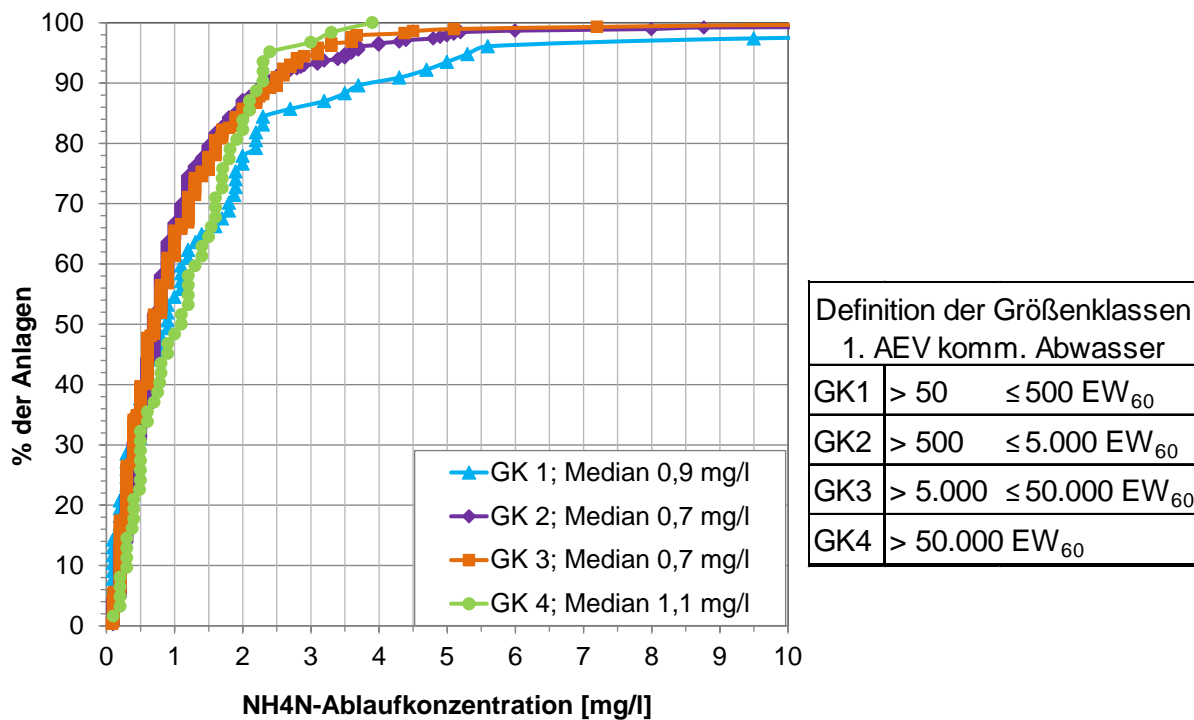


Abbildung 5: Häufigkeitsverteilung der NH₄N-Ablaufkonzentration der Größengruppen

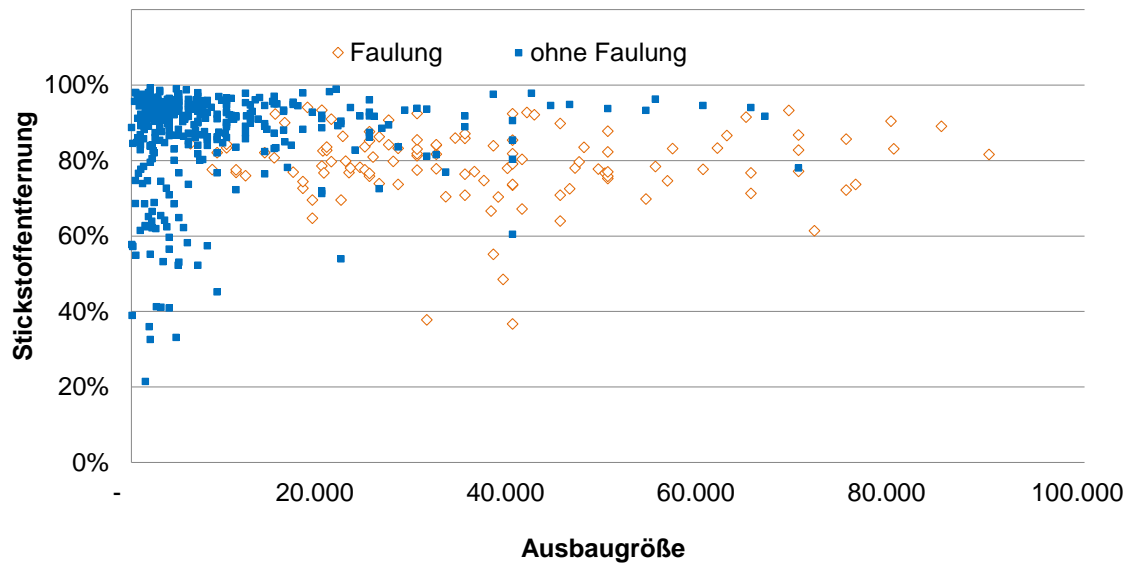


Abbildung 6: Stickstoffentfernung kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung

Zusätzlich zu den Häufigkeitsverteilungen wurden die Stickstoffentfernung und die NH_4N -Ablaufkonzentration der Kläranlagen getrennt nach Kläranlagen mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Ausbaugröße in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellt. Aus der Verteilung der Punkte ohne Füllung (= Kläranlagen mit Faulung) kann bereits abgeleitet werden, dass größeren Kläranlagen zumeist mit einer mesophilen Faulung ausgestattet sind und bei der Stickstoffentfernung tendenziell niedrigere Werte aufweisen als Kläranlagen ohne Faulung.

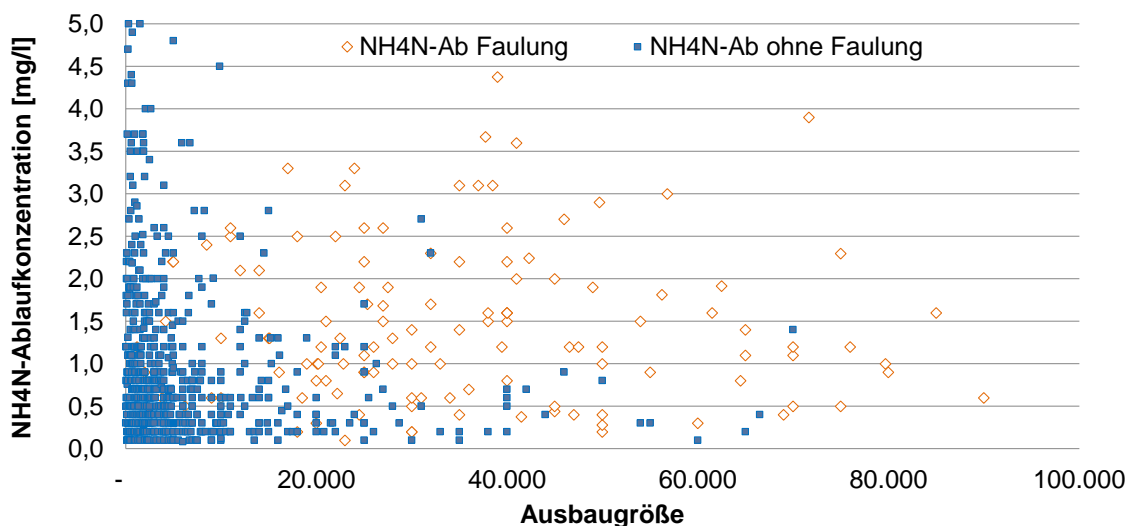


Abbildung 7: NH_4N -Ablaufkonzentration kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung

Obwohl die höchsten Einzelwerte bei den Ammoniumablaufwerten von Kläranlagen ohne Faulung erzielt werden, liegen im Mittel Kläranlagen mit

Faulung bei den Ammoniumablaufkonzentrationen höher als Kläranlagen ohne Faulung. Die Details dazu können der Abbildung 8 gegliedert nach Größengruppen entnommen werden. Kläranlagen ohne Faulung weisen im Median mit zunehmender Größe geringere NH_4N -Ablaufkonzentrationen auf. Kläranlagen mit Faulung weisen über alle Größengruppen höhere NH_4N -Ablaufwerte auf, wobei auch hier eine geringfügige Abnahme der Konzentration mit steigender Gruppengröße gegeben ist. Über alle 808 ausgewerteten Kläranlagen liegt der NH_4N -Ablaufwert der Kläranlagen mit Faulung (158 ARAs) um 0,55 mg/l über jenem der Kläranlagen ohne Faulung (650 ARAs).

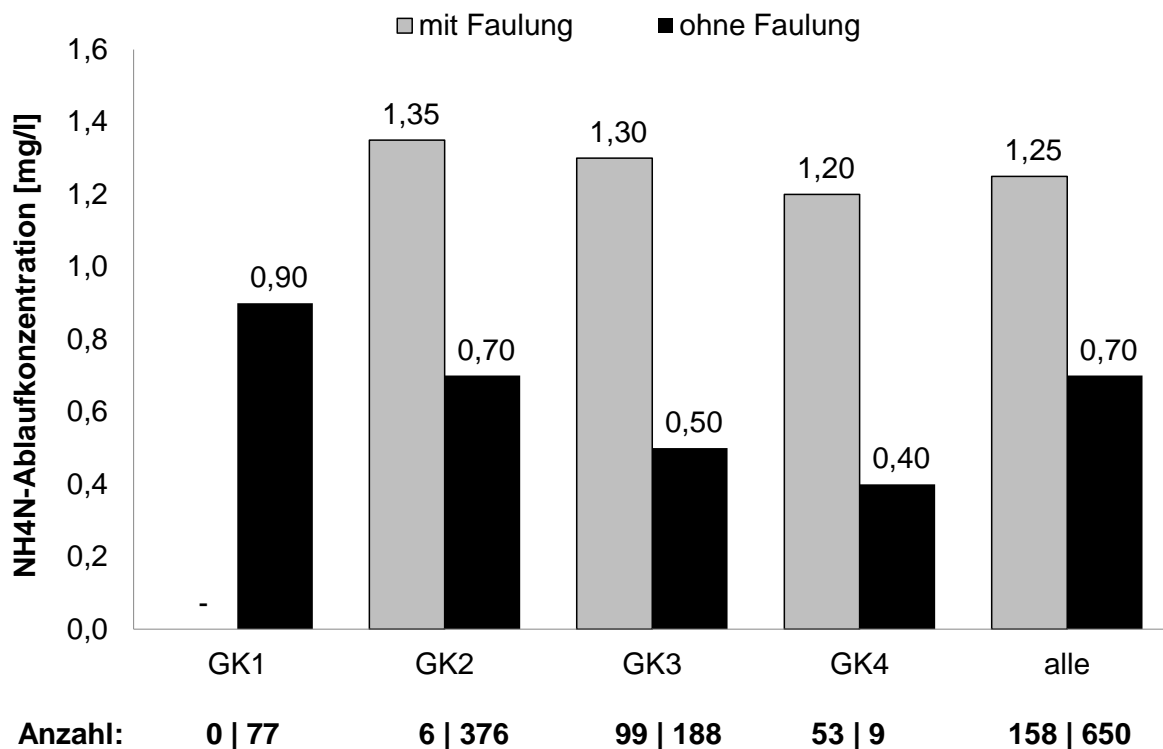


Abbildung 8: NH_4N -Ablaufkonzentration kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung nach Größenklassen

Ein ähnliches Bild in umgekehrter Richtung zeigt sich bei der Stickstoffentfernung: Mit steigender Größenklasse steigt auch die Stickstoffentfernung an, jedoch zeigt sich auch bei der Stickstoffentfernung ein deutlicher Unterschied zwischen Kläranlagen mit und ohne Faulung von rund 10 Prozent.

Der Grund für die höheren NH_4N -Ablaufkonzentrationen bei Faulungsanlagen hat vor allem mit dem geringeren Belebungsbeckenvolumen und damit mit dem geringeren Schlammalter zu tun. Zusätzlich sind größere Kläranlagen – tendenziell Faulungsanlagen – öfter mit NH_4N -Online-Regler ausgestattet, welche nicht immer auf ein mögliches Minimum an Ammonium im Ablauf eingestellt sind.

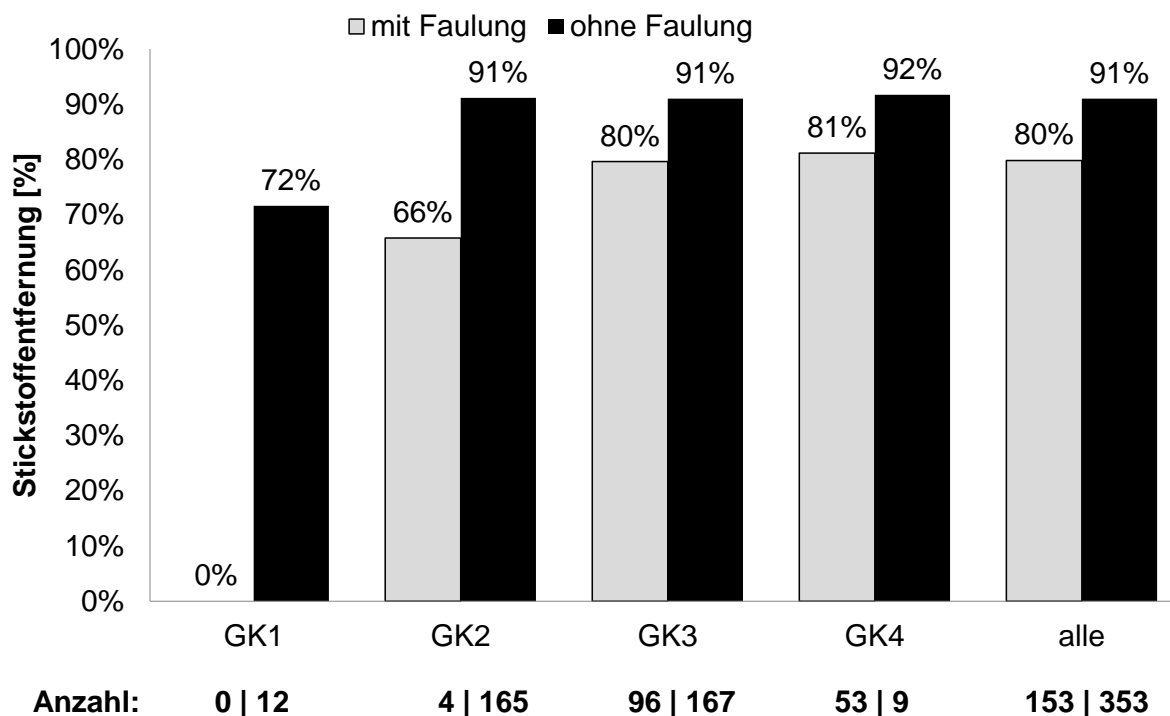


Abbildung 9: Stickstoffentfernung kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung der Größenklassen

Auch die geringere Stickstoffentfernung kann mit dem geringeren Volumen der Belebung von Faulungsanlagen in Vergleich zu Kläranlagen mit aerober Stabilisierung begründet werden. Hinzu kommt, dass Kläranlagen mit Faulung fast immer mit Vorklärbecken ausgestattet sind und aufgrund des abgezogenen Primärschlammes weniger CSB zur Denitrifikation zur Verfügung steht. Sowohl die höheren Ammoniumkonzentrationen als auch die geringere Stickstoffentfernung von Faulungsanlagen muss daher als systemimmanent angesehen werden.

Als weitere Auswertung der Daten des Kläranlagenportals der ÖWAV-KAN wurde untersucht, welchen Einfluss die mittlere Belastung der Kläranlagen auf die Stickstoffentfernung einerseits und die Ammoniumablaufkonzentration andererseits hat (vergleiche Abbildung 10 und Abbildung 11). Die mittlere Belastung einer Kläranlage ist gemäß ÖWAV-Regelblatt 13 das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des Mittelwertes der CSB-Zulauffrachten eines Jahres zur CSB-Bemessungsfracht.

Weder Abbildung 10 noch Abbildung 11 zeigen eine Abhängigkeit der Stickstoffentfernung bzw. der NH_4N -Ablaufkonzentration von der mittleren Belastung. In beiden Abbildungen ist jedoch wieder recht eindeutig zu sehen dass Kläranlagen mit Faulung (Punkte ohne Füllung) einerseits geringere

Stickstoffentfernung im gesamten Bereich der mittleren Belastung aufweisen und andererseits höhere Ammoniumkonzentrationen im Ablauf.

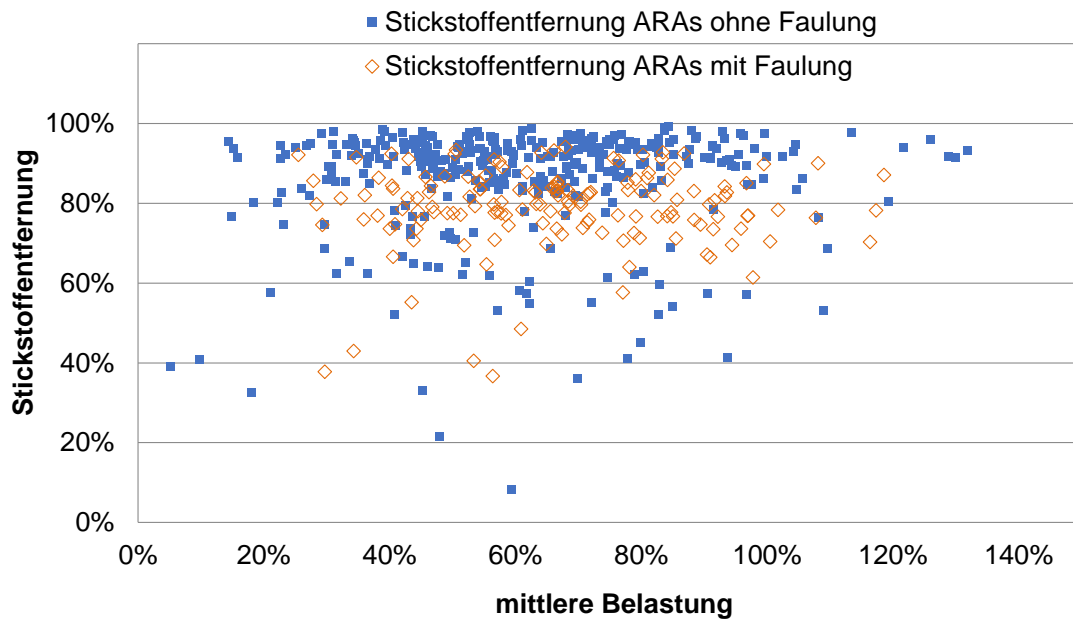


Abbildung 10: Stickstoffentfernung kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Belastung

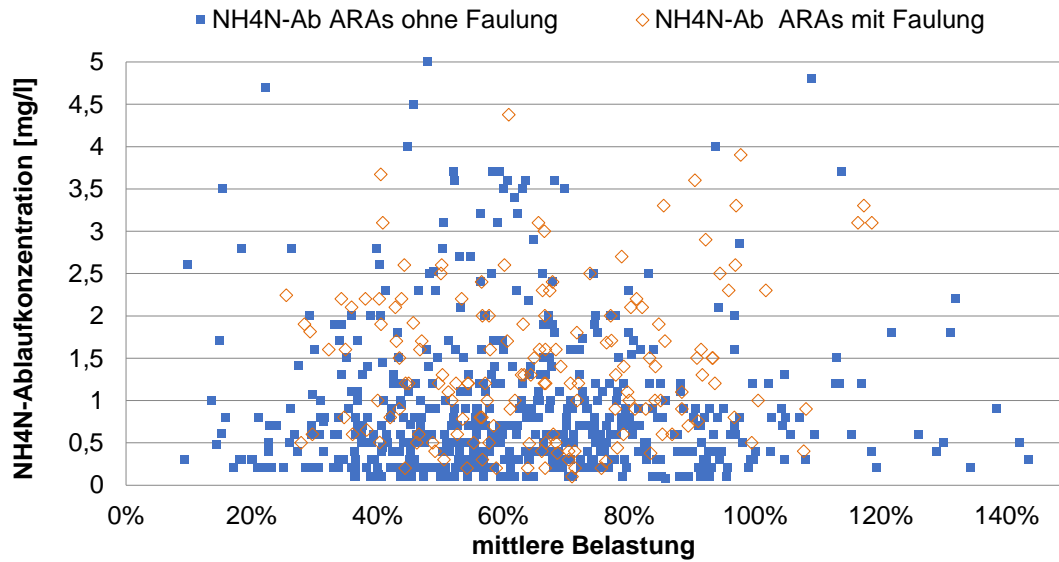


Abbildung 11: NH₄N-Ablaufkonzentration kommunaler österreichischer Kläranlagen mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Belastung

2.2 Auswertung von DIGIPROT Daten aus Salzburg und Tirol

Die zusätzliche Auswertung der DIGIPROT Daten aus Tirol und Salzburg hat im Vergleich zu den Daten des Kläranlagenportals der ÖWAV-KAN die Zusatzinformation, dass bei den NH_4N -Ablaufkonzentrationen bzw. bei der Stickstoffentfernung auch die Temperatur des Ablaufes mitberücksichtigt werden kann. Dies bedeutet, dass je Anlage einmal ein Mittelwert aller Tage gebildet wurde (schwarze Rechtecke) und bei einer zweiten Mittelwertbildung nur jene Tageswerte in die Mittelwertbildung aufgenommen wurden an denen eine Ablauftemperatur von 8°C bzw. 12°C überschritten wurde (grauer Strich). Die Gegenüberstellung der beiden Mittelwerte kann für die NH_4N -Ablaufkonzentrationen Abbildung 12 und für die Stickstoffentfernung Abbildung 13 entnommen werden.

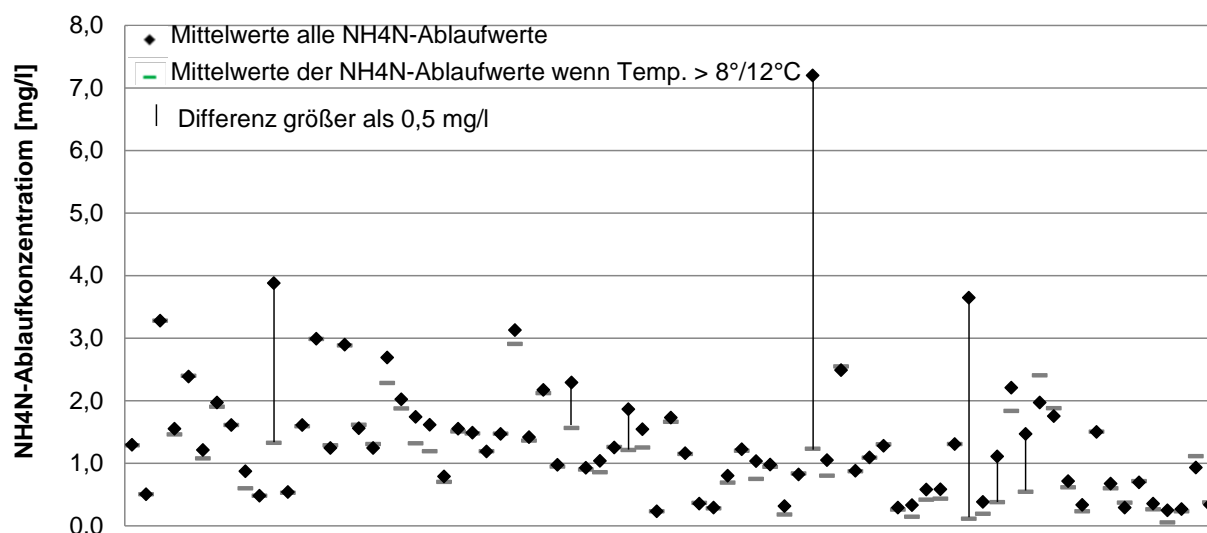


Abbildung 12: NH_4N -Ablaufkonzentration kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Berücksichtigung der Ablauftemperatur

In den beiden Abbildungen wurden die beiden Mittelwerte dann mit einem Strich verbunden, wenn die NH_4N -Ablaufkonzentrationen mit und ohne Berücksichtigung der Temperatur um mehr als $0,5 \text{ mg/l}$ auseinander lagen bzw. wenn sich bei den Stickstoffentfernungen eine Differenz von mehr als 5 Prozent ergab.

Das überraschende Ergebnis war, dass von allen 77 Kläranlagen in Salzburg und Tirol bei denen es sowohl einen Mittelwert für alle NH_4 -Ablaufwerte als auch einen Mittelwert der NH_4 -Ablaufwerte bei Temperaturen über 8°C bzw. 12°C gab, nur bei 7 Kläranlagen diese beiden Mittelwerte um mehr als $0,5 \text{ mg/l}$ differierten. Bei allen anderen 70 Kläranlagen, und das zeigt auch die Abbildung 12 sehr gut war der Einfluss der Temperatur auf die NH_4N -Ablaufkonzentration gering bis irrelevant.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich in Abbildung 13, in der von 63 Mittelwertpaaren nur bei 6 Kläranlagen eine Differenz von mehr als 5 % beim Stickstoffwirkungsgrad mit und ohne Berücksichtigung der Temperatur auftritt.

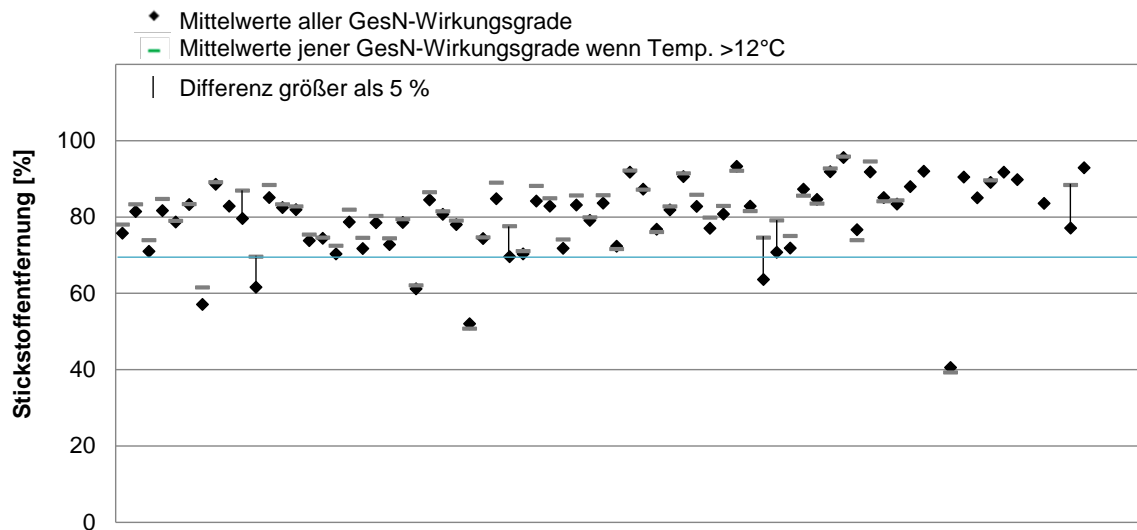


Abbildung 13: Stickstoffentfernung kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Berücksichtigung der Ablauftemperatur

In Abbildung 14 und Abbildung 15 sind die Mittelwerte der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufkonzentrationen und der Stickstoffentfernung von Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Ausbaugröße dargestellt.

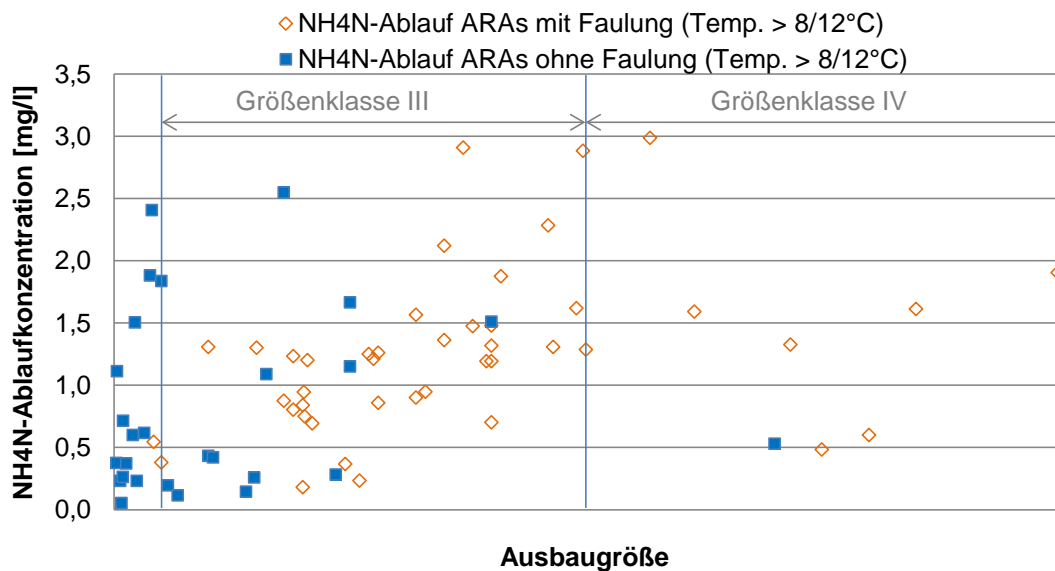


Abbildung 14: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufkonzentration kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Ausbaugröße

Dargestellt wurden die verfügbaren Mittelwerte der Ablaufkonzentrationen bzw. Stickstoffentfernungen von jenen Tagen, an denen die Temperatur von 8°C bzw. 12°C überschritten wurde. Auch diese beiden Diagramme zeigen wieder, wie schon die Auswertung der KAN-Daten, dass mit steigender Ausbaugröße mehr Faulungsanlagen errichtet wurden und dass einerseits die Stickstoffentfernung der Faulungsanlagen geringer ist und andererseits die NH_4N -Ablaufkonzentrationen tendenziell höher sind.

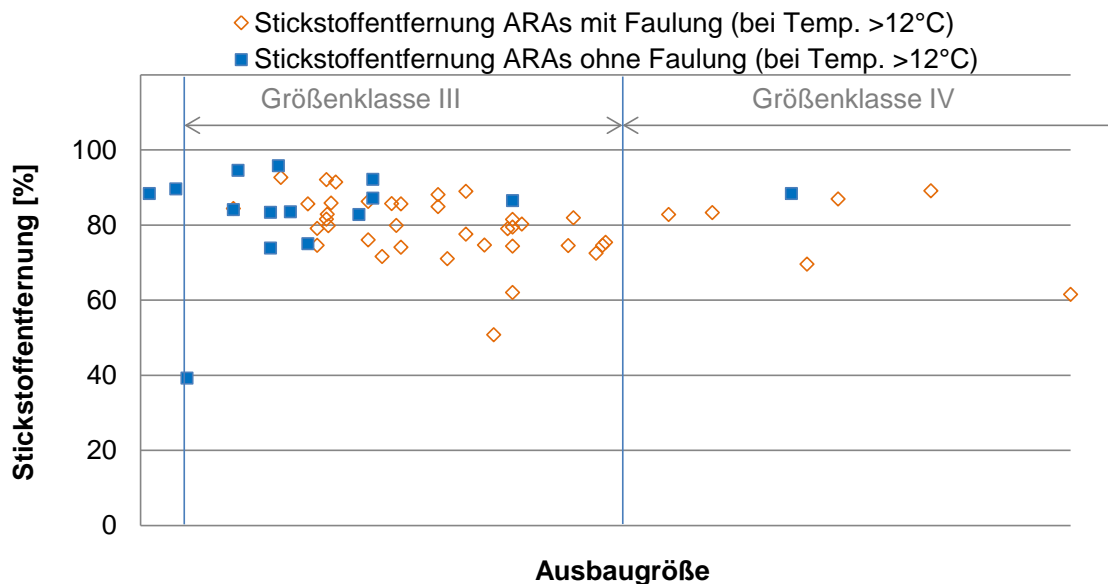


Abbildung 15: Stickstoffentfernung kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Faulung in Abhängigkeit der Ausbaugröße

Eine detaillierte Zusammenstellung der Stickstoffentfernung einerseits und der Ammoniumablaufkonzentrationen andererseits, gegliedert nach Größensklasse und unterschieden in Kläranlagen mit und ohne Faulung, kann den folgenden beiden Abbildungen entnommen werden. Für den Vergleich mit allen österreichischen Kläranlagen in Abbildung 8 und Abbildung 9 wurde hier für die Berechnung die Jahresmittelwerte je Kläranlage alle Ablaufwerte (d.h. ohne Berücksichtigung der Ablauftemperatur) herangezogen und daraus ein Medianwert je Gruppe (mit und ohne Faulung je Größengruppe) gebildet.

Interessant ist, dass auch bei den Kläranlagen in Tirol und Salzburg Kläranlagen ohne Faulung eine um ca. 10 % höhere Stickstoffentfernung aufweisen, wie Kläranlagen mit Faulung. Auch bei der NH_4N -Ablaufkonzentration zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der gesamtösterreichischen Betrachtung, dass Faulungsanlagen um 0,64 mg/l höhere Konzentration aufweisen als Kläranlagen mit aerober Stabilisierung. Im Vergleich zur gesamtösterreichischen Betrachtung fällt auf, dass in Tirol und Salzburg die Anzahl an Kläranlagen mit Faulung überwiegt. Rund 60 Prozent der Kläranlagen wurden mit Faulung gebaut, von

allen österreichischen Kläranlagen sind jedoch nur rund 20 Prozent mit einer Faulung ausgestattet. Die Tatsache, dass es in Tirol und Salzburg vorwiegend große Kläranlagen mit Faulung gibt und die bereits mehrfach beschriebenen verfahrensbedingten Tatsachen, dass bei Kläranlagen mit Faulung höhere NH_4N -Ablaufkonzentrationen und geringere Stickstoffentfernung zu erwarten sind, führt im Bundesländervergleich (siehe Abbildung 2 und Abbildung 3) bei Tirol und Salzburg zu einem vergleichsweise höheren Ammoniumwert. Zusätzlich fällt jedoch auch auf, dass in Tirol und Salzburg bei Faulungsanlagen der Größengruppe 4 (Kläranlagen > 50.000 EW) der Medianwert mit 1,58 mg/l über dem aller österreichischen Faulungsanlagen (1,2 mg/l vergleiche Abbildung 8) dieser Größengruppe liegt. Der Medianwert der Gruppe 4 verringert sich auf 1,46 mg/l, wenn bei der Mittelwertbildung der einzelnen Anlagen nur jene Ablaufkonzentrationen berücksichtigt wurden, an denen die gesetzlich vorgeschriebenen Ablaufwerte eingehalten werden müssen.

In Abbildung 16 wurde auch für alle anderen Gruppen eingezeichnet und beschrieben (weißer Strich in den Balken und weiße Zahl) auf welchen Medianwert man je Gruppe kommt, wenn bei der Mittelwertbildung der NH_4N -Ablaufkonzentration der Einzelanlagen nur jene Tagesablaufwerte berücksichtigt werden an denen die Ablauftemperatur 8°C bzw. 12°C überschritten wurde.

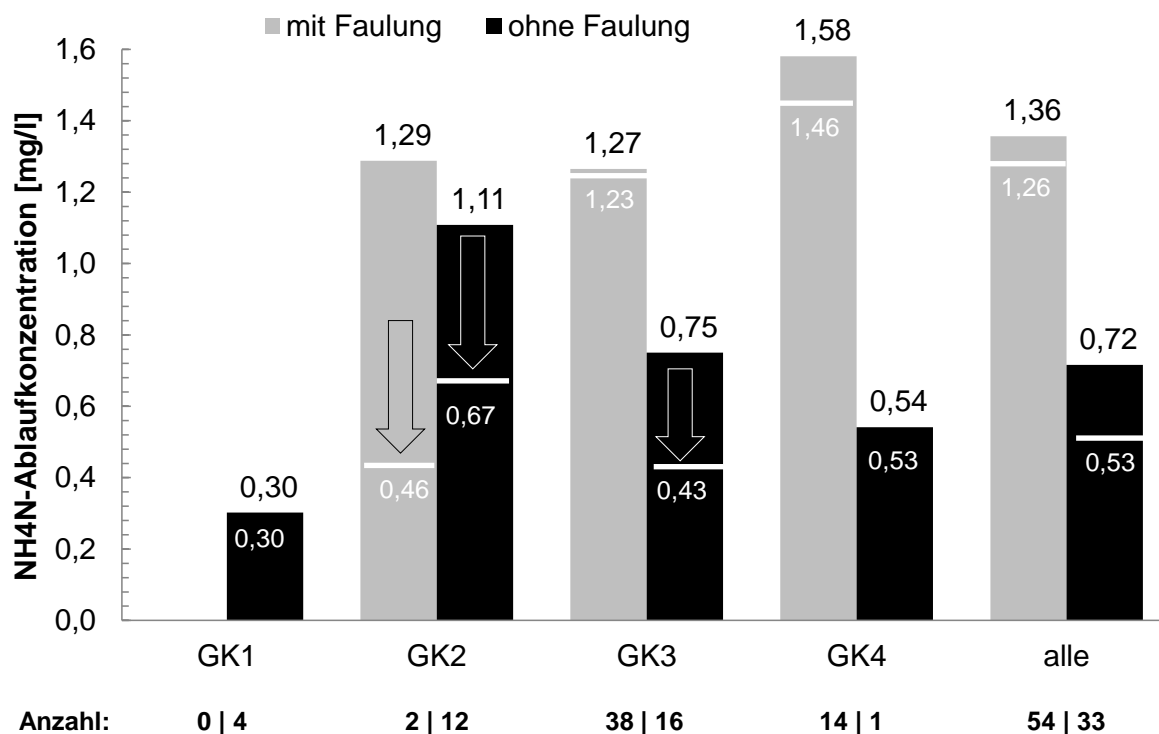


Abbildung 16: NH_4N -Ablaufkonzentration kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Faulung der vier Größenklassen (weiße Zahlen und Linien Medianwerte mit NH_4N -Mittelwerten bei Temp. $>8^\circ\text{C}$ bzw. 12°C)

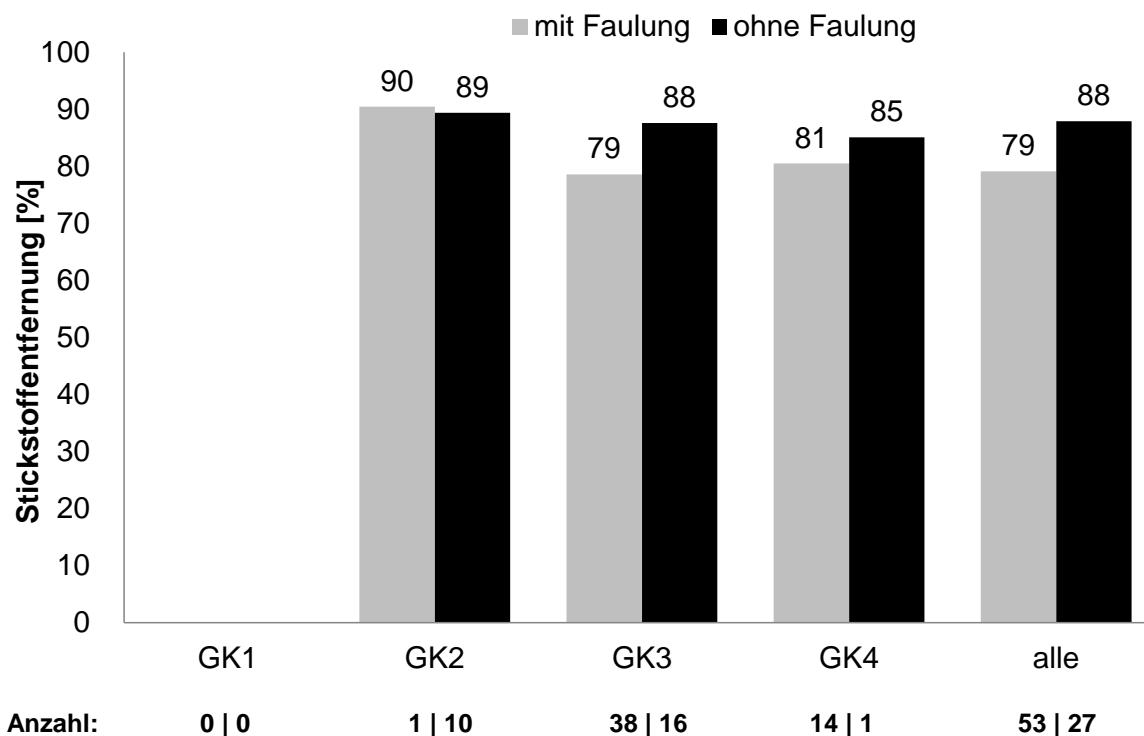


Abbildung 17: Stickstoffentfernung kommunaler Kläranlagen in Tirol und Salzburg mit und ohne Faulung der vier Größenklassen

2.3 Auswertung von Daten des ÖWAV-Kläranlagen-Benchmarking

Abschließend werden noch in zwei Abbildungen die NH_4N -Ablaufkonzentrationen und die Stickstoffentfernung auf Basis von Monatsmittelwerten in Abhängigkeit der Ablauftemperatur (ebenfalls Monatsmittelwerte) dargestellt. Als Datenbasis wurden die Daten von 61 Teilnehmern am ÖWAV-Kläranlagenbenchmarking der vergangenen fünf Jahre herangezogen.

Aus der Abbildung 18 kann zumindest eine Tendenz abgeleitet werden, dass mit sinkenden Ablauftemperaturen die Ammoniumablaufkonzentrationen steigen. Zusätzlich fällt auf, dass auch bei Temperaturen von unter 8°C fast alle NH_4N -Monatsmittelwerte unter 5 mg/l liegen.

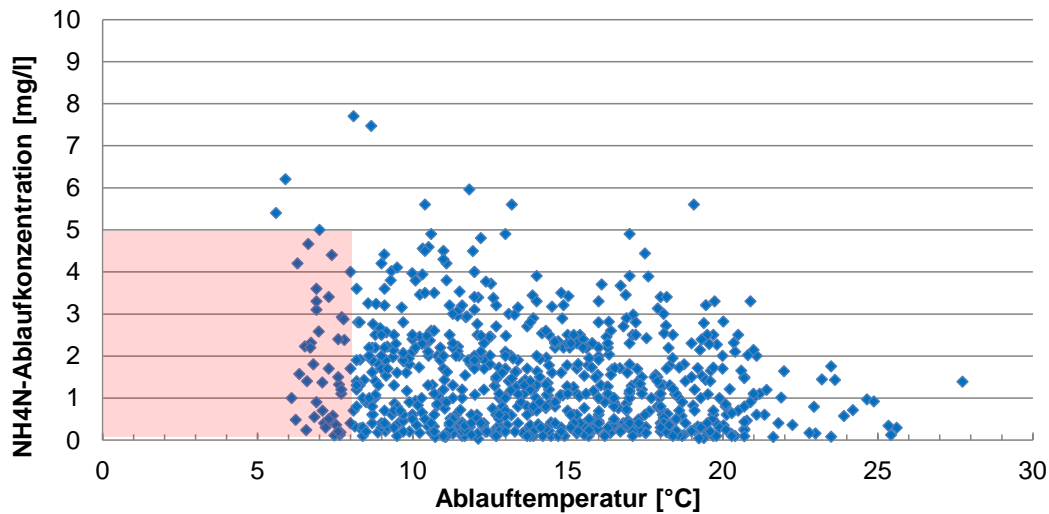


Abbildung 18: Monatsmittelwerte der NH_4N -Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Monatsmittelwerte der Ablauftemperatur von 61 kommunalen Kläranlagen

Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 19 kein Zusammenhang der Monatsmittelwerte der Stickstoffentfernung mit den Monatsmittelwerten der Ablauftemperaturen zu erkennen. Die Stickstoffentfernung von 90 Prozent der Monatsmittelwerte liegt über den gesamten Temperaturbereich zwischen 67 und 96 Prozent verteilt.



Abbildung 19: Monatsmittelwerte der NH_4N -Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Monatsmittelwerte der Ablauftemperatur von 61 kommunalen Kläranlagen

3 Zusammenfassung

Auf fast allen österreichischen kommunalen Kläranlagen werden konventionelle Verfahren der Stickstoffentfernung angewendet. Mithilfe einer Kombination von

Nitrifikation und Denitrifikation, unabhängig davon ob diese zeitlich oder räumlich getrennt oder simultan in einem Becken stattfindet, zählt diese Art der Stickstoffentfernung seit vielen Jahren zum Stand der Technik in der Abwassertechnik. Für das gesamte Bundesgebiet wird damit seit rund 10 Jahren eine Stickstoffentfernung von rund 80 % erreicht. Interessant ist die Differenz zwischen dem Bundesland mit der höchsten Stickstoffentfernung (88 % im Burgenland) und jenem mit der niedrigsten Stickstoffentfernung (77 % in Tirol). Aufgrund der geografischen Lage liegt der Schluss nahe, dass der Einfluss der Temperatur entsprechend zu Tragen kommt, weshalb zusätzlich zu den Daten des Kläranlagenportals der ÖWAV-KAN auch DIGIPROT Daten aus Tirol und Salzburg ausgewertet wurden. Auf Basis der DIGIPROT Daten war es auch möglich den Einfluss der Temperatur auf die NH_4N -Ablaufkonzentration und die Stickstoffentfernung näher zu betrachten. Die Analysen haben gezeigt, dass der Einfluss der Temperatur nur bei einzelnen Kläranlagen wesentlich ist, vor allem bei sehr niedrigen Abwassertemperaturen über längere Zeit. Beim Großteil der Kläranlagen ist der Einfluss auf den Jahresmittelwert mit oder ohne Berücksichtigung der Tagesablaufwerte an denen die Ablauftemperatur 8°C bzw. 12°C unterschritten wurde gering bis irrelevant. Ein eindeutiger Unterschied ergibt sich jedoch bei der Unterscheidung in Kläranlagen mit und ohne Faulung und dies sowohl bei der Stickstoffentfernung als auch bei der NH_4N -Ablaufkonzentration. Kläranlagen mit Faulung weisen rund 10 % geringere Stickstoffentfernung auf als Kläranlagen ohne Faulung und liegen bei den NH_4N -Ablaufkonzentrationen um rund $0,5 \text{ mg/l}$ höher. Da in Tirol rund 60 % der Kläranlagen – und davon vor allem große Kläranlagen - mit Faulung ausgestattet sind, im Burgenland hingegen weniger als 10 %, lassen sich damit auch die Unterschiede bei der Stickstoffentfernung und den NH_4N -Ablaufkonzentration erklären.

Korrespondenz an:

Dr. Stefan Lindtner

Ingenieurbüro kaltesklareswasser
Obere Augartenstrasse 18/7/14

1020 Wien

Tel.: 0664/4640695

Mail: lindtner@k2w.at

Denitrifikation im Filter

Matthias Barjenbruch

FG Siedlungswasserwirtschaft, TU Berlin

Abstract: In Biofiltern finden der biologische Stoffumsatz (C-Verbindungen, Nitrifikation und Denitrifikation) sowie der Feststoffrückhalt in einem Reaktor statt. Sie können als biologische Hauptstufe, zweite biologische Stufe oder zur Rest-Nitrifikation bzw. Denitrifikation verwendet werden. Ihr Einsatz eignet sich insbesondere bei beengten Platzverhältnissen und Erweiterung von Kläranlagen sowie bei besonderen Anforderungen an die Ablaufwerte.

Die hier im Wesentlichen betrachtete nachgeschaltete Denitrifikation hat sich in der Praxis bewährt. Sie kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben und auf- oder abwärts beschickt werden. Die Auslegung erfolgt über die Filtergeschwindigkeit, die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Raumbelastung sowie über die Feststoffraumbelastung. Bei geregelter Zugabe eines externen Substrates i.d.R. Methanol können sehr niedrige Nitratlaufwerte erreicht werden. Betrieblich sind insbesondere die Nitritbildung, die Regelung der Substratzugabe sowie das Spülregime zu beachten.

Key Words: Abwasserfilter, Denitrifikation; externe C-Quelle, Nitrit, Raumbelastung

1 Einleitung

Ursprünglich wurde die Filtrationstechnik für die Trinkwasseraufbereitung entwickelt. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts wurden auch abwärts durchströmte Abwasserfilter in England betrieben. Der erste deutsche Abwasserfilter wurde 1977 in Darmsheim für 10.000 E fertiggestellt. Als Kombination der Filtration und des Biofilmverfahrens wurde die Trockenfiltration der Kläranlage Mannheim im Jahr 1986 zum CSB-Abbau in zweiter Stufe realisiert. Mitte der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurden die ersten Filter zur nachgeschalteten Denitrifikation in Betrieb genommen. Ebenfalls werden Biofilter als Hauptreinigungsstufe bzw. als zweite Reinigungsstufe eingesetzt. In Deutschland erfolgte die Einführung der Biofiltration anfangs sowohl mit Euphorie als auch mit großer Skepsis. Inzwischen sind ca. 40 Biofilter im kommunalen Bereich in Betrieb. Da der Kläranlagenbau aufgrund des erreichten Ausbauniveaus stagniert, werden auch weniger Biofilter realisiert oder außer Betrieb genommen, was vorwiegend die Rest-Nitrifikation betrifft. Auch Umnutzungen zur Spurenstoffelimination wurden ausgeführt.

In diesem Beitrag soll die Biofiltration zur nachgeschalteten Denitrifikation betrachtet werden. Folgende Kriterien lassen deren Einsatz zur Reststickstoffumwandlung sinnvoll erscheinen:

- Erweiterung vorhandener Kläranlagen bei begrenzten Platzverhältnissen
- Erhöhte gesetzliche Anforderungen (z.B. niedrige Ablaufwerte bei tiefen Temperaturen)
- Betrachtung der Immission in z.B. Oberflächengewässerverordnung, besonders empfindliche Gewässer
- Bei bestimmter "kritischer" Gewässernutzung (z.B. zur Trinkwassergewinnung)
- Bei bereits vorhandener oder geplanter Filteranlage bietet sich eine Integration des Systems an

2 Verbreitung von Biofiltern in Deutschland

Grundsätzlich kommen Biofilter zur biologischen Hauptreinigung, als zweite biologische Stufe sowie zur Rest-Nitrifikation bzw. -Denitrifikation zum Einsatz. In Deutschland werden über 200 kommunale Abwasserfilter betrieben. Davon sind ca. 20 % als biologische Filter ausgeführt worden. Mit einer gesamten Anschlussgröße von rd. 10 Mio. E durchläuft somit das Abwasser von etwa 6 % aller an Kläranlagen angeschlossenen Einwohnerwerte in irgendeiner Form eine Biofiltration.

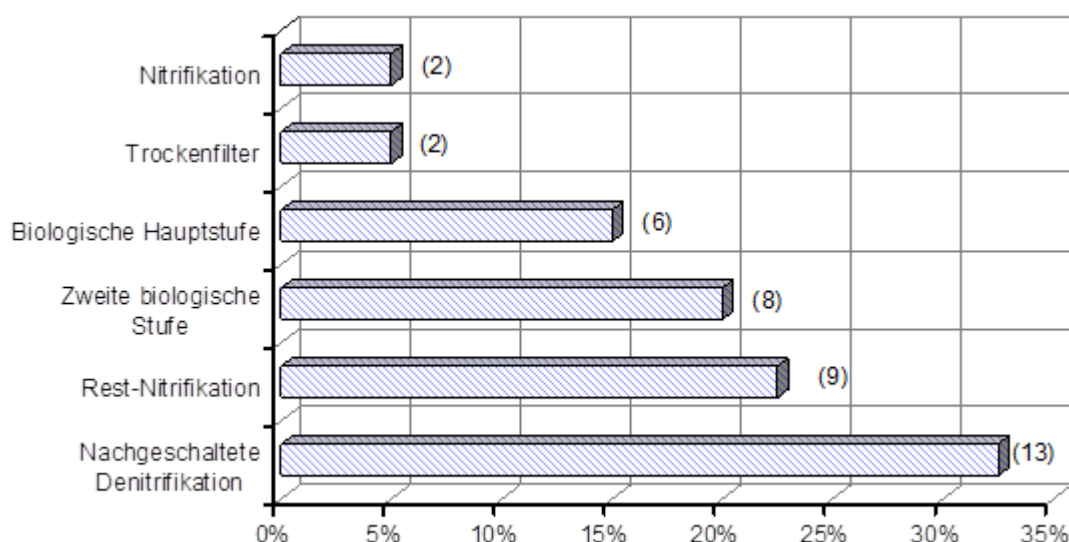


Abbildung 1: Kommunale Biofilter zur Abwasserreinigung in Deutschland nach ihrem Einsatzzweck (insgesamt 40, absolute Anzahl in Klammern; Stand 12/2002); inzwischen sind Trockenfilter und einige Anlagen zur Rest-Nitrifikation nicht mehr im Betrieb

In Abbildung 1 ist die Einsatzhäufigkeit der Biofilter bezüglich der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten ausgewertet. Einige vor allem Anlagen zur Rest-Nitrifikation werden inzwischen nicht mehr betrieben. Mit über 30 % werden die meisten Biofilter zur nachgeschalteten Denitrifikation (ca. 6 Mio. E) eingesetzt, wobei einige Anlagen nur in den Monaten Mai bis Oktober zur Denitrifikation betrieben werden. Die Ausbaugröße von Biofiltern umfasst alle Größenordnungen von Kläranlagen. Sie reicht von mit 750 E (biologische Hauptstufe) bis zur KA Frankfurt - Niederrad mit 1,20 Mio. E (nachgeschaltete Denitrifikation).

3 Verfahren denitrifizierender Biofilter

Biologische Filter sind in DIN EN 1085 (1997) definiert als „Biofilmreaktor mit einem Festbett aus körnigem Material als Füllstoff, in dem Filtration und biologischer Abbau kombiniert erfolgen.“ Sie werden auch „Biofilter“ genannt sowie als biologisch aktivierte oder intensivierte Filter bezeichnet. Dabei soll neben den biologischen Behandlungsprozessen stets auch ein gezielter Suspensarückhalt durch Filtration gewährleistet sein. Allerdings können Suspensa-Ablaufgehalte, wie sie bei der klassischen Flockungsfiltration üblich sind, im Allgemeinen mit Biofiltern allein nicht erreicht werden.

Biofilter sind von der Konstruktion her prinzipiell wie Raumfilter aufgebaut (z.B. Düsenboden, Spültechnik, Filterbehälter, modularer Aufbau etc.). Zusätzlich werden für die Denitrifikation die Zugabe einer leicht abbaubaren C-Quelle mit der erforderlichen Dosiereinrichtung, Regeltechnik und Lagertanks benötigt. Der im Abwasser enthaltene gelöste Sauerstoff ist bei der Kohlenstoffdosierung zu berücksichtigen. Die Restdenitrifikation kann auch auf einen Teilstrom beschränkt werden, der weitgehend denitrifiziert und dann mit dem unbehandelten Teilstrom wieder vermischt wird. Dadurch wird der Substratverbrauch für den gelösten Sauerstoff anteilmäßig verringert (DWA A 2019))

Bei den diskontinuierlich gespülten Systemen sind Pumpen und Gebläse für die Spülung sowie Spülwasserspeicher erforderlich. Biofilter zur Denitrifikation können je nach der Bauart und Betriebsweise nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden:

- Aufstromfilter \Leftrightarrow Abstromfilter
- Dichte des Materials \Leftrightarrow $> 1,0 \text{ g/cm}^3$
- kontinuierlich gespült/betrieben \Leftrightarrow diskontinuierlich gespült

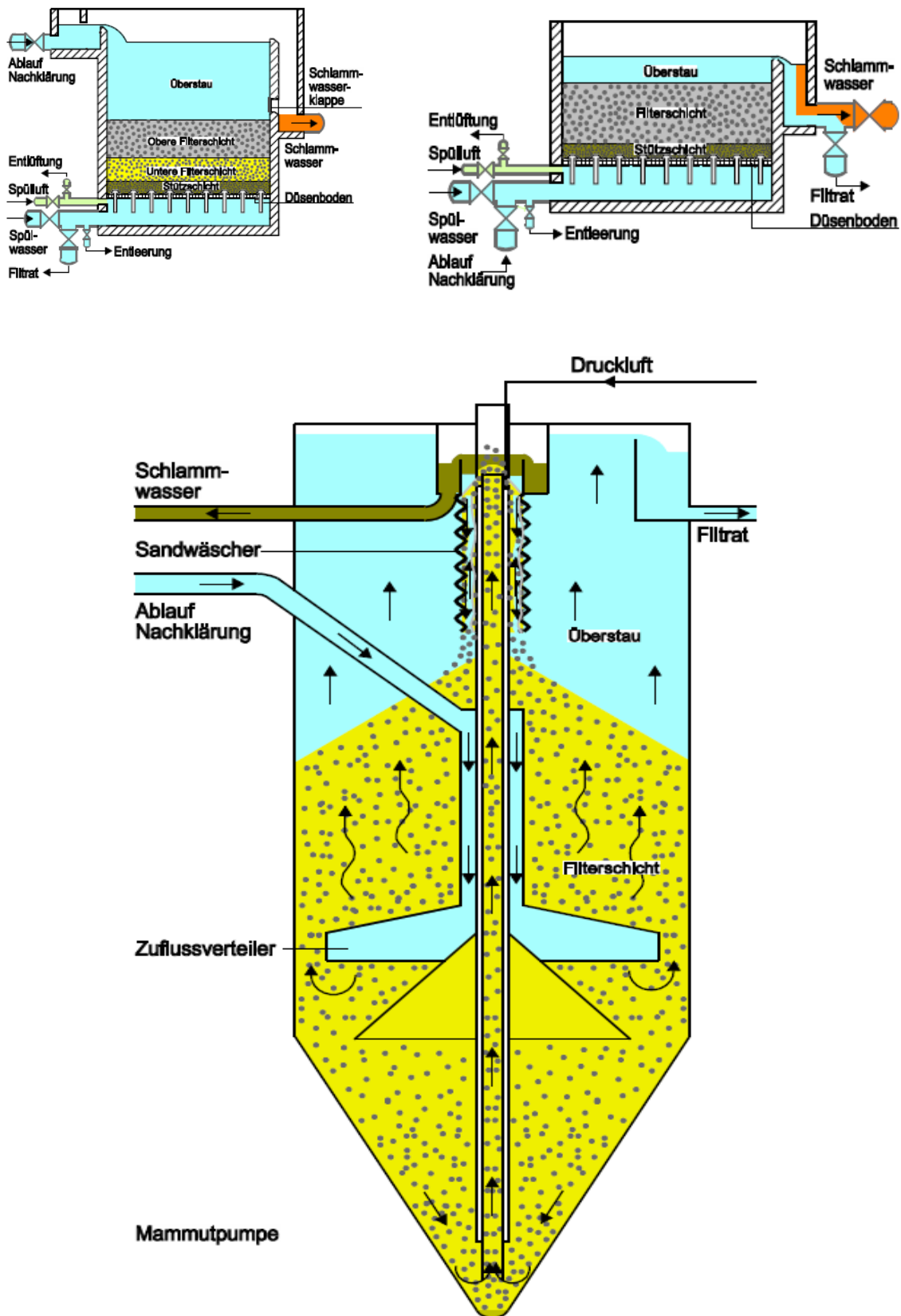


Abbildung 2: Konstruktion von Biofiltern; links oben diskontinuierlich: abwärts durchströmt mit Klappenspülung, recht oben aufwärts durchströmt, unten aufwärts durchströmt, kontinuierlich

Biofilteranlagen sind vorwiegend aus spülungstechnischen Gründen modular aufgebaut. Die meisten der am Markt verfügbaren Biofiltrationssysteme sind firmenspezifische Entwicklungen, die häufig in wesentlichen Teilen patentrechtlich geschützt sind. Ein Überblick der gebräuchlichsten Systeme ist im Arbeitsbericht der ATV-DVWK KA 6.4 (2000) zusammengestellt, wobei zu beachten ist, dass einige Anlagenbauer nicht mehr existieren oder ihre Produkte nur noch eingeschränkt anbieten.

Bei abwärts durchströmten Filtern zur Denitrifikation muss während der Betriebsphasen aufgrund der Akkumulation von Stickstoff ein sogenanntes „Bumping“ durchgeführt werden, um die Gasblasen auszutragen. Häufig reicht ein einfaches Ablassen und wieder Auffüllen des Filterbetts.

Das Filtermaterial sollte hinsichtlich der Korngröße und der Materialoberfläche ein genügendes biologisches Wachstum begünstigen.

In der Praxis hat sich bei abwärts durchströmten Raumfiltern Quarzsand mit einer Korngröße von 2 mm bis 3 mm, in Kombination mit einem konventionellen Spülprogramm, bewährt. Mit diesem Filtermaterial ist darüber hinaus ein ausreichender Austrag des gasförmigen Stickstoffs auch während der Filtrationsphase gewährleistet (*DWA A203 (2019)*).

Bei aufwärts durchströmten Filtern kommt Blähton mit einer Körnung von 4-8 mm zum Einsatz. Kontinuierliche aufwärts durchströmte Filter werden entweder mit Quarzsand oder Basalt mit einer Kornverteilung 1,0 bis 1,6 mm ausgeführt.

4 Auslegungs- und Bemessung von denitrifizierenden Filtern

Wegen der komplexen Vorgänge und Prozessbedingungen in Biofiltern gibt es bisher keine allgemeingültige Bemessungsrichtlinie. Daher werden häufig empirische Auslegungsgrößen, die vor allem auf Erfahrungswerte der Herstellerfirmen beruhen, herangezogen (*Arbeitsbericht der ATV-DVWK AG KA 6.4 (2000)*). Die wichtigsten Kenngrößen zur Bestimmung der Hauptabmessungen der Systeme sind die Raumumsatzleistung und die Filtergeschwindigkeit und AFS Raumbeladung.

Raumumsatzleistung

Für abwärts durchströmte Filter sind im *ATV-DVWK-Arbeitsbericht (2000)* „Biofilter zur Abwassereinigung“ als Bemessungsgröße 0,8 kg bis 1,2 kg NO₃-N/(m³·d) und für aufwärts durchströmte Filter 1,2 kg bis 4,0 kg NO₃-N/(m³·d)

angegeben. Realisierte Biofilter für eine Restdenitrifikation wurden mit 1,68 kg bis 4,50 kg $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ausgelegt (*DWA 2014*).

Bei längeren Perioden unter Substratlimitierung kann es zur deutlichen Verringerung der Umsatzleistung kommen. Hierbei spielt die mittlere langfristige Belastung (über mehrere Wochen) zur Gewährleistung der auszeichnenden Biomasse eine entscheidende Rolle.

Der Einfluss der Abwassertemperatur kann mit der modifizierten Van't Hoff-Arrhenius-Gleichung berücksichtigt werden. Bei der Denitrifikation kann ein Anstieg von 5 % bis 12 % pro °C angesetzt werden, wobei der Einfluss der Temperatur nicht überschätzt werden sollte (*Barjenbruch (1997)*).

Für die Leistung der Restdenitrifikation ist nicht die Filtergeschwindigkeit maßgebend, sondern die Nitrat-Raumbelastung. Aus hydraulischen Gründen muss die erforderliche **Netto-Filterfläche** (ohne Reserven für Spülung oder Bumping etc.) bestimmt werden, die abhängig von der Zulaufcharakteristik und dem Einsatzzweck ist. Sie berechnet sich wie folgt:

$$A = Q/v_F$$

mit: A..... Netto-Filterfläche aller Filtereinheiten[m²]
 Q..... max. Volumenstrom im Zulauf zur Filtration
 einschließlich der Spülabwässer und evtl.
 weiterer interner Ströme[m³/h]
 v_F gewählte Filtergeschwindigkeit[m/h]

Gemäß *DWA A 203 (2019)* ist beim Einsatz der Raumfiltration zur Restnitrifikation oder Denitrifikation die Filtergeschwindigkeit auf ca. 10 m/h zu begrenzen. Bei kontinuierlich betriebenen und biologisch intensivierten Filtern kann bei entsprechend höherem Filterbett eine Filtergeschwindigkeit bis 15 m/h eingestellt werden.

In der Praxis wird die Rest-Denitrifikation mit Filtergeschwindigkeiten zwischen ca. 5 m/h und maximal 25 m/h gefahren.

Feststoffraumbelastung

Neuerdings ist nach *DWA 203 (2019)* neben der Filtergeschwindigkeit die Feststoffraumbelastung eine weitere Bemessungsgröße. Die Feststoffraumbelastung sollte auf 2 kg TS bis 3 kg TS pro m³ Filterbettvolumen (ohne Stüttschicht) und Spülzyklus begrenzt werden. Üblicherweise wird ein Spülzyklus von 1-mal pro Tag angesetzt. Über die gewählte Feststoffraumbelastung kann das erforderliche Filterbettvolumen der diskontinuierlich betriebenen Filter bei angenommener täglich einmaliger Spülung wie folgt berechnet werden:

$$V_{Filter,n-1} = \frac{B_{d,AFS,ZF} + B_{d,AFS,Fällung} + B_{d,AFS,K} - B_{d,AF}}{B_{R,AFS}} \times nSPZ \quad (3)$$

mit

$V_{Filter,n-1}$	Filterbettvolumen unter der Annahme, dass sich eine Filtereinheit in Spülung befindet (m ³)
$B_{d,AFS,ZF}$	Fracht AFS im Zulauf zur Filtration (kg/d)
$B_{d,AF}$	Fracht AFS im Ablauf der Filtration (kg/d)
$B_{d,AFS,Fällung}$	Feststoffe aus Fällmittelzugabe (kg/d) für Fe: 2,5 g TS/g Fe oder für Al: 4,0 g TS/g Al
$B_{d,AFS,K}$	Feststoffe aus der Pulveraktivkohledosierung (kg/d)
$nSPZ$	Zahl der Spülzyklen (1/d)
$B_{R,AFS}$	Feststoffraumbelastung; 2 kg TS bis 3 kg TS pro m ³ Filterbett und Spülzyklus

Bei Filter zur nachgeschalteten Denitrifikation ist ebenfalls die zusätzlich gebildete Biomasse in Ansatz zu bringen

Spülung

Bei diskontinuierlich gespülten Filtern nimmt der Fließwiderstand aufgrund der Schlammproduktion und des Feststoffrückhalts über Laufzeit zu, so dass mit Luft und gereinigtem Abwasser (Kennwerte s. Tabelle 1) nach einem abgestimmten Programm gespült werden muss. Als Auslösekriterien können die Laufzeit, Druckverlust, Trübung im Ablauf oder der Stoffumsatz herangezogen werden. Ein Spülvorgang dauert ca. 20 bis 40 Min.

Tabelle 1: Kennwerte der Spülung von Biofiltern nach *ATV-DVWK AG KA 6.4* (2000)

Luftgeschwindigkeiten	Luftspülung	$q_{A,L} = 60 - 100 \text{ mN}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
	Luft-/Wasserspülung	$q_{A,L} = 40 - 100 \text{ mN}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Wassergeschwindigkeiten	Luft-/Wasserspülung	$v_W = 10 - 20 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
	Wasserspülung	$v_W = 15 - 90 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Spülwasserbedarf	i.d.R. 5 - 15 % der behandelten Abwassermenge, bei hohen Feststoffgehalten bis zu 40 % 5 - 10 m ³ Wasser/m ² Filterfläche und Spülung	

Um Spitzen zu vermeiden, sind Speicher- und Ausgleichsvorrichtungen für die Bereitstellung des Spülwassers bzw. die Aufnahme des bei der Spülung anfallenden Schlammwassers und die vergleichmäßigte Rückgabe in den Abwasserreinigungsprozess vorzuhalten. Weiterhin kann es ratsam sein, Stickstoffspitzen aus dem Kanalnetz oder der Vorklärung abzupuffern.

Ebenfalls muss eine ausreichende Abtrennung der stärker zuwachsenden Biomasse durch die Rückspülung gewährleistet sein.

Filterbetthöhe

Bei diskontinuierlich gespülten abwärts durchströmten Filtern beträgt die Filterbetthöhe ca. 1,5 -2,0 m; aufwärtsdurchströmte Filter weisen eine Betthöhe bis zu 3,5 m auf.

Bei kontinuierlich betriebenen Filtern meist die Betthöhe 1,5 m oder 2 m. Ein Filterbett mit einer Höhe von 2 m bietet eine größere Sicherheit gegen einen Filterdurchbruch und eine längere Verweilzeit.

5 Leistungsfähigkeit

Für den *DWA Arbeitsbericht (2014)* konnte die Denitrifikationsleistung von 16 Biofiltern ermittelt werden (Abbildung 3). Dabei wurden auch biologische Haupt- und zweite biologische Stufen berücksichtigt.

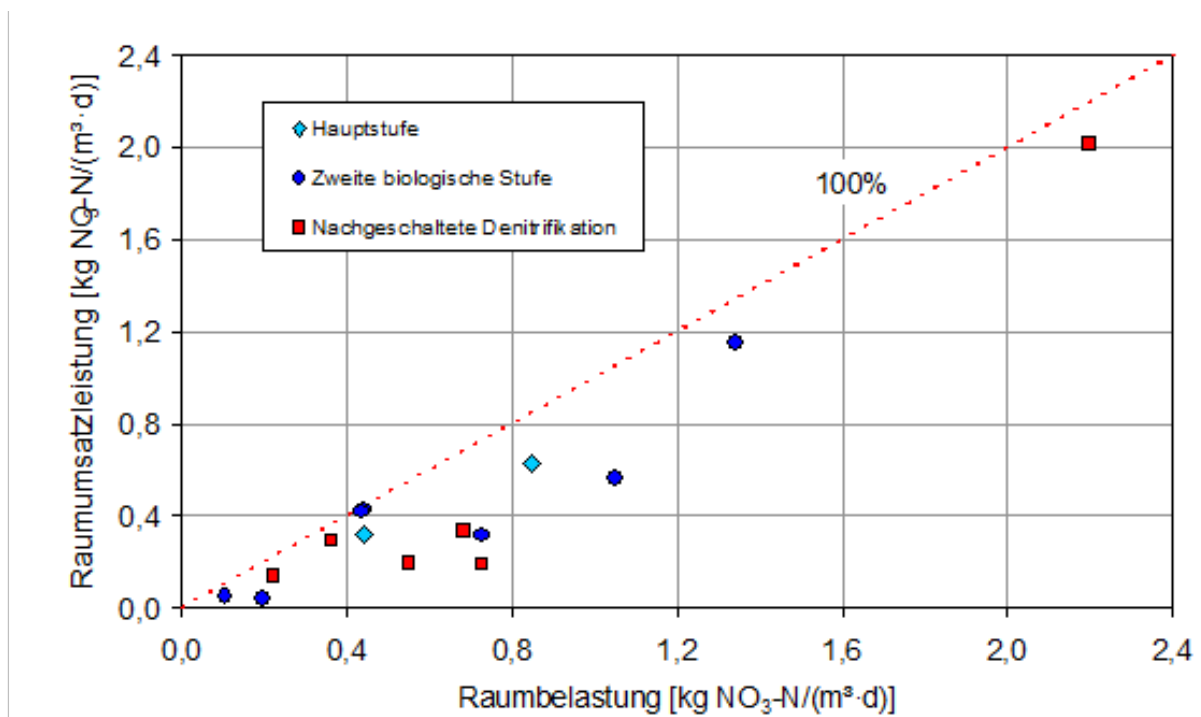


Abbildung 3: Mittlere Nitratumsatzleistung in Abhängigkeit der Nitratraumbelastung (Jahresmittelwerte) (*DWA Arbeitsbericht (2014)*)

Die Nitratumbauleistung einiger Anlagen liegt bei nahezu 100 %, andere zeigen nur einen unvollständigen Umsatz. Die Ursache ist in der Dosierungsart der externen Substrate zu suchen. Bei nahezu 100%-igem Abbau wird so viel Substrat dosiert, dass die gemessene NO₃-N-Zulaufmenge vollkommen abgebaut wird. Bei den Anlagen, die erheblich weniger als 100 % Nitratstickstoff umsetzen, wird nur

so viel Substrat zugegeben, dass ein gewünschter Ablauf-Sollwert erreicht wird. Dieser richtet sich nach dem Überwachungswert von N_{anorg} , der jeweiligen Kläranlage.

Im Vergleich zu den Bemessungsbelastungen liegen die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Belastungen im praktischen Betrieb deutlich niedriger.

Mit nachgeschalteten Denitrifikationsfilter lassen sich im Betriebsmittel in Abhängigkeit der Substratzugabe niedrige $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalte bei ebenfalls geringen CSB-Ablaufwerte erreichen (Tabelle 2) Bei bestimmten Betriebsbedingungen können erhöhte CSB-Ablaufwerte auftreten (z. B. Überdosierung, Stressfaktoren). Übliche Kläranlagen weisen mit einem mittleren Ablauf-CSB von 27 mg/l (*DWA Bundesleistungsvergleich (2017)*) Ablaufwerte in der gleichen Größenordnung auf.

Tabelle 1: Zu- und Ablaufkonzentrationen vom nachgeschalteten Biofiltern in Deutschland

	CSB _{ZU}	CSB _{AB}	NH ₄ -N _{ZU}	NH ₄ -N _{AB}	NO ₃ -N _{ZU}	NO ₃ -N _{AB}	P _{ges,ZU}	P _{ges,AB}	AFS _{ZU}	AFS _{AB}
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Nachgeschaltete Denitrifikation (14)										
	7	8	8	7	9	9	5	6	8	8
Min	22	17	0,1	0,07	0,4	0,4	0,46	0,17	3,6	1
Max	60	50	1	0,5	26,1	14	3,5	0,8	60	10
Mittel	34	29	0,3	0,2	13,1	6,6	1,5	0,5	21,2	4,2

Neue Untersuchungen an einem halbertechnischen, abwärts durchströmen, zweischichtigen Pilofilter (ca. 2.000 E) mit Anthrazit 2 – 4 mm/Qzarsand 0,71 - 1,25 mm erreichten Ablaufkonzentrationen von $\text{AFS} \leq 2 \text{ mg/L}$ und $\text{NO}_3\text{-N} \leq 5 \text{ mg/l}$ (*Geyer et al (2015)*). Ohne Zugabe von Flockungsmittel wurde partikulärer Phosphor und CSB (0,03 g pP/g AFS und 0,8 g CSBp/g AFS) entfernt. Zusätzlich verringerte sich der gelöste Phosphor, da 0,16 mg/L srP (entspricht ca. 0,02 g srP/g $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{äquiv}}$.) für das Biomassewachstum benötigt wurde. In einigen Betriebsphasen kam es allerdings zu einer Erhöhung des CSB_f im Biofilterablauf, was durch eine verbesserte Regelung vermieden werden kann. Es wurden Raumumsatzleistungen von durchschnittlich 0,5-0,9 kg $\text{NO}_x\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ mit maximal 1,7 kg $\text{NO}_x\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ bei Filtergeschwindigkeiten von 6 m/h erreicht. Der Bedarf an Essigsäure zur Denitrifikation betrug 4 - 6 mg CSB_f/mg $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{äquiv}}$ (*Geyer et al (2015)*).

6 Betriebserfahrungen

Externe Kohlenstoffquellen

Für die Sauerstoffzehrung und den Abbau des Nitratstickstoffs wird Kohlenstoff benötigt. Da bei den meisten Anlagen der in Form von CSB vorliegende Kohlenstoff nicht ausreicht, wird auf „künstliche“ Kohlenstoffquellen zurückgegriffen. Diese werden dem Biofilter von außen, also extern zugegeben. Externe Kohlenstoffquellen zur Denitrifikation, auch externe Substrate genannt, verwenden fast alle der befragten Biofiltrationsanlagen (von 23 der 27 Anlagen mit Denitrifikationsfiltern liegen Angaben vor, s. Tabelle 3).

Tabelle 2: Mögliche externe Substrate und erforderliche theoretische Dosiermenge

Substrat	Dichte kg/l	g CSB / g Substrat	g Substrat / gNO ₃ -N ¹⁾
Methanol	0,79	1,5	2,5
Ethanol	0,78	2,1	2,0
Essigsäure	1,06	1,067	3,5
Natriumacetat	1,00	0,78	4,6-7,5
Glucose	1,00	1,07	4,7-8,4

1) unter Berücksichtigung der Biomassenproduktion

Vorwiegend wird technisches Methanol als externe C-Quelle eingesetzt, jedoch findet auch reines Methanol (Konz. 99,9 %) und Ethanol (Konz. 83 %)). Anwendung. Zum Teil erfolgt eine „Methanolerhaltensdosierung“ (ca. 0,03 l/m³ Abwasser). Der mittlere spezifische Methanolverbrauch lag bei ca. 2,6 g Methanol/gN_{den.} und somit nur geringfügig über dem theoretischen Bedarf. Es wurden ebenfalls Versuche mit Alternativsubstraten (z.B. Glycerin) durchgeführt, die jedoch entweder den Ablauf-CSB erhöhten oder zu anderen Betriebsproblemen führten.

Die Kosten für Methanol bewegen sich zwischen 150...330 €/t (netto). Die Preisbildung erfolgt nach Marktlage und Verhandlungsgeschick. Es ergab sich keine direkte Abhängigkeit zur Liefermenge und Transportentfernung. Der Betriebskostenanteil der C-Quelle variiert zwischen 7 % - 45 %.

Regelung der Substratzugabe

Die Kohlenstoffdosierung sollte so erfolgen, dass im Ablauf der Filteranlage keine CSB-Erhöhung auftritt. Dabei ist zusätzlich der „verschleppte“ Sauerstoff im Zulauf zu berücksichtigen. Grundsätzlich kann die Substratdosierung mittels

zwei Methoden erfolgen, bei denen jeweils der Nitratwert und O₂-Gehalt On-Line gemessen wird muss:

- Steuerung über die NO₃-N-Zulaufkraft
- Regelung über die NO₃-N-Zulaufkraft und einen Nitratlaufwert-Sollwert

Beide Möglichkeiten werden in Praxis in etwa gleicher Häufigkeit angewandt. Bei einigen Anlagen wird zusätzlich die Sauerstoffkonzentration im Zulauf der Filter in die Regelung einbezogen.

Der Vorteil bei der Regelung über den Ablauf-Sollwert ist der insgesamt geringere Bedarf von externem Substrat und die verbundene Kostenersparnis. Die Überwachungswerte für N_{anorg} werden somit eingehalten, die Gewässer werden allerdings mit einer höheren Stickstofflast beaufschlagt. Bei Steuerung über die NO₃-N-Zulaufkraft wird eine weit höhere prozentuale Abbaurate und damit niedrigerer Ablaufgehalt erreicht. Um eine Überdosierung zu vermeiden, wird immer ein Restnitratgehalt von 3 - 4 mg NO₃-N/l angestrebt.

Um den Einfluss des Sauerstoffs im Zulauf zum Denitrifikationsfilter gering zu halten, werden unterschiedliche Strategien eingesetzt. Bei nachgeschalteten Systemen werden bei einem Großteil der Anlagen nur einzelne Filterstraßen zur Denitrifikation genutzt, in dem eine höhere Nitratumsatzleistung gefahren wird, aber nur ein Teil der O₂-Fracht umgesetzt werden muss (*Barjenbruch, Stählke, (2001)*).

Nitrit

Unter gewissen Randbedingungen kann es zum Auftreten von Nitrit kommen. Dieses kann zum einen schon durch vorgeschaltete biologische Stufen verursacht werden (zeitweise unvollständige Nitrifikation), aber vor allem kann es zur unvollständigen Denitrifikation durch z. B. ungünstige Milieu oder Reaktorbedingungen kommen. Eine ergänzende Umfrage zeigt, dass dieses Phänomen zwar nur bei wenigen Anlagen dauerhaft mit Werten von im Mittel 2,0 mg NO₂-N /l auftritt, dass aber ein größerer Teil der Betreiber von Biofilteranlagen doch zumindest auch zeitweise mit diesem Problem konfrontiert wird (*DWA Arbeitsbericht (2014)*).

Einer Akkumulation von Nitrit im Filter kann durch eine Reihe betrieblicher Maßnahmen wie intensivierter Spülung des Filterbetts, gezielt höherer Filtergeschwindigkeit durch Außerbetriebnahme von Filterzellen bei hydraulischer Teillast sowie mehrwöchiger Pause der Methanoldosierung wirksam begegnet werden (*Böhm 2002*)

Energieverbrauch

Der Energieverbrauch von im Wesentlichen durch die Zulaufpumpen (Höhenverluste ca. 1 und 2 m) und zum kleineren Teil durch die Spülaggregate bestimmt. Bei der nachgeschalteten Denitrifikation im Filter lag der Mittelwert laut einer Umfrage von 2002 bei 0,04 kWh/m³.

Sonstige Betriebserfahrungen

Es müssen unterschieden zwischen technisch bedingten Störungen, die durch den Ausfall von konventioneller Technik verursacht werden und biofilterspezifische Störungen.

Die technischen Störungen treten vor allem im Bereich der MSR-Technik (35 % der Störungstage), Pumpen (28 % der Störungstage) und der Armaturen (21 %) auf (*Barjenbruch, Stählke, 2001*). Bei den Pumpen fehlte häufig die optimale Abstimmung auf den tatsächlich anfallenden Volumenstrom. Die Hauptstörquelle lag im Bereich der MSR-Technik beim Betrieb der Online-Messgeräte vor allem wegen des hohen Wartungsaufwandes.

Als biofilterspezifische Betriebsstörungen wurden folgende Probleme des Betriebsablaufes genannt: Ablagerungen und Verstopfungen (vorwiegend im Filterboden-Düsenbereich, Ungeziefer/Algen, Filtermaterialverlust, hydraulische Belastung, Schleim sowie Schneckenbefall. Beispiele

7 Zusammenfassung und Perspektiven

Die aktuellen Betriebsergebnisse nachgeschalteter Biofilter zur Denitrifikation zeigen, dass sie sich für diesen Anwendungszweck bei der kommunalen Abwasserbehandlung in Deutschland grundsätzlich bewährt haben. Durch den rückgängigen Kläranlagenbau in Deutschland werden allerdings derzeit immer weniger Anlagen realisiert. Klassische Flockungsfilter können zur nachgeschalteten Denitrifikation umgerüstet werden, um z.B. Anforderung gemäß der Immission einzuhalten. Insbesondere unter kritischen Randbedingungen (Platz, Baugrund etc.) wird die Biofiltration sicherlich auch zukünftig im kommunalen Bereich als Alternative und Ergänzung zum Belebungsverfahren eingesetzt werden. Dies ist jedoch in jedem Einzelfall sorgfältig zu untersuchen und nachzuweisen. Die beim Aufkommen der Biofiltration in Deutschland vor einigen Jahren auch in Fachkreisen festzustellenden, teilweise euphorischen Erwartungen an diese Verfahrenstechnik scheinen aufgrund der konkreten Wettbewerbssituation des Marktes und der

gestiegenen Anforderungen auch hinsichtlich der Spurenstoffe Mikroplastik etc. Desinfektion zukünftig eingeschränkt sein.

8 Literatur

- ATV-DVWK AG KA 6.4, Biofilter zur Abwasserreinigung, Arbeitsbericht der ATV AG 2.6.4, GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. Hennef, 2000
- Barjenbruch, M., Stähle, H., Ermittlung von aktuellen Betriebserfahrungen von Biofiltern zur Bildung von Kennzahlen, Schlussbericht ATV-DVWK Projekt 5/2001
- Barjenbruch, M., Leistungsfähigkeit und Kosten von Filtern in der kommunalen Abwasserreinigung, Veröffentlichungen des Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 97, 1997
- Böhm, B. Nitritbildung bei der Denitrifikation in Biofiltern mit externen Kohlenstoffquellen, Dissertation an der TU München, 2002
- DWA-A 203 Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung, DWA Deutsche Vereinigung Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V 2019
- DWA Bundesleistungsvergleich kommunaler Kläranlagen (2017)
- DWA Arbeitsbericht Betriebserfahrungen mit Biofiltern zur Abwasserreinigung – Reinigungsleistung und Energieverbrauch, DWA, 2014
- Geyer, P., Barjenbruch, M., Gniss, R., Sperlich, A.; Abschlussbericht „Forschungsprojekt Raumfiltration, Untersuchungen zur Einhaltung der Überwachungswerte auf dem Klärwerk Waßmannsdorf im Auftrag der BWB, unveröffentlicht, 2015

Korrespondenz an:

Matthias Barjenbruch

FG Siedlungswasserwirtschaft, TU Berlin
Gustav-Meyer- Alle 25
13355 Berlin

Tel.: +49 30 311472247

Mail: matthias.barjenbruch@tu-berlin.de

Nachgeschaltete Denitrifikation im Belebungsverfahren

Peter Baumann*, Manuela Lüttke** und Gert Schwentner***

*Hochschule für Technik Stuttgart,** Stadtentwässerung Pforzheim,
***AZV Böblingen – Sindelfingen

Abstract: In dem Beitrag werden die wesentlichen Randbedingungen einer nachgeschalteten Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen dargestellt und Betriebserfahrungen von zwei Kläranlagen mit 250.000 E aus Baden-Württemberg dargestellt. Zusätzlich werden Hinweise zur baulichen Umsetzung und Bemessungshinweise gegeben.

Key Words: Stickstoffelimination, nachgeschaltete Denitrifikation, Denitrifikationsgeschwindigkeit, Substratdosierung

1 Einleitung

Die nachgeschaltete Denitrifikation im Belebungsverfahren ist das weltweit am wenigsten genutzte System zur gezielten Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen. Obwohl der Verfahrensprozess in der räumlichen Anordnung der logischen Abfolge von Nitrifikation und Denitrifikation folgt, konnte sich das System trotz geringerer Beckenvolumen infolge der höheren Betriebskosten durch die ständige Zugabe von Kohlenstoffverbindungen als H^+ -Donator und der möglichen Gefahr einer Verschleppung von gelösten Kohlenstoffverbindungen in den Ablauf der Kläranlage gegenüber den anderen bekannten Verfahren nicht durchzusetzen. Trotzdem kann die nachgeschaltete Stickstoffelimination bei speziellen Abwasserzusammensetzungen und lokalen Randbedingungen – auch in Kombination mit anderen Verfahren der Denitrifikation – eine interessante Variante darstellen. Auf den Kläranlagen des AZV Böblingen-Sindelfingen (250.000 E) und Pforzheim (250.000 E) wird die genannte Verfahrenstechnik beispielsweise schon seit Jahren sehr erfolgreich betrieben.

2 Bemessungsansätze

2.1 Allgemeines

Strukturierte Bemessungsansätze für die nachgeschaltete Stickstoffelimination im Belebungsverfahren liegen in Deutschland im DWA-Regelwerk bisher nicht vor. Üblicherweise erfolgt im Bedarfsfall sowohl die Abschätzung der Fracht an umzusetzenden Stickstoffverbindungen (Quantilwert oder Maximalwert) als auch die Volumenermittlung des Reaktors über eine zu wählende (temperaturabhängige) oder empirisch ermittelte Denitrifikationsgeschwindigkeit (in $\text{mg N}/(\text{g oTS} \cdot \text{h})$). Die Alternative besteht in einer stationären reaktionskinetischen Betrachtung (vgl. [15]) oder einer dynamischen Simulation. In allen Fällen ist jedoch die Problematik der richtigen Parameterschätzung bzw. der Kalibrierung des verwendeten Modells vorhanden.

2.2 Einflussfaktoren auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit

Die sich einstellende DN-Geschwindigkeit wird von den Eigenschaften des belebten Schlammes, der Nährstoffcharakteristik des Abwassers und den milieubedingten Reaktionsbedingungen beeinflusst (vgl. [14]).

Bei üblichen kommunalen Kläranlagen dürften die Atmungscharakteristik (Schwachlaststufe) und der Anteil der zur Denitrifikation befähigten heterotrophen Bakterien, die keine Adaptionszeit im Übergang aerob/anoxisch benötigen, sehr ähnlich (und zudem kaum ermittelbar) sein. Auch die Nährstoffcharakteristik des Abwassers ist in der Regel vergleichbar. Die Verfrachtung von Sauerstoff in die DN-Zone ergibt sich aus der O_2 -Konzentration in der Nitrifikationszone (in der Regel 1,2 - 2,0 mg/l). Eine Nitratlimitierung ($< 2 \text{ mg/l NO}_3\text{-N}$) ist zudem nicht gegeben, toxische oder inhibierende Substanzen sind durch die vorgeschaltete Nitrifikation im Regelfall nicht zu erwarten. Lediglich Art und Anteil der zugesetzten Kohlenstoffverbindungen können sich signifikant (Substratbedarf, Überschussschlammproduktion und Adaptionszeiten) unterscheiden.

Bei den Reaktionsbedingungen sind vor allem die Feststoffkonzentration (in der Regel 3,5 - 5 g/l), der biologische aktive Teil der Feststoffe (abgeschätzt als Anteil des Glühverlustes des belebten Schlammes, oft ca. 70 %) und die Abwassertemperatur von Bedeutung.

Die bauliche Gestaltung des nachgeschalteten DN-Reaktors (volldurchmischt oder Pfropfenströmung) sowie der pH-Wert (optimal 6,5 - 7,5) und die Pufferkapazität scheinen von untergeordneter Bedeutung.

2.3 Literaturangaben

2.3.1 Denitrifikationsgeschwindigkeit

Die Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen zur Umsatzgeschwindigkeit bei der Denitrifikation können nur dann sinnvoll verwendet werden, wenn die maßgeblichen Einflussgrößen bekannt und mit dem geplanten Anwendungsfall übereinstimmen bzw. extrapolierbar sind. Vorliegende Literaturrecherchen [14] zeigen bei oft unvollständiger Nennung der Einflussgrößen zudem die erwartete große Schwankungsbreite der ermittelten DN-Geschwindigkeiten auf. Faktisch wurde bisher immer wieder auf die grafische Darstellung von [11] zurückgegriffen, welche für den konkreten Anwendungsfall jedoch eine sehr große Spannweite bietet.

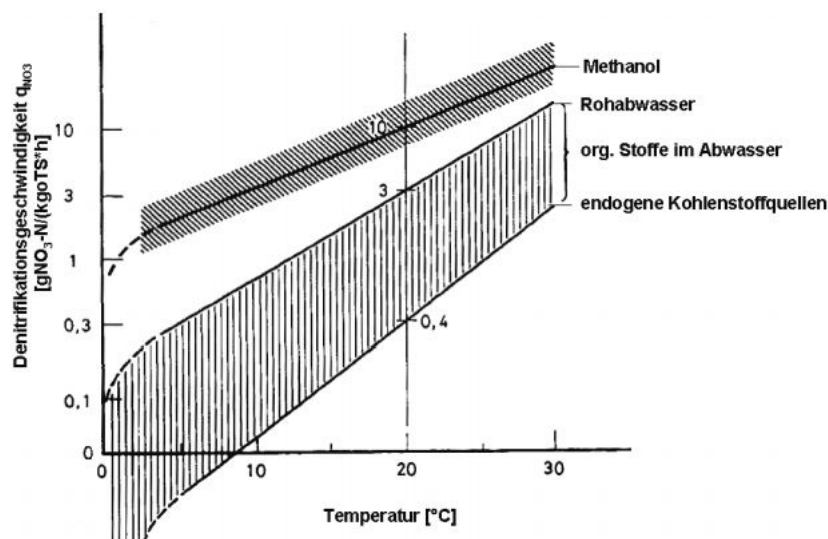


Abbildung 1: DN-Geschwindigkeit als Funktion von Temperatur und C-Quelle (nach [11] aus [2])

Der große Schwankungsbereich wird auch bei anderen Literaturangaben deutlich. [13] benennt bei Abwassertemperaturen von 10° - 27 °C DN-Geschwindigkeiten bei endogener Atmung von 0,83 - 2,5 mg N/(g oTS*h) und für Methanol von 4,1 - 13,3 mg N/(g oTS*h). [14] empfiehlt für eine Bemessungstemperatur von 10 °C konservativ für eine endogene Atmung 0,3 - 0,4 mg N/(g oTS*h) bzw. bei Einsatz von Methanol 2,5 - 3,6 mg N/(g oTS*h). In [17] ist eine abschätzende Berechnungsformel für die temperaturabhängige, endogene Atmung $v_{DN,t} = 0,12 * (t_{TS,ges})^{-0,706} * (1,02)^{(t-20)}$ benannt, die in [15] angegebene Formel ergibt mit $v_{DN,10} = 0,0738 * (1,11)^{(t-20)}$ für die Dosierung von Methanol nur sehr

niedrige 1,08 mg N/(g oTS*h). Die Ergebnisse der genannten Formeln sind mit der Einheit [g/g oTS*d] versehen.

2.3.2 Temperaturfaktor

Der Temperatureinfluss auf die Denitrifikation bei den in der kommunalen Abwasserbehandlung üblichen Bereichen wird oft durch die vereinfachte van't-Hoff-Arrhenius-Gleichung ausgedrückt. Dabei gilt:

$$V_{DN} = V_{DN,15} * \Theta^{(t-15)} \text{ (Gl. 1)}$$

mit: V_{DN} = Denitrifikationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

$V_{DN,15}$ = Denitrifikationsgeschwindigkeit bei 15 °C

t = Abwassertemperatur

Θ = Temperaturfaktor

Auch hier liegt für den Temperaturfaktor eine Reihe von Angaben aus unterschiedlichsten Versuchskonstellationen vor [4], [10], [12]. Da sich die Zusammensetzung der Biozönose entsprechend den jahreszeitlich unterschiedlichen Temperaturen anpassen kann, erscheinen Laborversuche mit schnellen Temperaturänderungen zur Erfassung des Temperaturfaktors weniger geeignet. Aus großtechnischen Versuchen heraus ermittelte [7] beispielsweise Θ zu 1,06. In [15] wird der Temperaturfaktor substratabhängig zu 1,09 - 1,12 (Methanol) bzw. 1,21 (Acetat) angegeben.

2.3.3 Kohlenstoffquellen und Substratbedarf

Grundsätzlich ist bei der nachgeschalteten Stickstoffelimination zwischen endogener Atmung und einer Stickstoffentfernung mit gezielter Substratdosierung zu unterscheiden. In der Literatur ist eine Vielzahl von einsetzbaren Produkten benannt. Für den regelmäßigen, großtechnischen Einsatz haben sich Methanol, 60%ige-Essigsäure oder direkt für diesen Zweck aus Produktionsreststoffen konfektionierte Produkte durchgesetzt. Eine Kombination von Methanol und Essigsäure in der gleichen Anlage führt nicht zu ausreichenden Umsatzraten bei der Stickstoffelimination [5]. Hinweise zur Kontrolle der Substratqualität angelieferter Produkte sind [3] zu entnehmen. Weiterhin ist bei unbekanntem Produkten im Vorfeld zu testen, inwieweit bei der Denitrifikation zeitweise Nitritstickstoff (NO₂-N) entsteht. In diesem Fall sind diese Produkte dann keinesfalls geeignet, da das gebildete NO₂-N direkt in den Kläranlagenablauf und damit in das Gewässer emittiert wird.

Der Substratbedarf (g CSB/g NO₃-N_{DN}) ergibt sich aus dem Substratverbrauch für die Stickstoffelimination, der Zehrung von Restsauerstoff sowie dem Zellaufbau.

Substrate mit einem höheren Überschussschlammanfall (g oTS/g CSB) weisen somit einen höheren, spezifischen Substratbedarf auf. Zu beachten ist auch, dass die endogene Nitratatmung aus dem Zerfall der Biomasse parallel stattfindet und ihren Anteil an der Gesamtstickstoffelimination leistet.

Tabelle 1: Handelsübliche Substrate für die nachgeschaltete Stickstoffelimination [1], [8]

Produkt	CSB	CSB	Dichte	Substrat- bedarf	Substratbedarf mit ÜS-Anfall	Schlammanfall [8]
	kg/l	g/g	kg/l	g CSB / g NO ₃ -N _{DN}		g CSB/g CSB
Essigsäure (60 %)	0,678	0,604	1,06	4,53	0,53	0,53
Ethanol	1,63	2,08	0,78	1,37	0,55	0,55
Methanol	1,18	1,49	0,79	1,91	0,41	0,41

Die Angaben für den spezifischen Schlammanfall nach [8] und [18] sind vergleichbar und variieren nur wenig.

Im Betrieb ist der Substratbedarf infolge der genannten Einflussfaktoren signifikant höher als nach den theoretischen Berechnungen (vgl. Tabelle 2). Mit abnehmendem spezifischen Reaktorvolumen wird sich der Substratbedarf infolge der geringeren endogenen Atmung zudem tendenziell erhöhen.

Tabelle 2: Angaben zum realen Substratbedarf bei Einsatz von Kohlenstoffverbindungen

Produkt	Substratbedarf nach Betriebserfahrungen	
	g CSB / g NO ₃ -N _{DN}	Literaturstelle
Essigsäure (60 %)	6,09	[8]
	8,40	[18]
Ethanol	6,08	[18]
	6,36	[8]
Methanol	3,3 – 3,8	[15]
	3,4 – 4,5	[11]
	4,82	[8]
	5,19	[18]

2.4 Weitergehende Bemessungsansätze

Stationäre, teilweise komplexe Bemessungsansätze sind in [15] und [17] vorhanden, die jedoch infolge der in der Regel unbekannt, einzusetzenden kinetischen Parameter, zur Dimensionierung nicht geeignet erscheinen.

3 Betriebserfahrungen aus Baden-Württemberg

3.1 Anlagenkonzeption

Die Kläranlage des **AZV Böblingen-Sindelfingen** wird als konventionelle Tropfkörperanlage mit anaerober Stabilisation und einer Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohlefiltration betrieben. Zur gezielten Stickstoffelimination wurde in einem ehemaligen Nachklärbecken im Jahr 1999 eine nachgeschaltete Stickstoffelimination implementiert, die jedoch faktisch eine Denitrifikationsstufe für den Rücklaufschlamm aus den Nachklärbecken darstellt. Die Nitratzuführung aus dem Ablauf der Tropfkörperanlage ist zur Verminderung eines übermäßigen O_2 -Eintrages nur zeitweise und mit minimierter Wassermenge in Betrieb.

Als Kohlenstoffquelle wird Methanol eingesetzt, die Automatisierung der C-Dosierung erfolgt geregelt über eine NO_3 -N-Messung im Ablauf des DN-Reaktors. Der Sollwert im Ablauf der DN-Stufe beträgt in der Regel $2 \text{ mg/l } NO_3\text{-N}$, die Nitrat-Ablaufkonzentration der Anlage ist durch die anschließende Vermischung mit dem Ablauf des Tropfkörpers signifikant höher.

Die Kläranlage der **Stadtentwässerung Pforzheim** ist eine einstufige Belebungsanlage mit vorgeschalteter DN-Stufe (bei automatisierter Substratzugabe) sowie einer nachträglich im Jahr 2011 errichteten, nachgeschalteten Stickstoffelimination mit einem Beckenvolumen von ca. 2.400 m^3 . Zielsetzung war, temporär höhere Nitratfrachten aus dem Zulauf durch industrielle Einflüsse aus der Edelmetallverarbeitung zur sicheren Einhaltung des Überwachungswertes für die anorganischen Stickstoffverbindungen bis zu einer Abwassertemperatur von $\geq 12 \text{ °C}$ und einer mindestens 70%igen Stickstoffelimination gezielt zu eliminieren. Der Reaktor zur nachgeschalteten DN ist in vier gleichgroße Zonen eingeteilt, die zudem separat belüftbar sind. Das so gestaltete Multifunktionsbecken kann somit auch im Winter oder in Revisionsfällen bei der N-Stufe im Bedarfsfall als Nitrifikationsreaktor betrieben werden. Die Bemessung des Reaktors erfolgte auf Basis einer DN-Geschwindigkeit von $2,5 \text{ mg N/(g oTS}\cdot\text{h)}$. Zum Abfangen von Belastungsspitzen wurden $3,0 \text{ mg N/(g oTS}\cdot\text{h)}$ angesetzt [19].

Als Kohlenstoffquelle wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Substrate eingesetzt (in der Regel NUTROL-25), die Automatisierung der C-Dosierung erfolgt geregelt über eine $\text{NO}_3\text{-N}$ -Messung im Ablauf des nachgeschalteten DN-Reaktors. Mittels einer weiteren $\text{NO}_3\text{-N}$ -Messung im Zulauf zur DN-Zone wird die DN-Geschwindigkeit kontinuierlich überwacht. Bei Überschreitung eines Alarmwertes wird die Dosierung von Kohlenstoffverbindungen vermindert. Die hydraulische Auslegung des Reaktors erfolgt für 1.000 l/s bei Q_T und 1.445 l/s für Q_M (Zulauf und Rücklaufschlamm). Höhere Abflüsse aus der N-Zone bei Mischwasserzufluss werden über eine Überfallschwelle am Becken vorbeigeleitet. Bei einem maximalen Mischwasserzufluss vermindert sich der Teilstrom zur nachgeschalteten DN auf ca. 40 %.

Die C-Dosierung ist seit Jahren aber nur temporär in Betrieb, da die parallel eingeleiteten Bewirtschaftungsmaßnahmen bei den Indirekteinleitern zur Verminderung von stoßweise auftretenden Nitratfrachten im Kläranlagenzulauf ausgesprochen erfolgreich waren.

Tabelle 3: Verfahrenstechnische Kennwerte der untersuchten Kläranlagen mit nachgeschalteter Stickstoffelimination (Medianwerte für 1/2015 – 8/2017)

Anlage	Verfahren	Volumen (nDN)	t_k (Q_T)	Reaktor	t_k (Q_M)	TS _{BB}	oTS _{BB}
		m ³	h		H	g/l	%
Böblingen-Sindelfingen	Simultan (TK) und nDN	2.700	1,08	Rundbecken (2-Kaskade)	1,0	3,3 (2,4 – 6,0)	70
Pforzheim	vDN und nDN	2.400	0,66	Pfropfenströmung (4-Kaskade)	0,26	4,1 (2,8 – 5,3)	72

Hinweis: TK = Tropfkörper, vDN = vorgeschaltete DN, nDN = nachgeschaltete DN

3.2 Betriebsergebnisse zur Stickstoffelimination

Die wesentlichen verfahrenstechnischen Kennwerte der beiden Anlagen mit nachgeschalteter Stickstoffelimination sind den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen.

Tabelle 4: Verfahrenstechnische Kennwerte der untersuchten Kläranlagen (Medianwerte für 1/2015 – 8/2017) für das Gesamtsystem der Kläranlage

Anlage	CSB _{Dos} /NO ₃ -N _{zu}	NO ₃ -N; Ablauf N-Zone / Ablauf TK	NO ₃ -N _{ab} ¹ Ablauf Kläranlage	N _{DN,el}	T
	-	mg/l	mg/l	mg/l	°C
Böblingen-Sindelfingen	3,82	11,6 (5,1 - 20,4)	8,5 (4,1 - 15,0)	3,1	14,7 (6,7 - 21,7)
Pforzheim	Keine Angabe	12,9 (5,7 - 20,3)	10,7 (1,3 - 17,6)	2,2	15,1 (9,0 - 21,8)

¹ Auswertung umfasst alle Messwerte des Jahres (auch bei Abwassertemperaturen < 12 °C)

Tabelle 5: Verfahrenstechnische Kennwerte der untersuchten Kläranlagen (Medianwerte für 2015 – 2017) für die DN-Zone im Teilstrom der nachgeschalteten DN

Anlage	Q	NO ₃ -N; _{DN-Zone} Zulauf DN-Reaktor	NO ₃ -N, _{DNab} Ablauf DN-Reaktor	N _{DN,el}	CSB _{Dos}
	m ³ /d	mg/l	mg/l	mg/l	kg/d
Böblingen-Sindelfingen	59.776 (6.824 - 64.529)	9,1 (2,0 - 15,6)	2,0 ¹⁾ (0 - 5,4)	7,1 (0 - 13,5)	1.989 (355 - 5.010)
Pforzheim	78.210 (66.980 - 221.039)	12,9 (5,7 - 20,3)	11,1 (4,7 - 15,7)	1,72 (0 - 5,1)	nahe 0 (0 - 493)

Auf der **Kläranlage Böblingen-Sindelfingen** ermittelte sich die Kennzahl **CSB_{Dos}/N_{DN,el}** im Medianwert über 24-h zu **4,9 kg/kg** (1,4 - 5,2), die mittlere DN-Geschwindigkeit (normiert auf 15 °C) errechnete sich zu **2,69 mg N/g (oTS*h)** bei einem Schwankungsbereich von 0,17 - 6,65 mg N/g (oTS*h). Als 85%-Wert wurden **3,55 mg N/g (oTS*h)** errechnet. Es bestand eine signifikante Abhängigkeit von umgesetzter Nitratfracht und DN-Geschwindigkeit, so dass die maximale Umsatzrate der Stickstoffelimination unter den lokalen Bedingungen wahrscheinlich nicht erreicht wurde.

Der Temperaturfaktor Θ wurde in [6] zu recht niedrigen 1,01 ermittelt. Die Bestimmung war jedoch recht unsicher, da die DN-Geschwindigkeit vor allem von der umgesetzten N-Fracht dominiert wurde.

Auf der **Kläranlage Pforzheim** erfolgt die Substratdosierung temporär nach Notwendigkeit (an 248 von 950 Tagen, teilweise mit nur geringen Dosiermengen). Die mittlere DN-Geschwindigkeit (normiert auf 15 °C) ohne Substratdosierung errechnete sich zu **0,83 mg N/g (oTS*h)** bei einem Schwankungsbereich von 0 - 4,34 mg N/g (oTS*h). Es ist zu beachten, dass bei geringen Konzentrationsunterschieden bezüglich NO₃-N im Zu- und Ablauf des Reaktors die Präzision der kontinuierlichen Messtechnik von hoher Bedeutung ist.

Auch hier bestand eine signifikante Abhängigkeit von umgesetzter Nitratfracht und DN-Geschwindigkeit, so dass die maximale Umsatzrate der Stickstoffelimination unter den lokalen Bedingungen ebenfalls nicht ansatzweise erreicht wurde.

Der Temperaturfaktor Θ wurde hier in [6] zu 1,04 ermittelt.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit wurden mehrmals durch Absenkung des NO₃-N-Sollwertes eine Reihe von Versuchen mit kurzzeitiger Substratzugabe – zuletzt im Winter 2018 - durchgeführt (103 kg/h CSB bzw. 157 kg/h CSB) [6]. In der Spitze wurden DN-Geschwindigkeiten (normiert auf 15 °C) von **3,3 bzw. 4,3 mg N/g (oTS*h)** errechnet. Die Kennzahl **CSB_{Dos}/N_{DN,el}** lag im Medianwert über die Dosierperiode von drei Stunden bei **6,2 kg/kg**.

4 Zusammenfassung

Die Verfahrenstechnik der nachgeschalteten Stickstoffelimination ist bei

- hohen Anforderungen an den NO₃-N-Überwachungswert
- sehr hohen Stickstoffbelastungen im Zulauf
- geringer Flächenverfügbarkeit

insbesondere zur Nachrüstung in Kombination mit einer schon bestehenden vorgeschalteten oder simultanen Stickstoffelimination eine verfahrenstechnisch interessante Alternative.

Die Substratauswahl hat unter den betrieblichen Anforderungen zu erfolgen. Bei einer Dauerdosierung ist Methanol in der Regel das wirtschaftlichste Produkt, bei einer nur zeitweisen Dosierung ist auf Essigsäure oder handelsübliche Produkte auf ähnlicher Basis zurückzugreifen, da hier die Mikroorganismen keine

Adaptionszeit benötigen. Es ist jedoch bei allen Substraten, außer den handelsüblichen Produkte wie Methanol und 60%ige Essigsäure, durch Untersuchungen sicherzustellen, dass eine signifikante Nitritbildung bei der Stickstoffumsetzung ausgeschlossen ist.

Die Bemessung des Reaktorvolumens kann mit einer vorgewählten DN-Geschwindigkeit (15 °C) erfolgen. Die Autoren halten hier einen Ansatz von **3,0 - 3,5 mg N/g (oTS*h)** für akzeptabel. Für höhere Bemessungswerte wird eine Pilotierung im halbtechnischen Maßstab empfohlen, auch eine mathematische Simulation kann eine Hilfestellung bieten. Die Substratverfügbarkeit selbst kann hier jedoch nicht abgebildet werden.

Für die alleinige endogene Atmung kann – ohne Substratzugabe - mit **0,8 mg N/g (oTS*h)** angesetzt werden.

Der Temperaturfaktor $\Theta = 1,05$ liegt nach den hier genannten Erfahrungen eher auf der „sicheren Seite“.

Der notwendige CSB-Bedarf / Nitrat- N_{DN} ist immer substratspezifisch und kann in erster Näherung bei Methanol zu **5 kg CSB_{Dos}/kg $N_{DN,el}$** und bei 60%iger Essigsäure oder ähnlichen Verbindungen zu **6 kg CSB_{Dos}/kg $N_{DN,el}$** angesetzt werden. Dies dürfte zur Auslegung von einem Lagerbehälter und den regelbaren Dosierpumpen ausreichend genau sein.

Die bauliche Ausführung als Neubau wie auf der Kläranlage in Pforzheim im Teilstrom, als 4er-Kaskade und optionaler Belüftung hat sich aus betrieblicher wie wirtschaftlicher Hinsicht sehr bewährt. Das gilt auch für die gewählte Automatisierungstechnik mit kontinuierlichen NO_3-N -Messungen im Zu- und Ablauf des Reaktors einschließlich einer rechnerischen Überwachung der DN-Geschwindigkeit, um eine Überdosierung mit einem Durchbruch des Substrates und einem daraus folgenden, erhöhten CSB im Ablauf der Anlage weitgehend auszuschließen.

Eine zusätzliche, ständig betriebene Nachbelüftungsstufe (die gelegentlich auf Verfahrensfließbildern in der Literatur genannt ist [9], [15], [16]) oder eine DOC-Messung im Ablauf des nachgeschalteten DN-Reaktors erscheint nicht erforderlich. Auch eine Phosphatrücklösung ist nur zu erwarten, wenn anaerobe Verhältnisse auftreten, das ist jedoch bei üblichen NO_3-N -Konzentrationen $> 5 \text{ mg/l}$ im Ablauf der nachgeschalteten DN keinesfalls zu erwarten (vgl. auch [20]).

5 Literatur

- [1] Baumann, P. und Kh. Krauth: Hinweise für Planung und Betrieb von Kläranlagen mit einer Substratzugabe zur Verbesserung der Stickstoffelimination. Handbuch Wasser 4 der LfU Baden-Württemberg. 10/1995
- [2] Blank, A. Einfluss der Abwassertemperatur auf Bemessung, Auslegung und Reinigungsleistung von Scheibentauchkörpern. Dissertation an der TH Karlsruhe vom 15.05.2009
- [3] Cybulski, B. und J. Feurer: Anleitung zur Qualitätskontrolle von kohlenstoffhaltigen Substraten zur Verbesserung der Denitrifikationsleistung. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, 1/2017, S. 46 – 52
- [4] Dawson, R.N. und K.L. Murphy: The temperature dependency of biological denitrification. Water Research, Vol. 6, Pergamon Press, 1972, S. 71 – 83
- [5] Dold, P., Takacs, I., Mokhayeri, Y., Nichols, A., Hinjosa, J., Riffat, R., Bailey, W. und S. Murthy: Denitrification with carbon addition – kinetic considerations. Water Environ. Res. 2008, May, 80(5), S. 417 - 427
- [6] Dong, W.: Bilanzierung und Auswertung der Stickstoffelimination auf den Kläranlagen in Pforzheim und Böblingen-Sindelfingen. Masterarbeit im Studiengang Umweltschutz an der HFT Stuttgart/HfWU Nürtingen, 2018 (unveröffentlicht)
- [7] Dorias, B.: Denitrifikation mit Festbettreaktoren. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 128. Oldenbourg Verlag, 1994, S. 101 – 124
- [8] Wastewater Treatment Fact Sheet: External Carbon Sources for Nitrogen Removal - National Service Center for Environmental Publication, United States Environmental Protection Agency, 2013
- [9] Hamada, K., Kuba, T., Torrico, V. Okazaki, M. und T. Kusuda: Comparison of nutrient removal efficiency between pre- and post-denitrification wastewater treatments. Wat. Sci. Techn., Vol. 53, No. 9, S. 169 - 175 (2006)
- [10] Henze, M., Christensen und P. Harremoes. Biological denitrification of sewage: A literature review. Prog. Wat. Tech, Vol. 8, 4/5 Pergamon Press, 1977, S. 509 - 555
- [11] Henze, M. und E. Bundgaard: Bemessung von kombinierten Nitrifikations- und Denitrifikationsanlagen. Gwf-wasser-abwasser, 123, 1982, S. 240-246
- [12] Lewandowski, Z.: Temperature dependency of biological denitrification with organic materials addition. Water Research, Vol. 16, Pergamon Press, 1982, S. 19 - 22
- [13] Long Island Sound Nitrogen Removal Training Program – Module 2 – Activated Sludge Operational Strategies for Nitrogen Removal
- [14] Merkel, W.: Ansätze zur Bemessung der nachgeschalteten Denitrifikation beim Belebungsverfahren. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 128. Oldenbourg Verlag, 1994, S. 81 – 100
- [15] Metcalf and Eddy: Wastewater Engineering – Treatment and Resource Recovery. Fifth Edition. McGraw-Hill International Edition, 2014

- [16] Mikawa, K., Emori, H., Takeshima, T., Ishiyama, E. und K. Tanaka: High Rate and Compact two-stage post-denitrification process with single-sludge pre-denitrification. *Wat. Sci. Techn.*, Vol. 34, No. 1-2, S. 467 -475 (1996)
- [17] Mines, R.: Design and modelling of post-denitrification single-sludge activated sludge processes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 100, S. 79 – 88 (1997)
- [18] Mohayeri, Y., Riffat, R., Murthy, S., Bailey, W., Takacs, I. und C. Bott: Balancing yield, kinetics and costs for three external carbon sources used for suspended growth post-denitrification. *Wat. Sci. Techn. IWA Publishing*, 60.10, 2009, S. 2485 - 2491
- [19] Genehmigungsplanung zur Erweiterung der biologischen Stufe um eine nachgeschaltete Denitrifikation auf der Kläranlage Pforzheim – Verfahrenstechnische Berechnung. Weber-Ingenieure GmbH, Pforzheim (22.03.2010), unveröffentlicht.
- [20] Winkler, M., Coats, E und C.K. Brinkmann. Advancing post-anoxic denitrification for biological nutrient removal. *Water Research* 45, S. 6119 – 6130 (2011).

Korrespondenz an:

Prof. Dr.-Ing. Peter Baumann

c/o

Hochschule für Technik Stuttgart
Schellingstr. 24., 70176 Stuttgart

Tel.:+(49) (0)1578 101 345 8

Mail: peter.baumann@hft-stuttgart.de oder dr.pbaumann@gmx.de

www.dr-peter-baumann.de

Standardisierung der Probenahme und Bestimmung von Mikroplastik

Philipp Hohenblum

Umweltbundesamt

Abstract: Das Thema Plastik in der Umwelt ist komplex und stellt das am schnellsten wachsende Umweltproblem dar. Maßnahmen auf mehreren Ebenen (Rechtsvorschriften, freiwillige Initiativen, Strategien) sollen so rasch als möglich die Emissionen in die Umwelt reduzieren. Zur Beschreibung der Umweltbelastung mit Plastik stehen unterschiedliche Methoden mit unterschiedlichen Aussagen zur Verfügung. Zur Vergleichbarkeit von Ergebnissen ist ein harmonisiertes Vorgehen unerlässlich.

Key Words: Plastik, Mikroplastik, Umwelt, Maßnahmen, Normierung

1 Einleitung

Das Thema der Kunststoffe (Plastik) in der Umwelt ist komplex und erfordert eine Erläuterung der Zusammenhänge. Aus diesem Grund wird in diesem Beitrag versucht, die Komplexität der Umweltzusammenhänge anzureißen und die Notwendigkeit für standardisiertes Vorgehen bei der Erhebung von Umweltdaten herauszustreichen. Auf methodische Details wird verzichtet, da sich weitere Beiträge mit dem Thema Bestimmung von Plastik und Mikroplastik auseinandersetzen.

Durch ihre besonderen Eigenschaften (WIM 243 2017) sind Kunststoffe unverzichtbarer Bestandteil unseres täglichen Lebens geworden und praktisch jeder Erdenbürger hat Kontakt mit Kunststoffen im Alltag. Unser hoher Lebensstandard und Wohlstand basiert auch auf den günstigen Eigenschaften von Kunststoffen, was die weltweite Produktion in den letzten Jahrzehnten vervielfachte. Gelangen Kunststoffe in die Umwelt, so verbleiben sie aufgrund ihrer Stabilität und Beständigkeit dort über sehr lange Zeiträume. Im Gegensatz zu chemischen und physikalischen Umweltverschmutzungen, welche meist unsichtbar sind und wir uns auf Messungen und Befunde verlassen müssen um sie als solche wahrnehmen zu können, sind Kunststoffabfälle meist gut sichtbar. Plastikpartikel können in der Umwelt klar von natürlichen Umweltkomponenten

unterschieden werden und unsere Erfahrung mit Kunststoffen im Alltag lassen sie uns als Fremdkörper erkennen, selbst als kleine Teilchen und in geringen Mengen. Nicht zuletzt dadurch genießt das Thema Plastik in der Umwelt eine außergewöhnlich hohe Wahrnehmung in der Öffentlichkeit. Das Thema Plastik in der Umwelt wird nicht zuletzt als das am raschesten wachsende Umweltproblem unserer Zeit gesehen. Historisch entwickelte sich die Auseinandersetzung mit Plastik in der Umwelt aus den marinen Bereichen („marine litter“). Die Meere wirken als Senken für Verunreinigungen und sehr oft werden Initiativen rund um „Plastik in der Umwelt“ auf marine litter bezogen.

Am Ende ihrer Nutzungsdauer wird Kunststoff zu Abfall; gelangt dieser Abfall auf Bahnen außerhalb der Abfallwirtschaft, so werden Kunststoffabfälle zum Umweltproblem. Die Größe der Abfallteile tragen zur Problematik insofern bei, als dass die Dimensionen der Kunststoffpartikel viele Größenordnungen überschreiten. Zur besseren Übersicht wurden Einteilungen getroffen, welche von Megaplastik (> 500 mm Durchmesser), Makroplastik (500 - 200 mm), Mesoplastik (200 - 5 mm) bis zu Mikroplastik (< 5mm) reichen. Der Bereich des Mikroplastiks erstreckt sich bis zum Bereich der Nanomaterialien, also Materialien mit einem Durchmesser von weniger als 1/1000 mm (1 µm). Man unterscheidet weiters zwischen primärem Mikroplastik, also Materialien die in der Größenordnung von < 5mm direkte Verwendung finden, wie z.B. in Kosmetika oder Reinigungsmittel, und sekundärem Mikroplastik, das durch Nutzungs- oder Verwitterungsprozesse entsteht. Diese enorme Spanne der Größenordnung sowie die vielen unterschiedlichen Arten von „Mikroplastik“ erfordern eine sehr differenzierte Betrachtungsweise. Kunststoffe sind synthetische oder modifizierte natürliche Makromoleküle, welche aufgrund ihrer werkstofflichen Eigenschaften weiter differenziert werden. Außerdem enthalten sie Additive, welche ihre Eigenschaften variieren. Es hat es sich durchgesetzt, dass sowohl synthetische als auch modifizierte natürliche Kunststoffe betrachtet werden und somit „klassische Kunststoffe“, Viskose, Cellophan, Reifenabrieb etc. in Umweltstudien eingeschlossen werden.

Es bedarf solider Daten, um das Problem „Plastik in der Umwelt“ fundiert zu beschreiben und um entsprechende Maßnahmen ableiten zu können. Dazu sind mathematische/statistische Methoden zur Beschreibung von Stoffströmen notwendig und analytische Methoden, um Plastikpartikel und deren Verteilung in den Umweltmedien zu bestimmen. Zumeist sind Kombinationen von Methoden notwendig, um die gesetzten Fragestellungen beantworten zu können. Idealerweise sollten sie als international anerkannte Standards vorliegen, um sicherzustellen, dass Daten unter denselben Bedingungen erhoben werden. International wird an der Normung für Methoden zur Messung von Plastik in der

Umwelt gearbeitet, um diese Lücke rasch zu schließen. Immer mehr wird in internationalen Arbeitsgruppen und Diskussionen festgehalten, dass für viele bestehende und vor allem zukünftige Fragestellungen (Reifenabrieb, Textilfasern, etc.) Daten und/oder Methoden fehlen. Dies kann zum Überstrapazieren des Vorsorgeprinzips führen.

Maßnahmen werden auf mehreren Ebenen gesetzt. Zum einen gibt es freiwillige Initiativen, die eine Reduktion des Umwelteintrags von Plastik zum Ziel haben. Sie können als Informationskampagnen zum Heben des Bewusstseins dem Thema gegenüber gestaltet sein, oder als freiwillige Vereinbarungen durch die Industrie mit dem Gesetzgeber erfolgen. Durch den Gesetzgeber selbst erfolgen Maßnahmen als Verordnungen oder als Umsetzung von EU Recht. Darüber hinaus werden Strategien entwickelt, welche langfristige Ziele festlegen die durch entsprechende Maßnahmen erreicht werden sollen. Die EU hat Anfang 2018 die EU Plastikstrategie veröffentlicht, welche Zielvorgaben zur Reduktion von Plastikabfällen in der Umwelt bis 2030 formuliert. Diese zu erreichen bedarf es der Zusammenarbeit aller Stakeholder. Bei der 2. Stakeholder-Konferenz „Eliminating Plastics and Microplastics – an Urgent Need“ am 20. November 2018 in Brüssel waren sich alle Stakeholder (EU Kommission, Industrie, NGOs, nationale und internationale Verwaltung) einig, dass die bestehende gute Zusammenarbeit zwischen den Stakeholdern unbedingt erhalten bleiben und ausgebaut werden muss, um rasch eine Reduktion des Plastiks in der Umwelt zu erreichen. Außerdem wurde betont, dass neben der Gesetzgebung freiwillige Initiativen unabdingbar sind (Stakeholder Konferenz 2018).

2 Umweltproblem Plastikabfall

Plastik durchläuft eine lange Kette der Wertschöpfung von Produktion, Verarbeitung und Nutzung bis zum Ende der Lebensdauer als Abfall. Bei all diesen Elementen der Wertschöpfung des Materials Kunststoff bestehen Schnittpunkte zur Umwelt, mit unterschiedlichen Anteilen am Umweltproblem und unterschiedlichen Möglichkeiten der Maßnahmensetzung.

Gelangen Kunststoffabfälle in die Umwelt oder sind sie mechanischen, physikalischen oder chemischen Belastungen ausgesetzt, so versprödet das Material und Bruchstücke lösen sich vom Grundkörper. Es entsteht (sekundäres) Mikroplastik.

2.1 Produktion

Durch verschiedene chemische Verfahren werden Rohstoffe (fossil und biogen) zu Kunststoffen verarbeitet oder modifiziert. In der Regel werden die Rohkunststoffe mit Zuschlagsstoffen versehen, um Eigenschaften zu entwickeln oder zu variieren. Dadurch entsteht Material mit unterschiedlicher Dichte, weshalb unterschiedliche Verfahren zur Abscheidung im Abwasser angewendet werden müssen. Weltweit werden 335 Mio. Tonnen Kunststoffe pro Jahr produziert, in der EU sind es 60 Mio. Tonnen pro Jahr. Europa hält damit einen Anteil von 19 %, Asien von 50 % der Weltproduktion (PlasticsEurope 2017).

2.2 Transport

Wie in der Studie des Umweltbundesamtes (Umweltbundesamt 2015) ermittelt, besteht beim Transport bzw. bei der Reinigung der Transportfahrzeuge die Gefahr, dass Rohmaterialien in die Abwässer und von dort in die Umwelt gelangen. Die Industrie hat mit freiwilligen Maßnahmen und Vereinbarungen darauf reagiert, um Emissionen von Granulat etc. in die Umwelt zu verhindern. Maßnahmen setzen zumeist auf Bewusstseinsbildung der beteiligten Arbeitskräfte und geben vor, wie beim Verladen herabgefallenes Material vom Betriebsgelände oder vom Transportfahrzeug (Vermeiden späteren Herabfallens) zu sammeln und nach Vorschrift zu entsorgen ist.

2.3 Verarbeitung

Rohmaterialien werden zu Formteilen wie Folien, Halbzeug, Fasern weiterverarbeitet und zu finalen Gütern (Textilien, Flaschen, Verpackungsfolien, Dämmplatten, Fahrzeugbestandteilen u.v.a.) weiter verarbeitet. In Österreich bestehen rund 560 Betriebe im Bereich der Verarbeitung von Kunststoffen (FCIO 2014).

2.4 Nutzung

Die wichtigsten Sektoren für Kunststoffverwendung in der EU sind Verpackung (40 %), Bau (20 %), Automotive (10 %), Elektronik (6 %), Haushalt/Freizeit (4 %), Landwirtschaft (3 %) sowie sonstige Sektoren (17 %) (PlasticsEurope 2018).

Emissionen in die Umwelt während der Nutzung können durch unsachgemäße Handhabung entstehen (z.B. durch Bearbeitungsverluste im Baugewerbe, die nicht vollständig eingesammelt werden können) oder durch „Littering“. Littering bezeichnet das Entsorgen von Abfällen außerhalb der Bewirtschaftungsstrukturen, also direkt in die Umwelt. Produktbedingt können Plastikpartikel auch durch die Nutzung selbst entstehen und in die Umwelt abgegeben werden, wie z.B. bei Reifenabrieb. „Microbeads“ in Kosmetika gelangen über die Abwässer

in die Kanalsysteme und Kläranlagen, wo sie zwar sehr effektiv im Klärschlamm zurückgehalten werden, aber kleine Mengen über die Abläufe oder durch Klärschlamm- oder Kompostnutzung in die Umwelt gelangen. Dasselbe gilt für Textilien während des Waschvorganges, wo große Zahlen an Fasern mit dem Waschwasser entsorgt werden.

2.5 Ende der Nutzungsdauer, Abfall

In Österreich fallen jährlich etwa 900.000 Tonnen Kunststoffabfälle an, von welchen 28 % stofflich verwertet, 71 % thermisch verwertet und rund 1 % deponiert werden. Damit liegt Österreich im europäischen Spitzenfeld der Verwertung von Kunststoffen. Die Verwertung von Kunststoffabfällen setzt ein funktionierendes Sammelsystem für sortenreine Kunststoffe voraus, um aus Abfällen wieder Produkte von hoher Qualität fertigen zu können. Zuschlagstoffe und sortenfremde Anteile reduzieren mitunter die Qualität und mechanischen Eigenschaften der Rezyklate. Umso sortenreiner gesammelt und verwertet werden kann, umso besser die Qualität der neuen Produkte.

Bei der thermischen Verwertung werden Kunststoffe verbrannt oder in wärmeintensiven Prozessen mitverbrannt und die entstandene Wärme genutzt. Hohe Umweltstandards und Technologien halten problematische Verbrennungsprodukte zurück.

Wenn es gelingt, am Ende aus Abfall wieder einen Wertstoff zu erzeugen, welcher am Beginn der Kette wieder eingesetzt werden kann, so würde sich der Schluss zu einem zirkularen System ergeben. Dies setzt entsprechende Qualitätsstandards voraus, um Produkte am Ende so rezyklierbar zu machen, dass sie als hochwertige Rohstoffe wieder eingesetzt werden können. Die Plastikstrategie der Europäischen Kommission legt fest, dass ab 2030 alle Verpackungsabfälle wieder rezykliert werden können (Plastikstrategie 2018).

3 Maßnahmen und Strategien

Zum Schutz der Umwelt und der Bürger der Europäischen Union veröffentlichte die Europäische Kommission Anfang 2018 die EU Plastikstrategie (Plastikstrategie 2018). Sie legt fest, dass bis 2030 alle Kunststoffverpackungen recyclingfähig sein müssen, der Verbrauch von Einwegprodukten reduziert und die absichtliche Verwendung von Mikroplastik beschränkt wird. Die Strategie ist Teil des Kreislaufwirtschaftspakets, welches eine nachhaltige Änderung der Wirtschaftsstrukturen zur Kreislaufwirtschaft zum Ziel hat. Sie orientiert sich an allen Phasen des Produktlebenszyklus, vom Design bis zum Abfall. Da

Verpackungen den Hauptanteil an Kunststoffprodukten ausmachen, soll die Recyclingfähigkeit von Verpackungen erhöht werden aber auch ein Markt für rezykliertem Kunststoff geschaffen werden. Um die notwendige Qualität zu gewährleisten, muss ein standardisiertes Sammel- und Sortiersystem geschaffen werden. Zur Eindämmung von Kunststoffabfall werden neue Rechtsvorschriften erarbeitet, um z.B. Einwegplastik zu reduzieren (Single Use Plastic Items Legislation). Damit wird direkt auf Befunde aus der Umwelt reagiert und die 10 am meisten an europäischen Stränden gefundenen Plastikgegenstände geregelt. Konsumenten sollen besser informiert werden und das Ausbringen von Abfällen auf See soll in Zusammenarbeit mit Meereskonventionen unterbunden werden.

Die globale Verantwortung bezüglich Kunststoffe berücksichtigt die Plastikstrategie durch Zusage von Unterstützung von globaler Abfallvermeidung und Abfallbewirtschaftung. Rund die Hälfte der EU Kunststoffabfälle werden in Drittländer verbracht, ohne dass Klarheit über deren Behandlung besteht. Durch geringere Exporte ergeben sich aber größere Chancen für Recyclingunternehmen in der EU.

Gemeinsame Initiativen von Industrie mit Regierungen sind wichtige Elemente zur Reduzierung von Plastikeinträgen in die globale Umwelt. In Österreich wurde mit „Zero Pellet Loss“ eine Initiative zwischen dem Fachverband der chemischen Industrie (FCIÖ) und dem damaligen Ministerium für ein Lebenswertes Österreich ein 10 Punkte Programm beschlossen, um Einträge der Kunststoffindustrie in Österreich deutlich zu senken (Zero Pellet Loss 2015). Das Programm sieht einfache Maßnahmen vor, die von den unterzeichnenden Unternehmen eingehalten werden. Auf globaler Ebene bestehen Industriepartnerschaften mit Städten und Regierungen, welche technische Unterstützung beim Aufbau von Abfallwirtschaftsstrukturen bieten und damit die Vermüllung der Meere verhindern (STOP 2018). STOP wurde am 20. November 2018 als Beispiel für eine globale Initiative der Industrie auf der 2. Stakeholder-Konferenz „Eliminating Plastics and Microplastics Pollution – an Urgent Need“ in Brüssel präsentiert. Die Stakeholder waren sich einig, dass solche Initiativen bedeutender Bestandteil des Maßnahmenspektrums sind und dass es eines Mixes von Rechtsvorschriften und freiwilligen Vereinbarungen/Initiativen bedarf, um eine Reduktion von Plastik in der Umwelt zu erreichen (Stakeholder Konferenz 2018).

Beiträge zur Entwicklung von Initiativen und Rechtsvorschriften kommen aus den Mitgliedstaaten der EU. Eine besondere Rolle wird den Umweltagenturen, in Österreich dem Umweltbundesamt, zu Teil. Im Netzwerk der europäischen Umweltagenturen kann Fachwissen an der Schnittstelle zur Politik ausgetauscht und abgeglichen und gemeinsame Positionen geschaffen werden. Diese interdisziplinäre Expertise wird der EU Kommission bereitgestellt, um

Perspektiven innerhalb der EU Gesetzgebung zu Plastik zu schärfen. Aus diesem Grund wurde (auf Initiative Österreichs) im Jahr 2016 eine „Interest Group Plastics“ innerhalb dieses Netzwerkes gegründet, welche thematische Positionen der Mitgliedstaaten in Berichtsform zusammenfasste und z.B. in die Plastikstrategie einbrachte (IG Plastics 2017). Ein Bericht über Biokunststoffe wurde erstellt (IG Plastics 2018) und eine Zusammenstellung zu Reifenabrieb ist in Ausarbeitung. Wiederholt wurde darauf hingewiesen, dass es geeigneter Normen bedarf, um z.B. das Abbauverhalten von Biokunststoffen in der Umwelt entsprechend beurteilen zu können, aber auch das Fehlen von geeigneten Normen zur Beprobung unterschiedlicher Umweltmedien und entsprechender Bestimmungsmethoden wurde adressiert. Das Ziel müssen Methoden und Ansätze sein, die von unterschiedlichen Anwendern eingesetzt werden können um an Ende vergleichbare Daten in der Umwelt zu schaffen.

4 Bestimmungsmethoden für Plastik und Mikroplastik

In den letzten Jahren fand großer Fortschritt in der Entwicklung von Probenahme, Aufarbeitungs- und Messmethoden für Plastik und Mikroplastik statt und eine Vielzahl an Erfahrungen mit unterschiedlichen Methoden wurde publiziert. Essentiell für den Erfolg von Projekten ist die Beantwortung von spezifischen Fragestellungen, die an das jeweilige Projekt gerichtet sind und deren Vergleichbarkeit mit anderen Studien. Für die möglichen Fragestellungen steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung und es müssen meist unterschiedliche Kombinationen angewendet werden.

Die Probenahme allein stellt ja nur ein Teilelement der Bestimmung von Plastik in der Umwelt dar, aber bereits bei dessen Auswahl entscheidet sich, ob die Fragen am Beginn einer Studie beantwortet werden können, da die Methode eine ausreichende Anzahl an Plastik für die Detektion erbringen soll und für das beprobte Medium repräsentativ sein muss. Eine Frage, die sich zu Beginn stellt, ist, ob Plastik in verschiedenen Größenklassen bestimmt werden soll, ob die Art der Einzelpartikel und eine Massenbestimmung erfolgen soll oder ob die Anzahl und Größe der Partikel entscheidend ist. Demgemäß müssen entsprechende Methoden ausgewählt werden.

Sind die Proben erst gezogen, müssen sie aufbereitet werden, um störende natürliche (organische und anorganische) Bestandteile zu entfernen und den Analyten „Plastik“ zu isolieren. Abhängig von der Probe kann eine Trennung nach der Dichte, chemische und/oder enzymatische Reaktion erfolgen.

Nach der Isolation der Partikel erfolgt die Bestimmung der Plastikpartikel zum Beispiel durch Infrarot-Spektroskopie (IR), wie sie vom Umweltbundesamt angeboten wird. Je nach gewählter Methode können Partikel bis 5 µm identifiziert werden.

Für Probenahme, Aufarbeitung und Bestimmung von Plastik und Mikroplastik in der Umwelt fehlen weitgehend Normen oder standardisierte Vorgehensweisen. Das deutsche Umweltbundesamt hat auf Basis von Forschungsprojekten ein Diskussionspapier erarbeitet, welches Grundlagen für die Auswahl von entsprechenden Methoden von Probenahme, Aufarbeitung und Messung zusammenfasst und Hinweise für die Durchführung von Untersuchungen gibt. Das Papier soll in seiner Endform als einheitlicher Methodenpool für Fragestellungen in Wissenschaft, Wirtschaft und Verwaltung zur Verfügung stehen (UBA DE 2018). Dennoch sind keine Schritte zur Harmonisierung oder Normierung von Methoden vorgesehen.

Im ISO Technical Committee TC61 (“Plastics”) wird im Sub Committee SC 5 („Physical Chemical Properties“) derzeit an einem Technical Report „Plastics in the Environment – Current state of knowledge and methodologies“ gearbeitet, welcher u.a. den Stand der Wissenschaft zu Testmethoden zu Plastik und Mikroplastik enthalten wird. Der Fokus liegt auf „Marine Litter“.

4.1 Arbeiten in Österreich

Das Umweltbundesamt hat 2015 eine Studie über das Plastikvorkommen in der Donau erstellt (Umweltbundesamt 2015). Dabei wurde vom Projektpartner Universität für Bodenkultur eine spezielle Beprobungsmethode entwickelt, welche Plastik in der fließenden Welle der Donau erfasst (Liedermann et. al 2017). Entgegen zu der Zeit üblichen Vorgehensweisen wurden die Proben nicht allein von der Oberfläche abgskimmt, sondern ein Tiefen- und Querprofil aus bis zu 30 Teilproben erstellt. Neben wesentlichen Erkenntnissen über den Transport von Plastik in der Donau (Umweltbundesamt2015) zeigte die Studie, dass es wesentlich vom Ort abhängt, wo Proben gezogen werden und dass das alleinige Abskimmen der Oberfläche nicht ausreicht, um repräsentative Daten im Gewässer zu erstellen und den Transport an Plastik berechnen zu können. Dennoch weist diese Methode Schwierigkeiten in Bezug auf Anwendbarkeit und Kosten auf, da entsprechend aufwändige Infrastruktur (LKW, Brücken, Personal) notwendig ist, um sie umsetzen zu können.

Im laufenden Forschungsprojekt „TEMPEST“¹ werden in einem Teilmodul Kläranlagenabläufe auf Mikroplastik beprobt und zwei Messmethoden miteinander verglichen. Die Beprobung erfolgt mittels der in der Donaustudie entwickelten Methode durch die Universität für Bodenkultur. Die Messungen erfolgen sowohl mittels IR-Spektroskopie am Umweltbundesamt als auch einer Analyse der Elementarzusammensetzung der Proben der TU Wien, welche in einem anderen Kapitel im Detail vorgestellt wird. Beide Messmethoden erfordern unterschiedlichen Aufwand und bringen unterschiedliche Ergebnisse und Aussagen: die Art der Kunststoffe, die Größe der Partikel oder den Massenanteil von Kunststoff in der Probe. Im Projekt werden die Stärken beider Messmethoden herausgearbeitet und diskutiert. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen jedenfalls gute Übereinstimmung.

5 Diskussion

Es soll gezeigt werden, dass es vielschichtiger Analysen bedarf, um Plastik in der Umwelt beschreiben und aufgrund solider Daten Maßnahmen setzen zu können. Das Thema Plastik in der Umwelt ist komplex und viel hat sich in den letzten Jahren auf Ebene aller Stakeholder getan.

Zur Erhebung von Daten und Fakten stehen viele unterschiedliche methodische Ansätze zur Verfügung, welche Antworten auf unterschiedliche Fragestellungen geben. Einige Fragestellungen konnten bislang nur in theoretischen Ableitungen behandelt werden, wie zum Beispiel das Thema Reifenabrieb. Die Zahlen stammen aus dem Verbrauch an Reifen und schlagen enorme Eintragungsmengen in die Umwelt vor, Bodenstudien und Befunde aus der Umwelt sind hingegen kaum vorhanden.

Plastik in der Umwelt kann anhand unterschiedlicher Parameter wie Größe, Art, allgemeinem Vorkommen, Gewicht, Teilchenzahl pro Einheit usw. beschrieben werden und es müssen zumeist mehrere Schritte und Methoden (Probenahme, Aufarbeitung, Messung) in Betracht gezogen werden. Abhängig von der Größe der zur Frage stehenden Kunststoffe sind unterschiedliche Ansätze notwendig, welche vergleichbare Ergebnisse bringen müssen. Auf zwei Initiativen wurde verwiesen, wie die TC61 unter ISO oder der Methodenpool des UBA DE. Beide stellen einen Pool von Methoden dar und beschreiben Anwendungsbereich und Grenzen. Sie sollen helfen, eine passende Auswahl anerkannter Methoden zur

¹ Gefördert nach Umweltförderungsgesetz durch das BMNT vertreten durch die KPC (GZ B601390)

Beprobung und Messung von Plastik in der Umwelt in seinen vielfältigen Erscheinungsformen treffen zu können.

6 Literatur

- FCIO (2014): Fachverband der chemischen Industrie Österreichs. Branchengruppe Kunststoffe.
- Interest Group Plastics (2017): Recommendations towards the EU Plastics Strategy. Discussion paper from the Interest Group Plastics of the European Network of the Heads of Environmental Protection Agencies (EPA Network). April 2017.
- Interest Group Plastics (2018): Biodegradable Plastics. Approaches and experiences from 16 Members of the EPA Network. September 2018.
- Liedermann, M., Gmeiner, P., Pesenleithner, S., Haimann, M., Hohenblum, P., Habersack, H.: A Methodology for Measuring Microplastic Transport in large or medium Rivers (2018). Water 10, 414-426.
- PlasticsEurope (2018): Plastics – The Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels 2018.
- Plastics Strategy (2018): Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. COM(2018) 28 final.
- Stakeholder Konferenz (2018): Conclusion paper of the second stakeholder conference “Eliminating Plastic and Micro Plastic Pollution – an Urgent Need”. In press.
- STOP (2018): <https://www.borealisgroup.com/schwechat/news/project-stop-verst%C3%A4rktes-engagement-und-n%C3%A4chste-st%C3%A4rktepartnerschaften-auf-our-ocean-conference-2018-in-bali-indonesien-angek%C3%BCndigt>
- Umweltbundesamt (2015): Plastik in der Donau. Untersuchungen zum Vorkommen von Kunststoffen in der Donau in Österreich. REP-0547.
- Umweltbundesamt (2018): Mikroplastik-Analytik. Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. Diskussionspapier im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Plastik in der Umwelt. Oktober 2018.
- Wiener Mitteilungen (2017) Band 243 „Behandlung und Mitbehandlung von industriellen Abwässern“, 81-92, Wien 2017.
- Zero Pellet Loss (2015): <https://kunststoffe.fcio.at/schwerpunkte/pakt-zero-pellet-loss/>

Korrespondenz an:

Philipp Hohenblum

Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090n Wien

Tel.: 01 – 31304 5205

Mail: philipp.hohenblum@umweltbundesamt.at

Thermogravimetrische Bestimmung von Mikroplastik in Umweltproben

Ole Mallow, Stefan Spacek, Therese Schwarzböck, Johann Fellner*,
Helmut Rechberger

Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

*Technische Universität Wien, Christian Doppler Labor für Anthropogene Ressourcen,
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

Abstract: Kunststoffe sind entscheidend für unseren modernen Lebensstil und sind dennoch aufgrund ihrer Persistenz eine große Bedrohung für unsere Umwelt. Der steigende Gehalt an Mikroplastik (MP) in Flüssen und Ozeanen stellt eine große Herausforderung für unsere Wirtschaft und Regulierungsbehörden sowie aus wissenschaftlicher Sicht dar. Vor allem kleinere Mikroplastik-Partikel sind besonders schwer zu identifizieren und noch schwieriger in Umweltproben zu quantifizieren. Basierend auf einem thermoanalytischen Messverfahren, stellt die hier vorgestellte, adaptierte Bilanzenmethode (aBM) einen neuartigen und kostengünstigen Ansatz zur Quantifizierung von Mikrokunststoffen dar. Ursprünglich wurde die aBM zur Bestimmung des Biomasseanteils von Ersatzbrennstoffen entwickelt. Sie nutzt die ausgeprägten Unterschiede in der Elementzusammensetzung (CHNSO) von Kunststoffen, biogenen und anorganischen Materialien, um den Kunststoffgehalt im Detail zu bestimmen.

Key Words: Mikroplastik, Umweltanalytik, Thermogravimetrie, Bilanzenmethode

1 Einleitung

Die Verschmutzung der Umwelt durch Kunststoffe ist heutzutage ein von den meisten Menschen wahrgenommenes Problem, welches sich durch verschiedene Tatbestände äußert. Generell zu nennen sind hier die Verschmutzung von Gewässern und Stränden sowie das Verenden von Wildtieren in Netzen, Treibgut oder durch verschluckte Kunststoffteile.¹⁻⁴ Ein wesentlich weniger sichtbares jedoch ähnliches Problem stellt Mikroplastik dar, welches zwar immer mehr in den Fokus öffentlichen Interesses rückt, wissenschaftlich aber allein durch die Dimension der Plastikfragmente deutlich schwieriger zu beschreiben ist. Hierbei ist Mikroplastik (1000 - 1 µm) nochmals von großem Mikroplastik (5000 - 1000

µm) zu unterscheiden, da insbesondere die Dimension < 1000 µm eine tragende Rolle spielt und analytisch zudem die größte Herausforderung darstellt.

Im Bereich der Analyse von Mikroplastik existieren im Wesentlichen drei verschiedenen Methoden-Ansätze, die auf spektroskopischen, thermoanalytischen oder chemischen Techniken basieren. Alle Methoden haben verschiedene Vor- und Nachteile, wenn es um die Identifikation und Quantifizierung von Mikroplastik(partikeln) geht.⁵ Große Mikroplastik-Partikel können noch vergleichsweise einfach mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop identifiziert und gezählt werden.^{6,7} Kleinere Partikel werden tendenziell mit IR- oder Raman (FT/ATR/Mikroskopie)-Spektroskopie⁸⁻¹³ analysiert, da die klassische Licht-Mikroskopie eher begrenzt ist und zu Identifikationsfehlern im µm-Bereich neigt.^{14,15} Dennoch haben auch IR- und Raman-Techniken Einschränkungen, da sie nur die Partikelzählung ermöglichen und kaum für die Massenbestimmung geeignet sind.¹⁶ Thermoanalytische Verfahren wie Pyrolyse-GC/MS und TED-GC/MS hingegen ermöglichen eine kurze Analysezeit und Polymeridentifikation bei gleichzeitiger Bereitstellung von Daten, die für eine Massenbestimmung geeignet sind.^{5,17-22} Komplexe biogene Matrizen können jedoch aufgrund chemischer Ähnlichkeiten zwischen Polymeren und biogenen Fraktionen (z.B. Fette, Cellulose) ein Problem darstellen – nicht nur in der Spektrometrie.

Als weitere Methode zur Analyse des Kunststoffanteils in einer Probe kann die Radiokarbonmethode (¹⁴C-Methode) genutzt werden, die wissenschaftlich hauptsächlich zur Altersdatierung von fossilen Fundstücken genutzt wird. Die Methode beruht auf dem Isotopenverhältnis der beiden Kohlenstoffisotope ¹⁴C und ¹²C, wobei das natürlich am häufigsten vorkommende Isotop ¹²C ist. ¹⁴C wird in der Atmosphäre gebildet und findet sich durch Photosynthese zu einem spezifischen Prozentsatz in lebenden Organismen und Biomaterie wieder. Bei alten Proben bzw. nicht mehr am Austausch beteiligter Biomaterie nimmt der ¹⁴C-Gehalt hingegen entsprechend der Halbwertszeit von 5730 ± 40 Jahren stetig ab. Entsprechend weisen Kunststoffe, die aus fossilem Erdöl hergestellt wurden, keinen Gehalt an ¹⁴C mehr auf und besitzen damit ein Verhältnis ¹⁴C/¹²C von Null.²³ Angewendet wird diese Methode aktuell zur Bestimmung des Verhältnisses von biogenen/fossilen Anteilen in Ersatzbrennstoffen. Dieser Sachverhalt kann praktisch und theoretisch, mit der gleichen Problemstellung wie sie für Abfälle existiert, ebenfalls auf Mikroplastik-Proben angewendet werden. Ebenfalls angewendet im Bereich der Ersatzbrennstoffe wird die „adaptierte Bilanzenmethode“ (aBM), welche eine Anpassung der „Bilanzenmethode“ für den Labormaßstab darstellt. Ursprünglich wurde diese von der TU Wien entwickelte Methode verwendet, um bei Abfallverbrennungsanlagen den Anteil an fossilem Inputmaterial (Kunststoffe) und die daraus resultierenden treibhauswirksamen Emissionen anhand von

Prozessparametern wie Sauerstoffzehrung und CO₂-Emmission bestimmen zu können.²⁴ Die Adaptierung zur aBM erfolgte durch die Verwendung der Elementarzusammensetzung von Ersatzbrennstoffen mittels C-, H-, N-, S- und O-Elementaranalyse.^{25,26} Die hier erhaltenen Verhältnisse der Elemente werden anschließend mit einem speziell für Ausgleichsrechnung optimierten Algorithmus zur Bestimmung des Gehaltes an Plastik (unabhängig von der Größe) berechnet.²⁷

$$X_b \cdot m_b + X_f \cdot m_f = \frac{TX_{Probe} - TX_i \cdot m_i}{1 - m_i} \quad \text{Gl. 1}$$

Das zugrundeliegende mathematische Gleichungssystem (vgl. Gl. 1) beruht auf den für die Elemente ($X = \text{C, H, N, S}$ und O sowie weitere, wenn erforderlich) einzeln aufzustellenden Gleichungen. Die Elementarzusammensetzung der Probe (TX_{Probe}) und der korrespondierenden Asche (TX_i) sowie der Aschegehalt (m_i) sind dabei die messbaren Parameter. Die erforderlichen Inputwerte der Reinfractionen X_b (biogen) und X_f (fossil), stellen einen für diese Methode entscheidenden Punkt dar. Diese müssen möglichst genau bestimmt werden und sind klassischerweise nicht direkt durch Elementaranalyse zu erschließen, es sei denn es sind nicht kontaminierte Reinfractionen vorhanden. Die unbekanntes Massefraktionen m_b (biogen) und m_f (fossil, Plastik) können abschließend durch Ausgleichsrechnung des überbestimmten Gleichungssystems berechnet werden.

2 Methodik

2.1 Theoretische Grundlagen

Die aBM basiert auf den signifikanten Unterschieden der elementaren Zusammensetzung trockener und aschefreier biogener Substanz und trockener und aschefreier fossiler Substanz (z.B. Kunststoffe). Im Speziellen werden die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel verwendet, um den entsprechenden Anteil an biogenem Material und Kunststoffen in einer Probe zu bestimmen. Im Gegensatz zu Kunststoffen weisen biogene Materialien in der Regel einen hohen Sauerstoffanteil (40 - 50 %) auf, während synthetische Polymere entweder keinen Sauerstoff (PE, PP, PVC, PS) enthalten oder einen geringeren Sauerstoffgehalt (PUR, PET) aufweisen als biogene Materialien. Darüber hinaus weisen gängige Polymertypen (PE, PP, PS) deutlich höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte auf als typische biogene Materialien. Die Annahme eines niedrigen Kohlenstoffgehalts für biogene Stoffe ist jedoch nicht immer korrekt. So haben beispielsweise Fette, die potenzielle Bestandteile einer biogenen Matrix sind, eine im Vergleich mit einigen Kunststoffen recht ähnliche elementare

Zusammensetzung – insbesondere bei Mischungen verschiedener Polymertypen (vgl. Abbildungen 1 und 2)

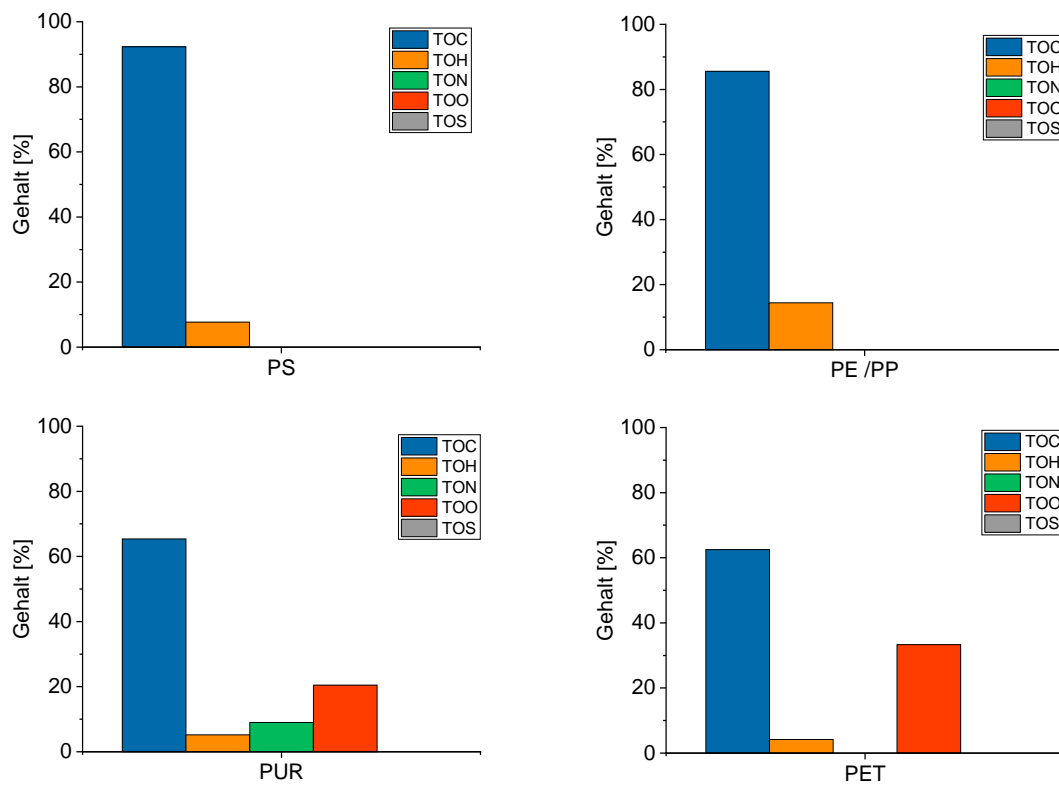


Abbildung 1: Elementarzusammensetzung gängiger Kunststoffe.

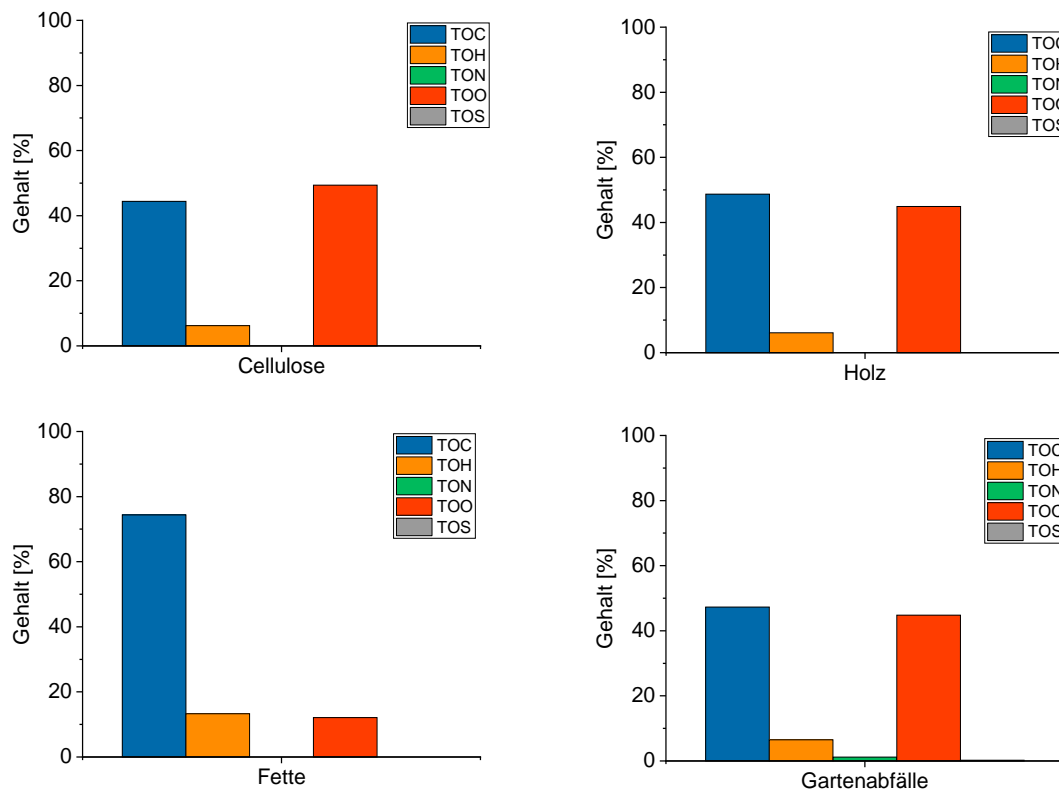


Abbildung 2: Elementarzusammensetzung gängiger biogener Materialien.

Entsprechend der unterschiedlichen elementaren Zusammensetzung von fossilen und biogenen Stoffen teilt die aBM den wasser- und aschefreien Teil einer Umweltprobe theoretisch in zwei verschiedene Fraktionen auf: den fossilen Anteil, der dem Kunststoffgemisch innerhalb einer Probe entspricht, und den biogenen Anteil. Letzteres kann als Probenmatrix der verschiedenen biogenen Materialien wie Algen, natürlichen Fettsäuren oder Holz verstanden werden. Unter diesem Gesichtspunkt stellt der aschefreie Teil der Umweltprobe ein unbekanntes Verhältnis von biogenen und fossilen Stoffen dar. Wenn die Elementzusammensetzung der beiden reinen Fraktionen (biogen und fossil) bekannt ist und die Elementzusammensetzung der zugrunde liegenden Probe im Labor gemessen wurde, wird das biogene/fossile Verhältnis berechenbar. Ein Gleichungssystem, das sich aus Massenbilanzen der chemischen Elemente C, H, N, S, O zusammensetzt - siehe Gl. 2 - dient als Ausgangspunkt für diese Berechnungen.

$$TOC_{Sample} = x_B * TOC_B + x_P * TOC_P$$

$$TOH_{Sample} = x_B * TOH_B + x_P * TOH_P$$

$$TOO_{Sample} = x_B * TOO_B + x_P * TOO_P$$

Gl. 2

$$TON_{Sample} = x_B * TON_B + x_P * TON_P$$

$$TOS_{Sample} = x_B * TOS_B + x_P * TOS_P$$

2.2 Praktische Durchführung

Getrocknete Mikroplastik-Proben sind in der Regel festes und mitunter sehr heterogenes Material. Die Zerkleinerung auf eine geeignete Partikelgröße mit akzeptabler Homogenität ist daher ein entscheidender Schritt innerhalb des Analyseprozesses. Grundsätzlich kann die Mahltechnik einen Einfluss auf die resultierende Elementzusammensetzung haben, insbesondere wenn während des Mahlvorgangs hohe Temperaturen auftreten. Für einfache Matrices kann ein einzelner Mahlvorrichtung ausreichend sein, wobei sich in diesem Zusammenhang eine Ultrazentrifugalmühle bewährt hat. Der Einsatz der Ultrazentrifugalmühle in Verbindung mit einem Kühlträger (Flüssigstickstoff) ist sinnvoll, um Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Polymere durch Reibungsüberhitzung zu vermeiden. Komplexere Probenmatrices können jedoch eine Kombination verschiedener Mühlen mit unterschiedlichen Mahltechniken erfordern (z.B., wenn die Probe einen hohen Anteil an Cellulosefasern enthält).^{25,26}

Prinzipiell existieren weitere Aufarbeitungsmethoden, um (in den meisten Fällen), die Proben aufzukonzentrieren und einen höheren und damit leichter detektierbaren Mikroplastikanteil zu generieren. Im Zusammenhang mit der hier vorgestellten Methode soll auf den Vergleich der direkten Analyse einer nicht weiter aufgearbeiteten Probe mit der weit verbreiteten Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid eingegangen werden. Diese erweiterte Aufarbeitung dient im Wesentlichen dazu, den leicht zu oxidierbaren Anteil an biogener Materie zu verkleinern, um auf diesem Weg eine künstliche Anreicherung zu erreichen. Ein weiterer Vorteil, der insbesondere für thermogravimetrische Methoden gilt, ist die Vereinfachung der biogenen Matrix. Da in der Regel nur Holz oder Gerüststrukturen nach der Oxidation vorhanden sind, gibt es weniger Signale bei der Massenspektrometrie bzw. das Verhältnis der Elemente bei der Elementarbestimmung kann mit geringerer Unsicherheit angenommen werden. Nichtsdestotrotz beinhaltet diese Methodik auch eine gewisse Unsicherheit bzw. einen systematischen Fehler, da verschiedene Kunststoffarten sensibel auf die Oxidation reagieren. Hier sind vor allem Polykondensationsprodukte wie Polyester und Polyamide, gealterte Kunststoffe, sowie generell hochfunktionalisierte Kunststoffe zu nennen.

Im Labor wird das Probenmaterial nach erster Trocknung (bei 105 °C und bis zur Gewichtskonstanz) aufgemahlen und aus dem Massenverlust der Trocknung der Wassergehalt berechnet. Aus der aufgemahlten Probe können nun die C, H, N, S und O-Werte per Elementaranalyse bestimmt werden, welche den ersten Teil der erforderlichen Inputdaten darstellen. Zusätzlich wird die restliche Probe zur Aschegehaltsbestimmung verwendet.

Die getrocknete, noch nicht aufgemahlene Probe kann entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise zur oxidativen Aufarbeitung genutzt werden, indem sie mit Wasserstoffperoxid (30 %) versetzt wird und über 72 h zur Reaktion stehen gelassen wird. Der daraus resultierende Rückstand wird wiederum getrocknet, aufgemahlen und anschließend für die Aschegehaltsbestimmung sowie direkte Elementaranalyse verwendet. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die oxidative Aufarbeitung durchaus auch an der bereits aufgemahlten Probe durchgeführt werden kann, wenn ausgeschlossen ist, dass die erhöhte Oberfläche und Reaktivität der Probe keine Veränderung der Reaktivität des Kunststoffes gegenüber Wasserstoffperoxid bedingt.

Der Aschegehalt wird durch Glühen bei 550 °C bestimmt, wobei die Asche selbst ebenfalls auf ihre Elementarparameter hin untersucht wird. Sowohl der Aschegehalt als auch die Zusammensetzung der Asche stellen den zweiten Teil der erforderlichen Inputparameter, welcher experimentell bestimmbar ist.

Der letzte Teil der Inputparameter, muss, wie bereits erwähnt, entweder über eine Schätzung der Reinstoffe oder über die Bestimmung der Elementarparameter reiner Fraktionen (biogen/Kunststoff) erhalten werden. Eine Übersicht über beide Aufarbeitungsmethoden kann dem Fließdiagramm in Abbildung 3 entnommen werden.

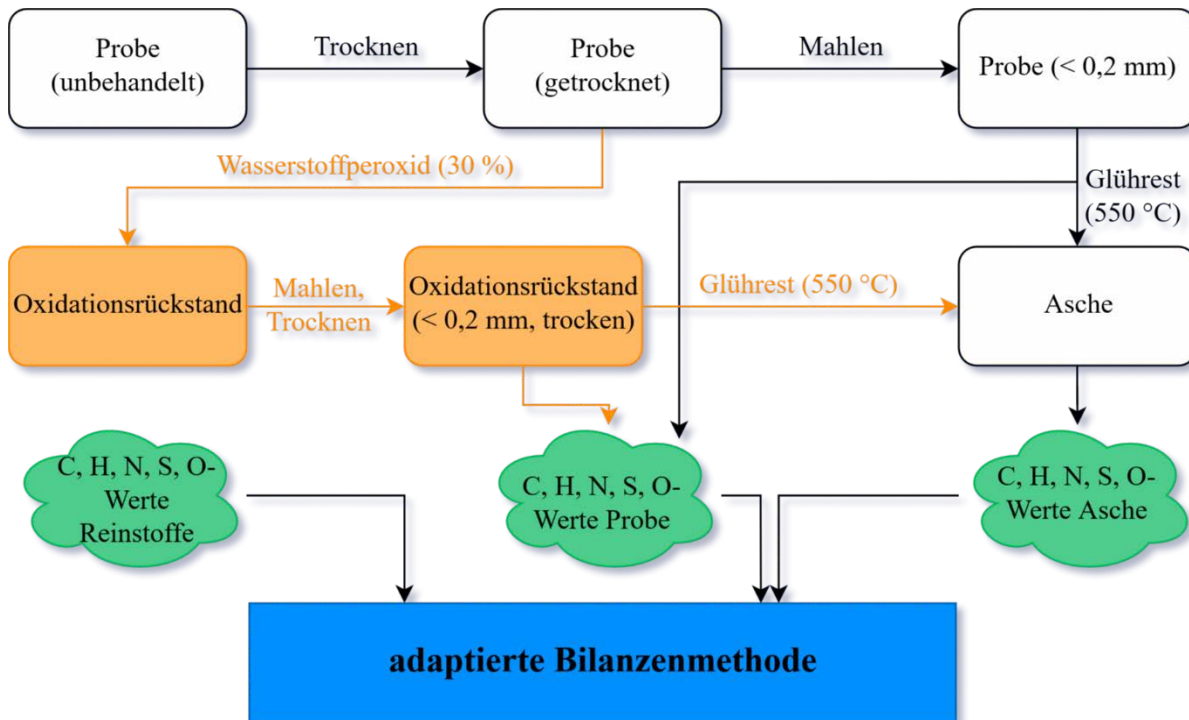


Abbildung 3: Fließdiagramm der adaptierten Bilanzenmethode (direkt und mit oxidativer Aufarbeitung).

3 Ergebnisse und Diskussion

Wie schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert, sind möglichst genaue Inputdaten der Reinstoffe bzw. Reinfractionen Biogen und Kunststoff für die aBM entscheidend. Aus diesem Grund sollte bei geeigneter Matrix und ausreichend Probe bei jedem neuen Probenotyp ein Vergleich zwischen direkter Aufarbeitung und oxidativer Aufarbeitung durchgeführt werden. Je nach Matrix kann es zudem erforderlich sein, evtl. vorhandene Fette zu entfernen, was durch eine alkalische Verseifung mit Kalilauge oder Natronlauge erreicht werden kann. Da in der Regel keine isolierten Reinfractionen, insbesondere von der biogenen Fraktion, zur Verfügung stehen, kann durch die weitere Aufarbeitung die Unsicherheit der Inputwerte deutlich verringert werden. Bei einer Routineanalytik im weiteren Verlauf (z.B. Monitoring) kann bei zu erwartend gleichbleibender Matrix meist auf die oxidative Aufarbeitung verzichtet werden, wenn der Vergleich beider Methode eine gute Übereinstimmung erzielte.

Ein weiteres mögliches Hilfsmittel zur genauen Bestimmung zumindest der Kunststoff-Fraktion können andere spektroskopische oder spektrometrische Methoden darstellen. Sowohl IR/Raman basierte Methoden als auch TED-GCMS/Pyr-GCMS Analysen erlauben die Identifikation der Kunststoffe. Wenn dies repräsentativ für eine Probe durchgeführt werden kann, ist dies ein probates Mittel, um zum Beispiel zum Start einer Messkampagne die entsprechende Fraktion einmalig genau zu definieren. Insbesondere bei der Kunststoff-Fraktion ist mit keiner großen Variabilität zu rechnen, wenn es nicht durch eine Betriebsstörung zu einer Kontamination der Umwelt mit einem spezifischen Kunststoff-Typ kommt, der das „übliche“ Verhältnis verschiebt oder einen entsprechenden Anlagen-Ablauf entsprechend verändert.

Bisher durchgeführte Vergleiche zwischen einem Teil einer nicht aufgearbeiteten Probe und einem zweiten Teil einer durch H_2O_2 aufgearbeiteten Probe mit bekannter Kunststofffraktion zeigen sehr gute Übereinstimmungen. Durch die präziseren Inputinformationen für die oxidierte Fraktion, die nach 72 h Behandlung mit Wasserstoffperoxid meist nur noch Holz aufwies, konnten bei der Bestimmung des Mikroplastik-Gehalts deutlich geringere Unsicherheiten erzielt werden (vgl. Abbildung 4).

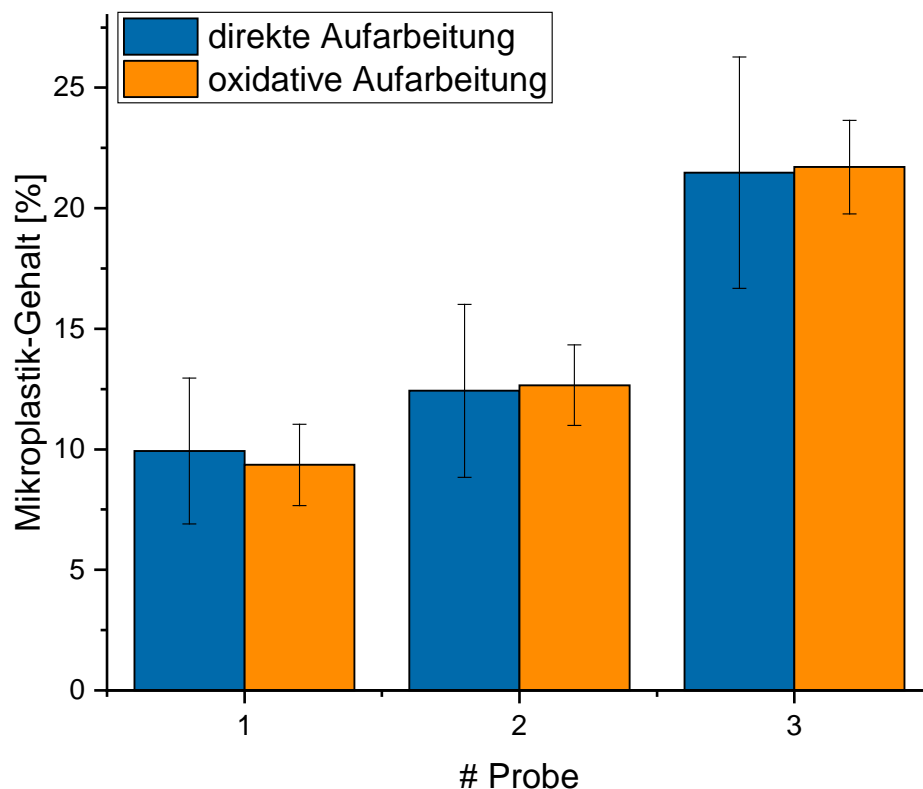


Abbildung 4: Vergleich zwischen direkter und oxidativer Aufarbeitung mittels Wasserstoffperoxids

Der Vergleich der verschiedenen Quantifizierungs-Methoden untereinander ist sehr schwierig, da u.a. von den spektroskopischen Methoden Massenangaben nicht erfasst oder nur sehr schwer approximiert werden können. Zur prinzipiellen Überprüfung einer Methode können Wiederfindungsversuche mit definierten Mengen an zugesetztem Kunststoff durchgeführt werden. Die zur Wiederfindung zugesetzten Mengen an Kunststoff sollten im Bereich der detektierten Mikroplastik-Gehälter gewählt werden und in einer ähnlichen Größenverteilung vorliegen. Dies dient zum Ausschluss weiterer Effekte, die, wie schon in Kapitel 2 besprochen, auf die Behandlung mit Wasserstoffperoxid zurückzuführen sind.

Bei Untersuchungen an Proben mit bekannter Kunststofffraktion konnten gute Übereinstimmung erzielt werden, nachdem die Proben mit definierten Mengen an gemahlenem PE/PP versetzt wurden (vgl. Abbildung 5).

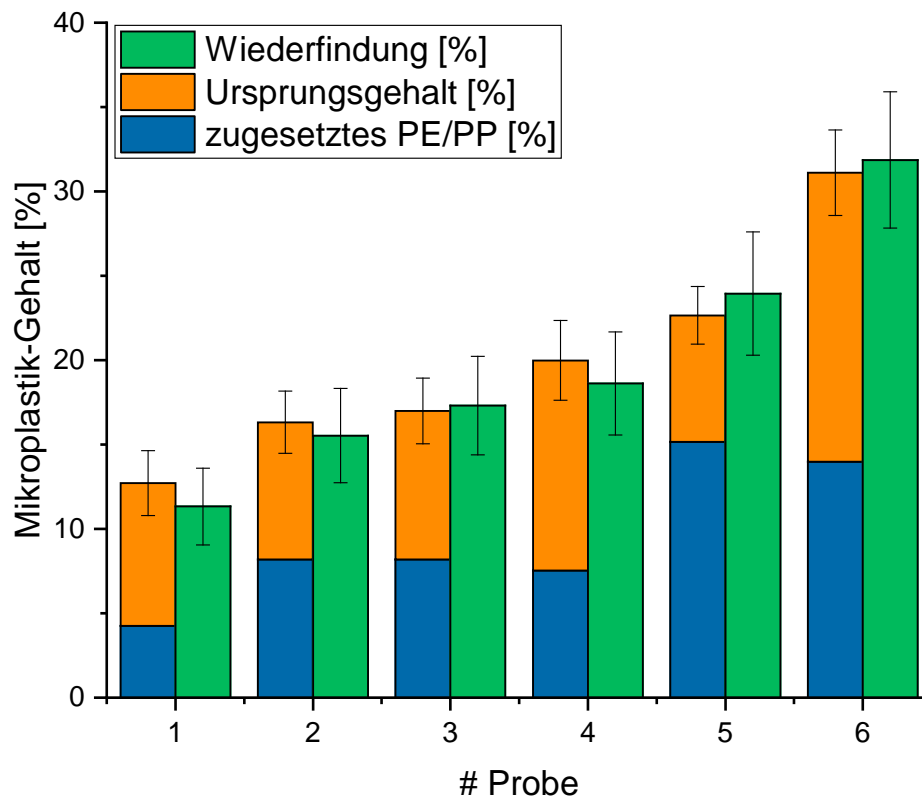


Abbildung 5: Wiederfindung mit unterschiedlichen Mengen zugesetztem PE/PP.

Wie auch schon Schwarzböck et al. in den vorangegangenen Studien zeigen konnten, lassen sich mit der aBM mit geringem methodischem und apparativem Aufwand sehr gute Ergebnisse erzielen.^{25,26} Der Vorteil liegt dabei klar bei den geringen Kosten und dem geringen (zeitlichen) Analyseaufwand, da lediglich die Glührestbestimmung eine zeitliche Hürde darstellt, die aber konsequenter Weise

nicht aktiv betreut werden muss. Der initiale Aufwand bei neuen, unbekanntenen Proben kann dennoch etwas höher liegen, da sichergestellt werden muss, dass die Inputdaten für die Reinstoffe möglichst genau zur Verfügung stehen, um das bestmögliche Ergebnis zu erzielen. Jedoch war dies in der Vergangenheit weniger ein Problem, da sich herausstellte, dass die meisten bisher untersuchten Proben eine wenig von PE/PP/PS abweichende Kunststoff-Zusammensetzung aufweisen. In der Literatur ist dies ebenfalls bekannt, da Untersuchungen an verschiedenen Probenahmestellen meist ebenso die in der Verpackungsindustrie verbreiteten Polymere PE/PP/PS ergeben.^{28,29} Spezielle Proben, wie zum Beispiel aus Industrieabläufen, besitzen je nach Industriezweig klarerweise eine andere Zusammensetzung, die aber in der Regel bekannt ist oder zumindest recherchiert werden kann. Makroplastik weist hingegen eine etwas andere Zusammensetzung auf, da hier PET eine größere Rolle spielt und auch Straßenablauf mit einem dominierenden Anteil an Reifenabrieb sowie Meeres- und Ozeansedimente weichen von dieser Verteilung ab.^{30,31}

Die prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten konnten bisher vor allem theoretisch, in künstlichen Laborproben und an verschiedenen praktischen Beispielen getestet werden. Nichtsdestotrotz ist das Einsatzgebiet bisher noch relativ unbekannt, da – und hier unterscheidet sich diese Methodik kaum von den weiter verbreiteten Techniken – jede Probe und Probenahme in Abhängigkeit von Matrix und Konzentration spezielle Anforderungen an die präparative Aufarbeitung stellen. Der Vorteil der aBM liegt vor allem in der Flexibilität des Messverfahrens, da die Probe sowohl chemisch als auch mechanisch vorbehandelt werden kann. Die mechanische Vorbehandlung (die Zerkleinerung und das Aufmahlen) stellt einen großen Vorteil dar, da auf diesem Wege auch sehr heterogene Proben analysiert werden können, bei denen das Probenvolumen und die Heterogenität ansonsten eine repräsentative Analyse verhindern.

Im Gegensatz zu spektroskopischen Methoden, die eine Mindestgröße der Partikel erfordern (alle Partikel unterhalb werden also nicht erfasst und detektiert), oberhalb dieser aber prinzipiell ohne Nachweisgrenze arbeiten können, besitzt die aBM sehr wohl eine Nachweisgrenze des Gehaltes. Diese ist zudem dynamisch, da sie von der Qualität der Inputparameter und dem zu erwartenden Kunststoff abhängt. Im Sinne der Messgenauigkeit der Elementaranalyse ist es in jedem Fall schwieriger PET in einer Fettmatrix zu detektieren, als PS in einer Matrix aus reinem Holz. Der entscheidende Faktor ist, neben der genauen Quantifizierung der Inputparameter, der Unterschied zwischen biogener und Kunststoff-Fraktion. Höhere Datenunsicherheiten bedeuten immer höhere Nachweisgrenzen. Daher muss kritisch beurteilt werden, wenn das Verfahren in unkontrollierten Feldversuchen angewendet werden soll. Eine Schuss-Ins-Blaue-Analyse eines

Auslaufs oder eines Gewässers ist ohne eine gezielte Beschaffung von Input-Daten oder eine erweiterte Probenahme auch für reine biogene Materie und Kunststoffe nicht ratsam. Bei verfügbaren oder leicht zugänglichen Informationen bietet diese Methode aber eine sehr gute Möglichkeit, kostengünstig und routinemäßig auf eine Mikroplastik-Kontamination zu prüfen. Dies gilt insbesondere bei der Überprüfung von kontrollierten Probenahmestellen, bei denen sich die Bedingungen nicht in größerem Umfang ändern.

Die Ergänzung der verschiedenen Analysemethoden untereinander, wie sie auch hier beschrieben wurde, stellt einen wichtigen Punkt für zukünftige Projekte und auch Normen da. Neben der Tatsache, dass sich viele Methoden in gewissen Teilaspekten gut ergänzen, sollte eine Harmonisierung angestrebt werden, um die verschiedenen Ansätze vergleichbar zu machen und eine vielseitigere Anwendung zu ermöglichen.

4 Literatur

- (1) Derraik, J. G. B. The Pollution of the Marine Environment by Plastic Debris: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44* (9), 842–852. DOI 10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- (2) Leslie, H. A.; van der Meulen, M. D.; Kleissen, F. M.; Vethaak, A. D. Microplastic Litter in the Dutch Marine Environment Providing Facts and Analysis for with Marine Microplastic Litter. *Deltares* **2011**, 104. DOI 1203772-000.
- (3) Law, K. L.; Thompson, R. C. Microplastics in the Seas. *Science* (80-.). **2014**, *345* (6193), 144–145. DOI 10.1126/science.1254065.
- (4) Moore, C. J. Synthetic Polymers in the Marine Environment: A Rapidly Increasing, Long-Term Threat. *Environ. Res.* **2008**, *108* (2), 131–139. DOI 10.1016/j.envres.2008.07.025.
- (5) Elert, A. M.; Becker, R.; Duemichen, E.; Eisentraut, P.; Falkenhagen, J.; Sturm, H.; Braun, U. Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 1256–1264. DOI 10.1016/J.ENVPOL.2017.08.074.
- (6) Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.-T.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2013**, *15* (10), 1949. DOI 10.1039/c3em00214d.
- (7) Desforges, J. P. W.; Galbraith, M.; Dangerfield, N.; Ross, P. S. Widespread Distribution of Microplastics in Subsurface Seawater in the NE Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *79* (1–2), 94–99. DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- (8) Liebmann, B. *Mikroplastik in Der Umwelt*; 2015.
- (9) Hohenblum, P.; Frischenschlager, H.; Konecny, H.; Robert, R.; Uhl, M.; Mühlegger, S.; Hohenblum, P.; Helmut Habersack, Marcel Liedermann, P. G.; Frischenschlager, H.; Weidenhiller, B.; et al. *Plastik in Der Donau*; Wien, 2015.
- (10) Rocha-Santos, T.; Duarte, A. C. A Critical Overview of the Analytical Approaches to the Occurrence, the Fate and the Behavior of Microplastics in the Environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2015**, *65*, 47–53. DOI 10.1016/j.trac.2014.10.011.

- (11) Imhof, H. K.; Laforsch, C.; Wiesheu, A. C.; Schmid, J.; Anger, P. M.; Niessner, R.; Ivleva, N. P. Pigments and Plastic in Limnetic Ecosystems: A Qualitative and Quantitative Study on Microparticles of Different Size Classes. *Water Res.* **2016**, *98*, 64–74. DOI 10.1016/j.watres.2016.03.015.
- (12) Mintenig, S. M.; Bänderlein, P. S.; Koelmans, A. A.; Dekker, S. C.; van Wezel, A. P. Closing the Gap between Small and Smaller: Towards a Framework to Analyse Nano- and Microplastics in Aqueous Environmental Samples. *Environ. Sci. Nano* **2018**, *5* (7), 1640–1649. DOI 10.1039/C8EN00186C.
- (13) Mintenig, S. M.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdt, G. Low Numbers of Microplastics Detected in Drinking Water from Ground Water Sources. *Sci. Total Environ.* **2019**, *648*, 631–635. DOI 10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.178.
- (14) Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3060–307. DOI dx.doi.org/10.1021/es2031505.
- (15) Lenz, R.; Enders, K.; Stedmon, C. A.; MacKenzie, D. M. A.; Nielsen, T. G. A Critical Assessment of Visual Identification of Marine Microplastic Using Raman Spectroscopy for Analysis Improvement. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *100* (1), 82–91. DOI 10.1016/j.marpolbul.2015.09.026.
- (16) Käßler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K. J.; Voit, B. Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (29), 8377–8391. DOI 10.1007/s00216-016-9956-3.
- (17) Nuelle, M. T.; Dekiff, J. H.; Remy, D.; Fries, E. A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments. *Env. Pollut.* **2014**, *184*, 161–169. DOI 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- (18) Fischer, M.; Scholz-Böttcher, B. M. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (9), 5052–5060. DOI 10.1021/acs.est.6b06362.
- (19) Dümichen, E.; Barthel, A.-K.; Braun, U.; Bannick, C. G.; Brand, K.; Jekel, M.; Senz, R. Analysis of Polyethylene Microplastics in Environmental Samples, Using a Thermal Decomposition Method. *Water Res.* **2015**, *85*, 451–457. DOI 10.1016/j.watres.2015.09.002.
- (20) Dümichen, E.; Eisentraut, P.; Bannick, C. G.; Barthel, A.-K.; Senz, R.; Braun, U. Fast Identification of Microplastics in Complex Environmental Samples by a Thermal Degradation Method. *Chemosphere* **2017**, *174*, 572–584. DOI 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.02.010.
- (21) Eisentraut, P.; Dümichen, E.; Ruhl, A. S.; Jekel, M.; Albrecht, M.; Gehde, M.; Braun, U. Two Birds with One Stone—Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2018**, *5* (10), 608–613. DOI 10.1021/acs.estlett.8b00446.
- (22) Rodríguez Chialanza, M.; Sierra, I.; Pérez Parada, A.; Fornaro, L. Identification and Quantitation of Semi-Crystalline Microplastics Using Image Analysis and Differential Scanning Calorimetry. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (17), 16767–16775. DOI 10.1007/s11356-018-1846-0.
- (23) Mohn, J.; Szidat, S.; Fellner, J.; Emmenegger, L. Determination of Biogenic and Fossil CO₂ Emitted by Waste Incineration. *EMPA Act.* **2008**, *99* (2008–2009), 80. DOI 10.1016/j.biortech.2007.11.042.
- (24) Fellner, J.; Cencic, O.; Rechberger, H. A New Method to Determine the Ratio of Electricity Production from Fossil and Biogenic Sources in Waste-to-Energy Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (7), 2579–2586. DOI 10.1021/es0617587.

Thermogravimetrische Bestimmung von Mikroplastik in Umweltproben

- (25) Schwarzböck, T.; Aschenbrenner, P.; Spacek, S.; Szidat, S.; Rechberger, H.; Fellner, J. An Alternative Method to Determine the Share of Fossil Carbon in Solid Refuse-Derived Fuels – Validation and Comparison with Three Standardized Methods. *Fuel* **2018**, *220*, 916–930. DOI 10.1016/J.FUEL.2017.12.076.
- (26) Schwarzböck, T.; Van Eygen, E.; Rechberger, H.; Fellner, J. Determining the Amount of Waste Plastics in the Feed of Austrian Waste-to-Energy Facilities. *Waste Manag. Res.* **2017**, *35* (2), 207–216. DOI 10.1177/0734242X16660372.
- (27) Fellner, J.; Aschenbrenner, P.; Cencic, O.; Rechberger, H. Determination of the Biogenic and Fossil Organic Matter Content of Refuse-Derived Fuels Based on Elementary Analyses. *Fuel* **2011**, *90* (11), 3164–3171. DOI 10.1016/j.fuel.2011.06.043.
- (28) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782. DOI 10.1126/sciadv.1700782.
- (29) PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2016*; 2016.
- (30) Wang, J.; Tan, Z.; Peng, J.; Qiu, Q.; Li, M. The Behaviors of Microplastics in the Marine Environment. *Mar. Environ. Res.* **2016**, *113* (October), 7–17. DOI 10.1016/j.marenvres.2015.10.014.
- (31) Ivar Do Sul, J. A.; Costa, M. F. The Present and Future of Microplastic Pollution in the Marine Environment. *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 352–364. DOI 10.1016/j.envpol.2013.10.036.

Korrespondenz an:

Dr. Ole Mallow

Technische Universität Wien,
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

Tel.: +43 (1) 58801 22685

Mail: ole.mallow@tuwien.ac.at

Mikroplastik in Kläranlagenabläufen und Mischwasserüberläufen

Vanessa Spelthahn, Regina Dolny, Carolin Giese, Kai Griebel,
Simone Lechthaler, Johannes Pinnekamp, Volker Linnemann

Krefelder Str. 299, 52070 Aachen, Deutschland

Abstract: In the context of the research project “Emissions of microplastics from sewage systems – sewage treatment plants and combined sewer overflow treatment plant (MiKaMi)”, funded by the Ministry of Environment, Agriculture, Nature Conservation and Consumer Protection of the State of NRW, Germany, the entry potential of microplastic particles (MP) from sewage systems will be investigated. For this purpose sewage treatment plants with different expansion and purification technologies, as well as a combined sewer overflow treatment plant, are examined. The first results show a very good cleaning capacity (> 99.99 %) of wastewater treatment plants with sandfiltration for microplastic particles. The MP-concentration of the final effluent is 0.0009 mg/l (median). In contrast to this, the amount of MP in the overflow of a stormwater tank is even higher (0.29 mg/l, median). The entry pathway of MP into surface waterbodies via stormwater tanks seems to be more relevant than the effluent of a wastewater treatment plant according to the amount of discharge of MP concentration.

Key Words: microplastics, cleaning capacity, wastewater treatment plants, stormwater tanks with overflow

1 Einführung

Seit den 1950er Jahren werden Kunststoffe produziert und die weltweite Kunststoffproduktion steigt seitdem stetig an. Im Jahr 2018 lag die Kunststoffproduktion bei 348 Mio. Mg (Plastics Europe, 2018). Die Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffen sind vielfältig und aus dem gesellschaftlichen Leben nicht mehr weg zu denken. Dies zeigt sich auch durch hohe Kontaminationen der Binnengewässer und des Meeres durch Plastikmüll. Bereits in den 1970er Jahren berichteten Carpenter et al. (1972) von Kunststoffgranulaten, die an der Oberfläche des Nordatlantiks aufzufinden waren.

Heutzutage beschäftigen u.a. Mikrokunststoffe (ugs. Mikroplastik, < 5 mm) die Politik, Wissenschaft und Verbraucher. Hierbei wird zwischen primärem und sekundärem Mikrokunststoff unterschieden. Zu primären Mikrokunststoffen zählen Kunststoffgranulate und -zusätze, die z.B. Bestandteil von Kosmetika und Peelings sind. Sekundäre Mikrokunststoffe sind Kunststoffabfälle, die im Laufe der Zeit u.a. infolge von Alterungsprozessen oder mechanischem Abrieb fragmentieren und einen immer kleineren Durchmesser aufweisen, bis sie letztlich < 5 mm groß sind und somit zu Mikrokunststoffen zählen.

Der Einsatz von Kunststoffen als Rohstoff sowie bereits weiterverarbeiteter Kunststoffprodukte werden mittlerweile kritisch hinterfragt. Dies hat zur Folge, dass sich im Dezember 2018 Unterhändler des EU-Parlaments sowie der EU-Staaten darauf einigten, Einweg-Plastikartikel, wie bspw. Trinkhalme EU-weit zu verbieten. Die Umweltverschmutzung durch achtlos weggeworfene Kunststoffprodukte soll somit vermindert werden. Besonderes Augenmerk liegt auf der Belastungssituation der Oberflächengewässer und welche maßgeblichen Eintragspfade für ihre Verschmutzung verantwortlich sind.

Mikrokunststoffe können über verschiedenste Wege in die Gewässer gelangen, so dass die eingetragenen Mengen schwer abzuschätzen sind. Ein möglicher Eintragspfad von Mikrokunststoffen in die aquatische Umwelt ist die Abwasserentsorgung.

Den Kläranlagen wurden zunächst eine unzureichende Reinigungsleistung bzgl. Mikrokunststoffe zugeschrieben, jedoch konnten bereits mehrere Studien belegen, dass der Rückhalt von Mikrokunststoffen auf Kläranlagen sehr gut ist (Universität Bayreuth, 2015; Dris et al., 2015; Talvitie et al., 2015, Carr et al., 2016; Murphy et al., 2016; Spelthahn et al., 2019). Bisher weniger im Fokus stehen die Misch- und Regenwasserbehandlungsanlagen, die bei entsprechend starken Regenereignissen durch Sedimentationsprozesse mechanisch gereinigtes Abwasser u.a. mit Reifenabrieb in die Gewässer entlasten. Hierbei findet im Gegensatz zu den Kläranlagen keine kontinuierliche Abwassereinleitung statt, dennoch werden über das Jahr betrachtet diskontinuierlich erhebliche Abwassermengen bei Abschlagsereignissen in die Gewässer eingeleitet. Bertling et al. (2018) schätzen, dass in Deutschland ca. $1.200 \text{ g}/(\text{E}\cdot\text{a})$ Reifenabrieb anfallen. Demgegenüber steht ein Faserabrieb bei der Textilwäsche von ca. $80 \text{ g}/(\text{E}\cdot\text{a})$. Die anfallende Menge bei der Textilwäsche entspricht dem unmittelbaren Mikrokunststoffeintrag ins Abwasser. Der Verbleib des dargestellten

Reifenabriebs ist bislang ungeklärt, in erster Näherung ist jedoch davon auszugehen, dass ein großer Teil im Regenwetterfall bei innerörtlichen Straßen in die Kanalisation gelangt.

Der Eintrag über diverse Mikrokunststoffquellen ist nicht stichhaltig quantifiziert und weiterhin existieren derzeit keine systematischen einheitlichen Untersuchungen zum Eintrag von Mikrokunststoffen in Oberflächengewässer durch siedlungswasserwirtschaftliche Anlagen.

Ferner stehen aktuell zur Probenahme und Analytik von Mikrokunststoffen noch keine vereinheitlichten Strategien und Technologien zur Verfügung (Wagner et al., 2014; Dris et al., 2015; Löder et al., 2015; Eerkes-Medrano et al., 2015; Bayo et al., 2016; Carr et al. 2016; Duis und Coors, 2016; Murphy et al., 2016; Elert et al. 2017; Leslie et al., 2017; Mahon et al., 2017; Mintenig et al., 2017; Ribeiro-Claro et al. 2017; Ziajahromi et al., 2017, Lares et al., 2018; Li et al., 2018). Aus diesem Grund beschäftigen sich aktuell mehrere Forschungsprojekte mit der Weiterentwicklung und Validierung der Analytik mit dem Ziel einer Bewertung von Mikrokunststoffen (u.a. BMBF-Förderinitiative „Plastik in der Umwelt“, Forschungsprojekt „Mikroplastik im Wasserkreislauf“ (MiWa) und eigenes Projekt „MiKaMi“). Im Rahmen der BMBF-Förderinitiative „Plastik in der Umwelt“ wurde bereits ein Diskussionspapier „Mikroplastik-Analytik – Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren“ (Braun et al., 2018) veröffentlicht, das die verwendeten Untersuchungsverfahren zusammenführt, um eine Grundlage zur Methodenauswahl zu schaffen.

Im F&E-Projekt „MiKaMi - Eintrag von Mikrokunststoffen aus abwassertechnischen Anlagen – Kläranlagen und Mischwasserbehandlungsanlagen“ wird das Eintragspotenzial von Mikrokunststoffen aus verschiedenen abwassertechnischen Anlagen untersucht. Es sollen Kenntnisse über die Eintragsverteilung von Mikrokunststoffen aus kommunalen Kläranlagen im Vergleich zu einem Regenüberlaufbecken (Mischwasserbehandlung) erworben werden. Dazu wurden entsprechend der verschiedenen Probenahmestellen unterschiedliche Arten der Probenahme erarbeitet und ein Verfahren zum Nachweis von Mikrokunststoffpartikeln entwickelt und validiert.

2 Probenahme, Probenanreicherung und Probenvorbereitung

Die Bestimmung von Mikroplaststoffen in Gewässern und Abwässern erfordert in Abhängigkeit der verschiedenen Probenahmestelle unterschiedliche Arten der Probenahme und unterschiedliche Probenvolumina. Im Zulauf zur Kläranlage reichen wenige Liter aus, die mit automatischen Probenehmern entnommen werden können. Vom Kläranlagenablauf müssten jedoch mehrere tausend Liter untersucht werden, um Mikroplaststoffpartikel nachweisen zu können. Da es schwierig ist, ein so großes Volumen zwischenzuspeichern, wurde vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) eine Anreicherungsapparatur (Abbildung 1) entwickelt.

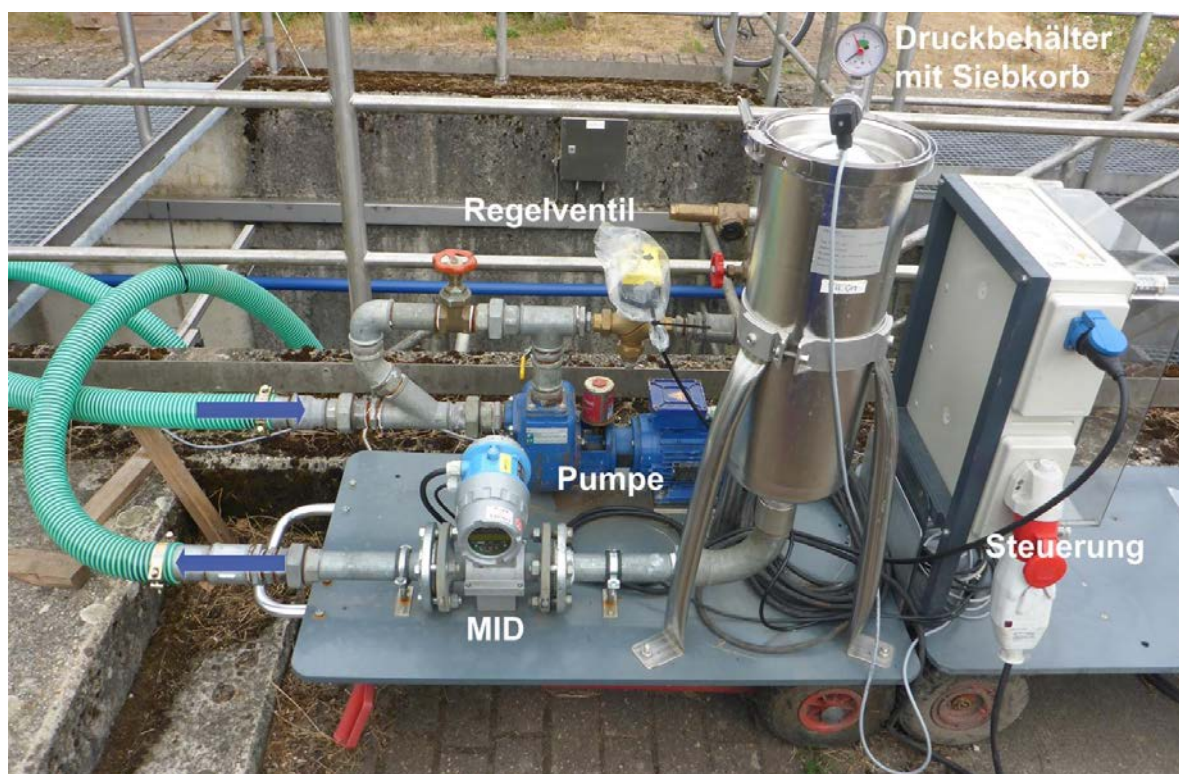


Abbildung 1: Anreicherungsapparatur zur Probengewinnung

Eine Kreiselpumpe fördert für 24 Stunden einen Teilstrom des Kläranlagenablaufs über einen Druckbehälter mit Siebkorb (Maschenweite $20\ \mu\text{m}$). Diese Maschenweite wurde zur Vergleichbarkeit mit anderen Studien (Talvitie und Heinonen, 2014; Talvitie et al., 2015; Carr et al., 2016; Universität Bayreuth, 2015) als untere Kappungsgrenze gewählt. Partikel $\geq 20\ \mu\text{m}$ und $< 5\ \text{mm}$ verbleiben auf dem Siebkorb, während das Abwasser zurück in das

Ablaufgerinne geleitet wird. Diese Art der Probenahme eignet sich auch für Probenahmen im Gewässer. Ein nachgeschaltetes induktives Messgerät am Ablaufschlauch ermöglicht die Erfassung der Durchflussmenge. Nach der Anreicherung in der Apparatur wird das im Siebkorb befindliche Material rückgespült und auf einer 20 µm-Filterrönde als Laborprobe erneut angereichert. Diese Filterrönde inkl. Probenmaterial ist die Ausgangsprobe für die Probenvorbereitung. (Linnemann et al, 2018)

Eine Probenvorbereitung für die Analytik ist notwendig, da die Proben Algen, (an-)organische Bestandteile und viskose Anlagerungen enthalten. Je nach Hintergrundmatrix dauert die Probenvorbereitung fünf bis sieben Tage, die vom ISA in Anlehnung an Löder et al. (2017) u.a. zeitlich optimiert wurde. Die Probenvorbereitung und Analytik wird vom institutseigenen umweltanalytischen Laboratorium durchgeführt. Abbildung 2 zeigt den schematischen Ablauf ab dem Zeitpunkt der Probenahme, über die organische und anorganische Matrixentfernung, die Größenfraktionierung und Analytik bis zur Auswertung.

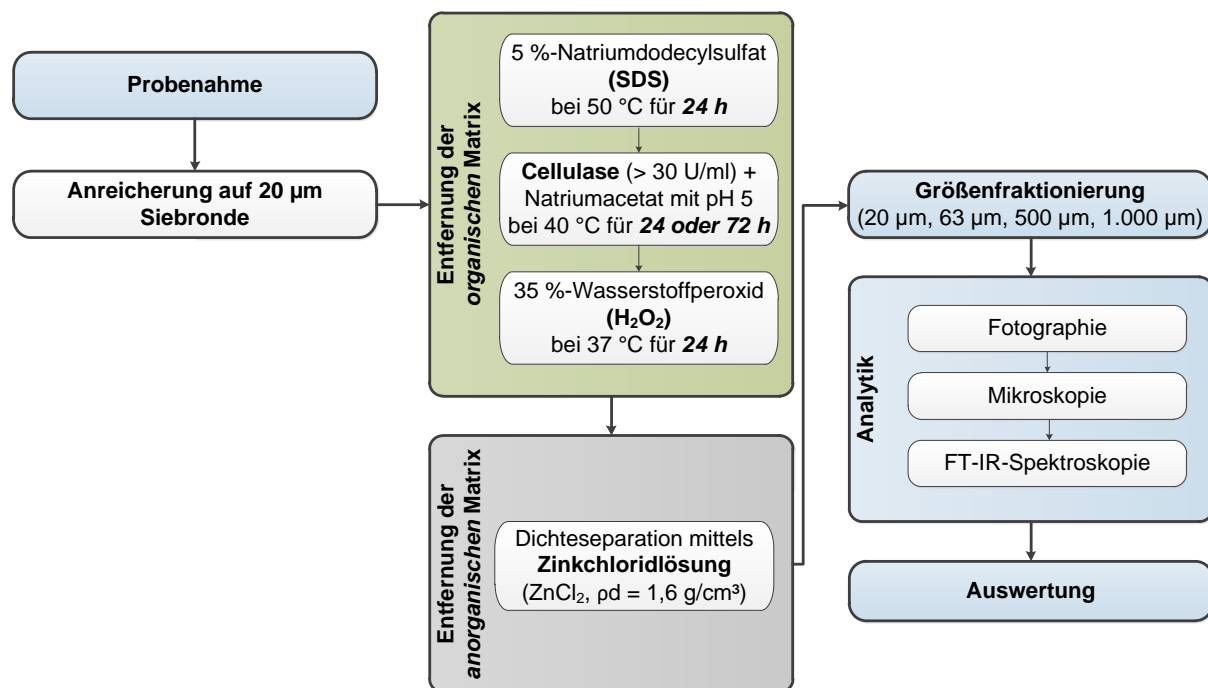


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung und Analytik für wässrige Proben im Projekt MiKaMi

Zunächst wird jede Probe auf einer 20 µm Filterrönde angereichert, über 24 Stunden getrocknet und anschließend gewogen. Danach wird die organische Hintergrundmatrix durch ein dreistufiges Verfahren entfernt:

1. Zugabe und Einwirkung von 5 %-Natriumdodecylsulfat (SDS) bei 50 °C für 24 Stunden
2. Zugabe und Einwirkung von Cellulase (> 30 U/ml) und Natriumacetat mit pH 5 bei 40 °C für 24 Stunden oder 72 Stunden in Abhängigkeit der Hintergrundmatrix
3. Zugabe und Einwirkung von 35 %-Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bei 37 °C für 24 Stunden

Somit dauert die Entfernung der organischen Hintergrundmatrix drei bzw. fünf Tage. Die anorganische Matrix wird mittels Dichteseperation (ZnCl₂; $\rho_d = 1,6 \text{ g/cm}^3$) abgetrennt.

Die Dichte der Lösung wurde in Abhängigkeit der höchsten der im Projekt MiKaMi zu untersuchenden Kunststoffe Polyamid (PA), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) ausgewählt. Danach wird das verbleibende Material mit einer Siebkaskade (1.000 μm , 500 μm , 63 μm , 20 μm) fraktioniert und 24 Stunden getrocknet. Die vorgenannten Trennschnitte wurden in Anlehnung der siedlungswasserwirtschaftlichen Relevanz und der in anderen Forschungsprojekten untersuchten Fraktionen gewählt. Die Trenngrenze 63 μm deckt sich bspw. mit dem in Deutschland verbreiteten Parameter für abfiltrierbare Stoffe < 63 μm (AFS₆₃), der den Feinanteil charakterisiert und zukünftig als Parameter für die Beurteilung der Verschmutzung von Niederschlagsabflüssen dienen soll (DWA A-102, 2016, Entwurf). (Linnemann et al, 2018)

Die Analytik umfasst die Bestimmung der Probenmasse, Fotografie, Mikroskopie, Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) sowie teilweise Thermoextraktion Desorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS). Mit der Probenmasse werden Frachten und Konzentrationen errechnet, womit eine Aussage über die Reinigungsleistung einer Kläranlage und über die Reinigungsstufen bzgl. Mikrokunststoffen möglich ist. Die Fotografie und Mikroskopie dienen der Unterscheidung von primären und sekundären Mikrokunststoffen sowie Fasern. Die anschließende FT-IR-Analytik gibt Aufschluss über die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit verschiedener Polymerarten. Mit der TED-GC-MS wird ebenfalls die Kunststoffart der Partikel bestimmt.

3 Untersuchung dreier Kläranlagen und einer Mischwasserbehandlungsanlage

Im Rahmen des Projektes MiKaMi werden drei verschiedene Kläranlagen untersucht, um Erkenntnisse über das Verhalten und den Verbleib von Mikroplastik innerhalb des Abwasserreinigungsprozesses zu erzielen. Die Kläranlagen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anschlussgrößen und Reinigungstechnologien:

- KA 1: ~35.000 EW, mechanisch-biologische Reinigungsstufe, anaerobe Schlammstabilisierung, Scheibenfilter (Maschenweite 10 µm)
- KA 2: ~7.000 EW, biologische Reinigungsstufe, simultan aerobe Schlammstabilisierung, Sandfiltration
- KA 3: ~500.000 EW, mechanische-biologische Reinigungsstufe, anaerobe Schlammstabilisierung, Ozonung, Klarwassernitrifikation, Sandfiltration

Abbildung 3 zeigt den Aufbau der Kläranlagen 1 und 2 mit den einzelnen Probenahmestellen.

Der Zulauf zur Kläranlage, der Ablauf der Nachklärung und der Ablauf der Filtration werden mittels 24-h-Mischproben (24-h-MP) beprobt, um die Gesamtreinigungsleistung zu ermitteln. Nicht alle Kläranlagen besitzen eine weitergehende Reinigungsstufe (Filtration), so dass mit der Untersuchung des Ablaufs der Nachklärung Ergebnisse zur Reinigungsleistung dieser Kläranlagen gewonnen werden. Tagesgänge werden durch 2-Stunden-Mischproben (2-h-MP) berücksichtigt. Hierfür werden Proben im Zulauf und im Ablauf der Kläranlage entnommen. In KA 3 werden ebenfalls an den zuvor genannten Stellen Proben entnommen. Das komplexere Fließschema dieser Kläranlage ist in Abbildung 4 dargestellt.

Zusätzlich wird in KA 3 das Verhalten von Mikroplastik innerhalb des Abwasserreinigungsprozesses (Detailbeprobung) untersucht. Im Zulauf zur Kläranlage, zum Sand-/Fettfang, zur Vorklärung, zur Belebungsstufe (Belebungsbecken und Nachklärung), im Ablauf der Nachklärung und im Ablauf der Filtration werden (qualifizierte) Stichproben (qSp) genommen. Außerdem werden der Primär- und Sekundärschlamm sowie das Prozesswasser untersucht. Zusätzlich sollen der anfallende Sand aus dem Sand-/Fettfang und das Rechengut bzgl. Mikroplastik analysiert werden (vgl. Abbildung 4).

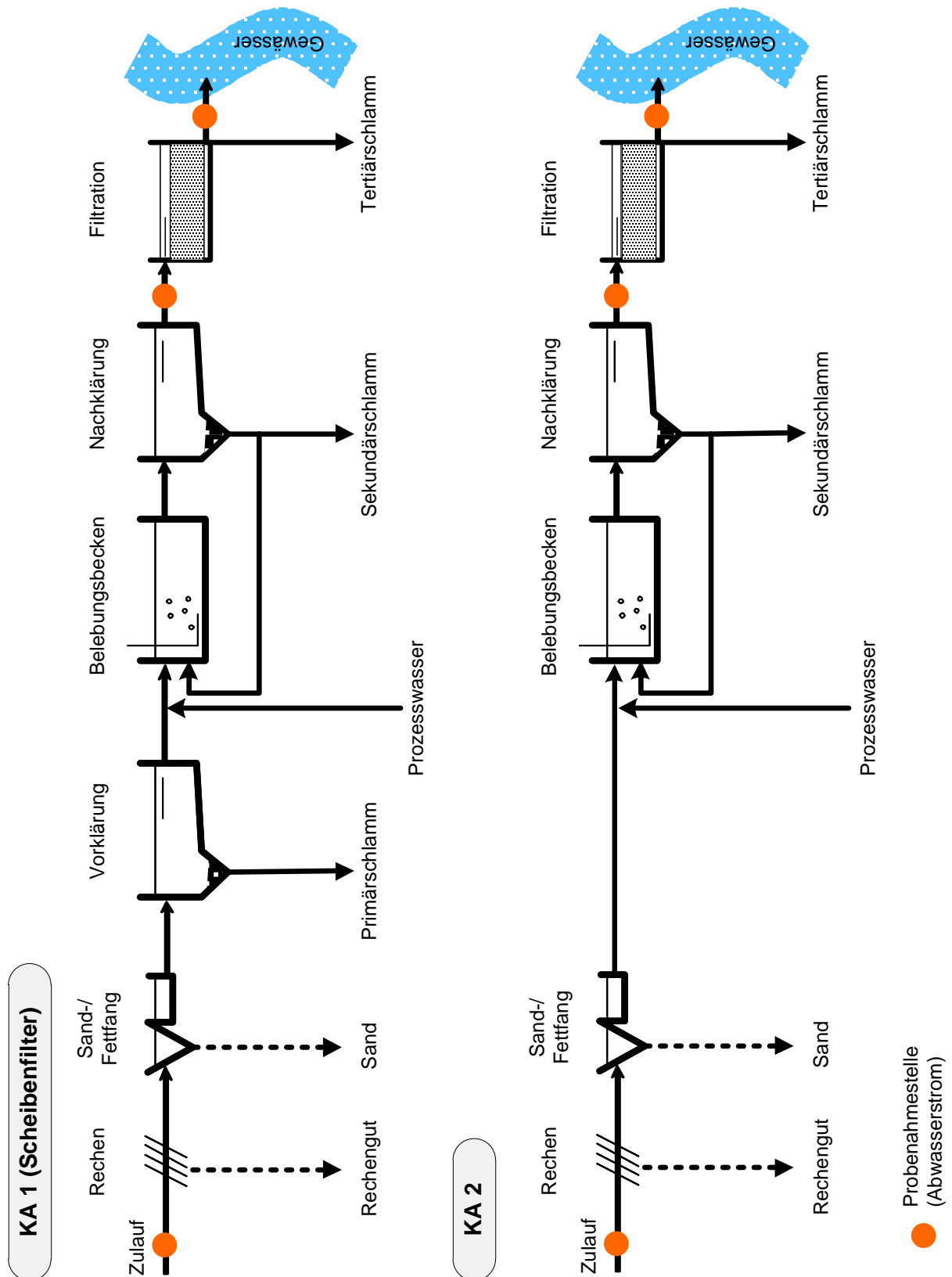


Abbildung 3: Vereinfachte Fließschemata der zu untersuchenden Kläranlagen mit eingezeichneten Probenahmestellen zur Ermittlung der Gesamtreinigungsleistung

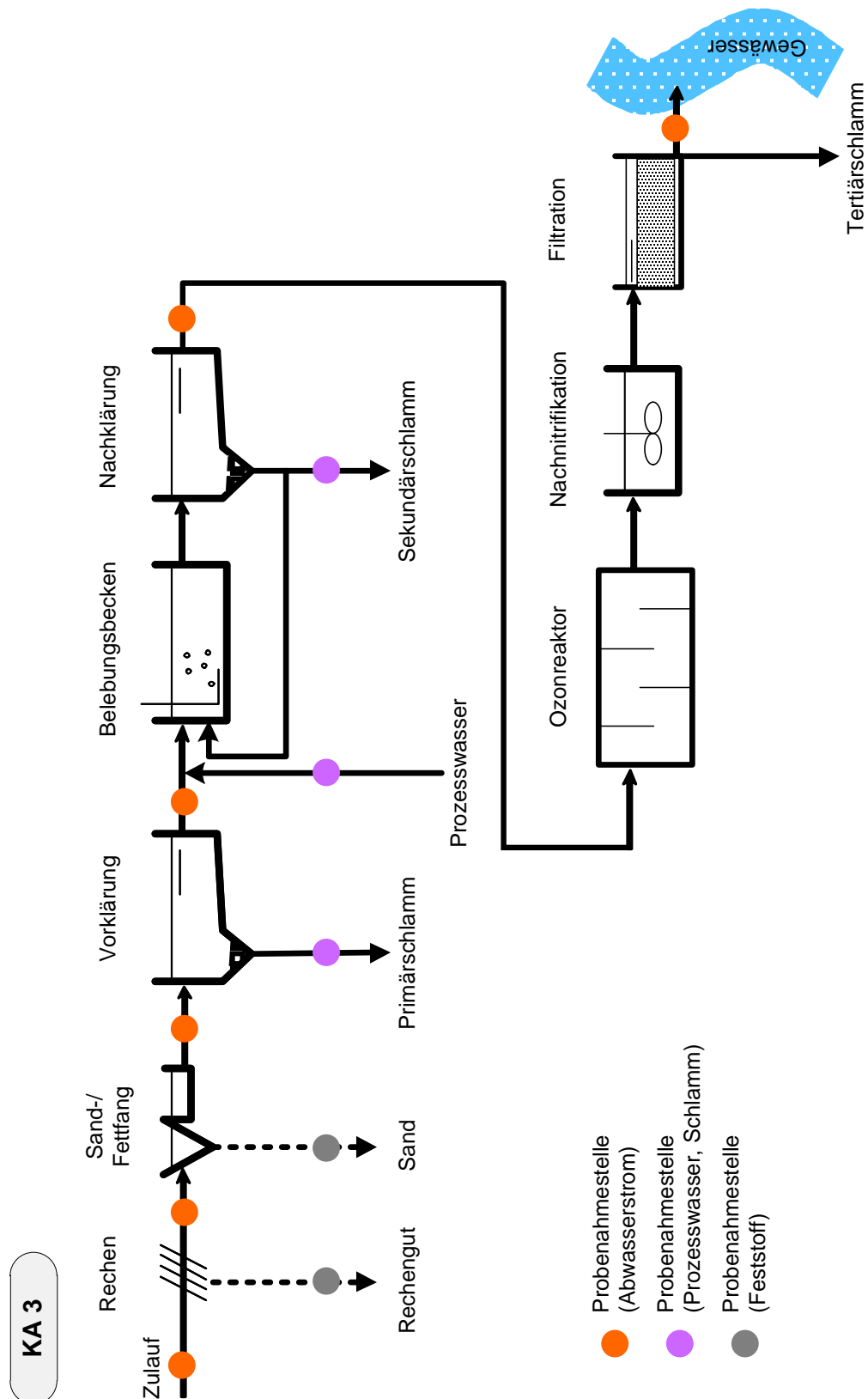


Abbildung 4: Vereinfachtes Fließschema der zu untersuchenden Kläranlage mit eingezeichneten Probenahmestellen zur Detailbeprobung

Neben der KA 3 wird auch das Regenüberlaufbecken (RÜB) dieser Kläranlage untersucht. Die Probenahmen finden am Zulauf zum RÜB und am Überlauf in das Gewässer statt (vgl. Abbildung 5), so dass Aussagen zur Reinigungsleistung von Mischwasserbehandlungsanlagen und zum Eintragungspotenzial von Mikroplaststoffen über die Mischwasserentlastung getätigt werden können.

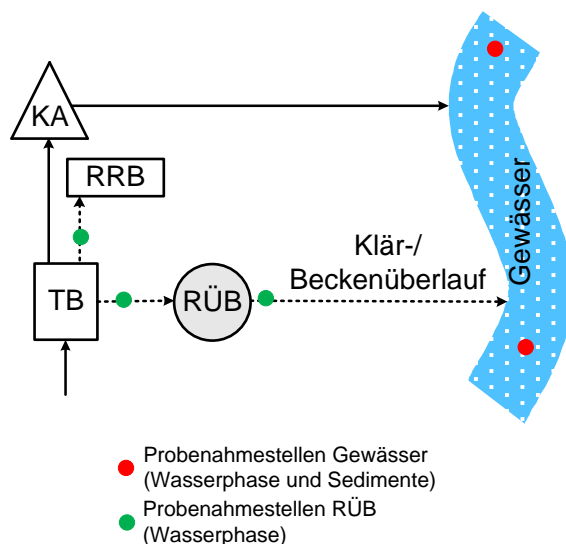


Abbildung 5: Probenahmestellen am RÜB KA 3 und im Gewässer

Um die Grundbelastung des Gewässers, in das die KA 3 einleitet, zu ermitteln und Erkenntnisse über die Auswirkungen der Abwassereinleitungen zu gewinnen, werden Proben im Gewässer und von den Gewässersedimenten vor und nach der Einleitung der KA 3 genommen, worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird.

4 Ergebnisse

Nachfolgend werden die ersten Ergebnisse der Untersuchungen auf der KA 3 und am zugehörigen RÜB vorgestellt.

Die Probenahmen zur Beurteilung der Gesamtreinigungsleistung der Kläranlage erfolgte im Sommer 2018 mittels neun volumenproportionaler 24-h-MP im Zulauf zur Kläranlage und im Ablauf der Filtration. Es herrschten zu jeder Zeit Trockenwetterbedingungen. Es wurden an Werktagen und am Wochenende Proben gewonnen.

In Abbildung 6 sind die Mikroplaststoffkonzentrationen für die einzelnen Probenahmen und die jeweiligen Probenahmestellen dargestellt. Die

Mikrokunststoffkonzentrationen variieren im Zulauf als auch im Ablauf. Ein Zusammenhang zwischen Wochentag und zu erwartender MP-Konzentration konnte nicht festgestellt werden. Der Median der Zulaufkonzentration beträgt $c_{MP, Zu, 24hMP} = 10,4 \text{ mg/l}$. Im Ablauf der Filtration konnten nur $c_{MP, Ab F, 24hMP} = 0,0009 \text{ mg/l}$ (Median) nachgewiesen werden. Die Reinigungsleistung der KA 3 liegt demzufolge für Mikrokunststoffe bei mehr als 99,99 %.

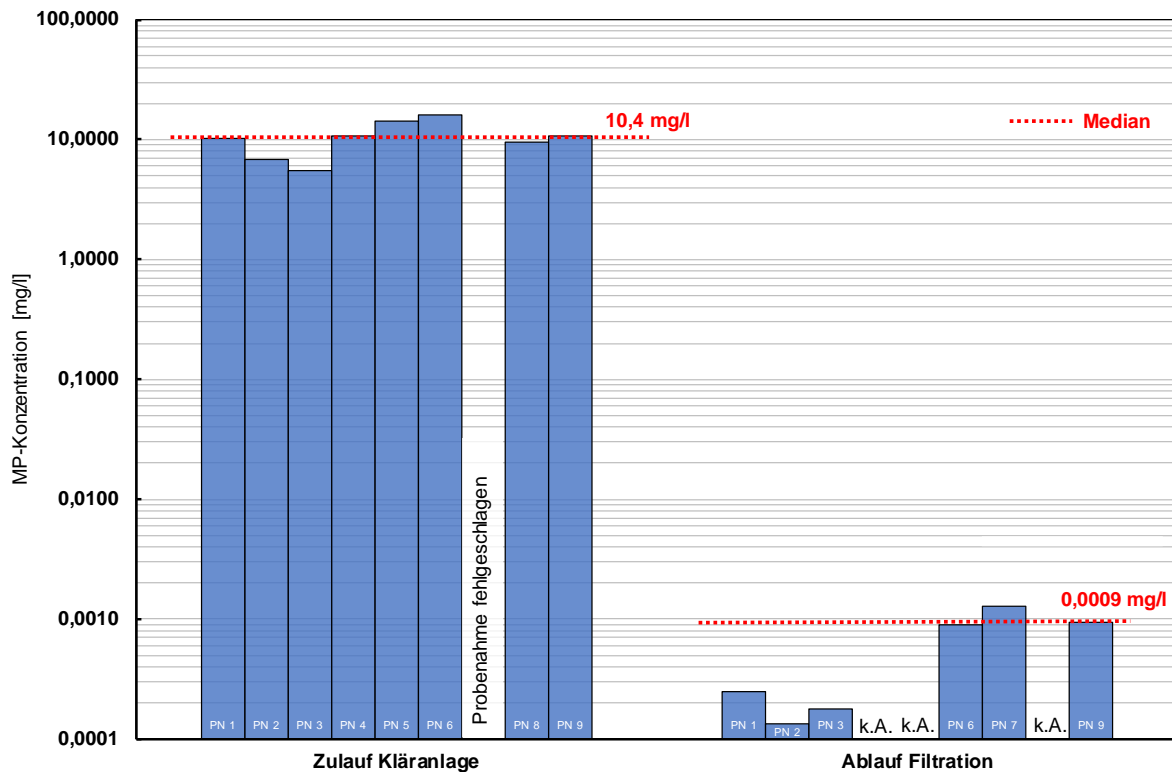


Abbildung 6: Mikroplastikonzentrationen im Zulauf zur KA 3 und im Ablauf der Filtration, Trockenwetter, 24-h-MP (k.A.: die Probenmasse war nicht ermittelbar, zu geringe Probenmasse)

Die Untersuchung der verschiedenen Größenfraktionen des Mikrokunststoffes (Abbildung 6) ergab, dass im Zulauf der Kläranlage mehr als 45 % der Partikel, bezogen auf die Gesamtmasse der Probe, zwischen 1.000 und 5.000 μm groß sind. Lediglich weniger als 10 % sind kleiner als 63 μm . Für die Größenverteilung im Ablauf der Filtration gestaltet es sich genau andersherum. Die Fraktion $> 1.000 \mu\text{m}$ beträgt weniger als 10 %, der Anteil der Partikel zwischen 20 und 63 μm ergibt etwa 40 %. Die größeren Mikrokunststoffpartikel lassen sich demzufolge mit den Reinigungsprozessen innerhalb der Kläranlage besser entfernen als Partikel $< 63 \mu\text{m}$.

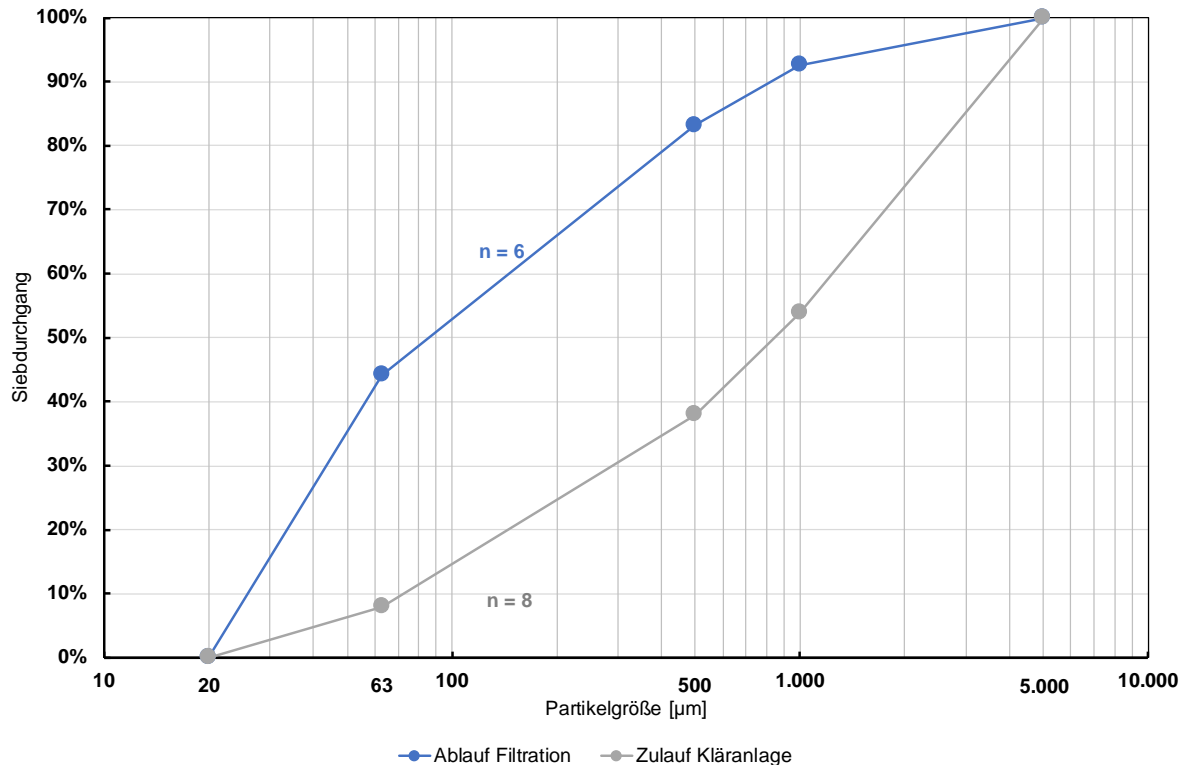


Abbildung 7: Verteilung der Mikroplastik-Größenfraktionen im Zulauf zur KA 3 und im Ablauf der Filtration bezogen auf die gesamte Mikroplastikmasse der Probe

Im Oktober bis Dezember 2018 fand die Detailbeprobung (qualifizierte Stichproben) der KA 3 statt. Die nachfolgende Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse dreier Probenahmen. Dargestellt ist die Eliminationsleistung der einzelnen Reinigungsstufen der Kläranlage. Die Probenahmen zeigten vergleichbare Konzentrationen im Zulauf zur Kläranlage und im Ablauf der Filtration zu den Ergebnissen der 24-h-Mischproben mit $c_{MP, Zu, qSp} = 14,0 \text{ mg/l}$ (Median, $c_{MP, Zu, 24hMP} = 10,4 \text{ mg/l}$) und $c_{MP, Ab F, qSp} = 0,0007 \text{ mg/l}$ (Median, $c_{MP, Ab F, 24hMP} = 0,0009 \text{ mg/l}$). Bereits nach der mechanischen Reinigungsstufe sind im Mittel mehr als 90 % der Mikroplastikstoffe entfernt worden. Nach der Belebungsstufe (Belebungsbecken und Nachklärung) wurde nur noch etwa 1 % des Mikroplastikstoffes bzgl. der Zulaufkonzentration nachgewiesen, sodass etwa 99 % der Mikroplastikstoffe entfernt wurden. Die nachgeschaltete Sandfiltration reduziert diesen Anteil nochmals, so dass mit den qualifizierten Stichproben ebenfalls eine Gesamt-Reinigungsleistung der KA 3 für Mikroplastikstoffe von > 99,99 % nachgewiesen werden konnte. Die dritte Probenahme (PN 3) war leicht von Regenwetterzufluss geprägt. Dies könnte die etwas geringere Reinigungsleistung durch z.B. geringere Aufenthaltszeiten begründen, jedoch liegen derzeit noch keine weiteren Ergebnisse von regenwettergeprägten Proben vor, so dass dieses Ergebnis noch nicht aussagekräftig ist und verifiziert werden muss.

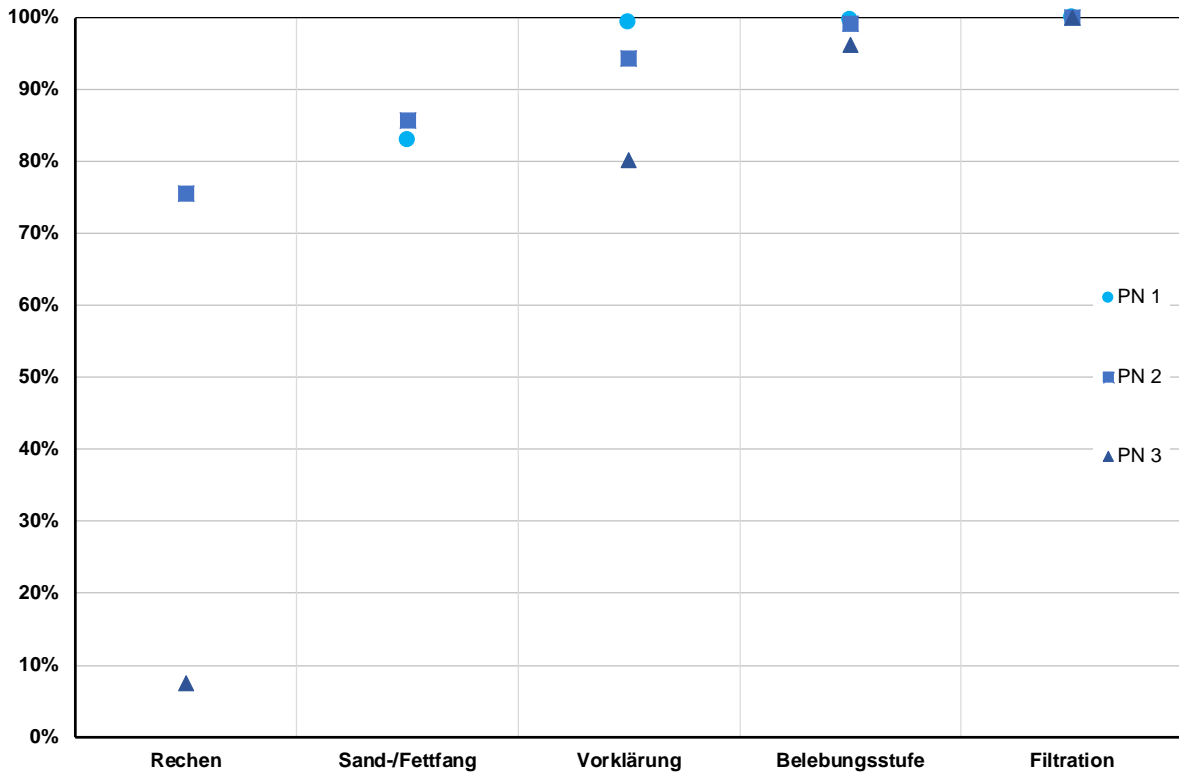


Abbildung 8: Reinigungsleistung der einzelnen Reinigungsstufen der KA 3, qSp (n = 2 bzw. 3)

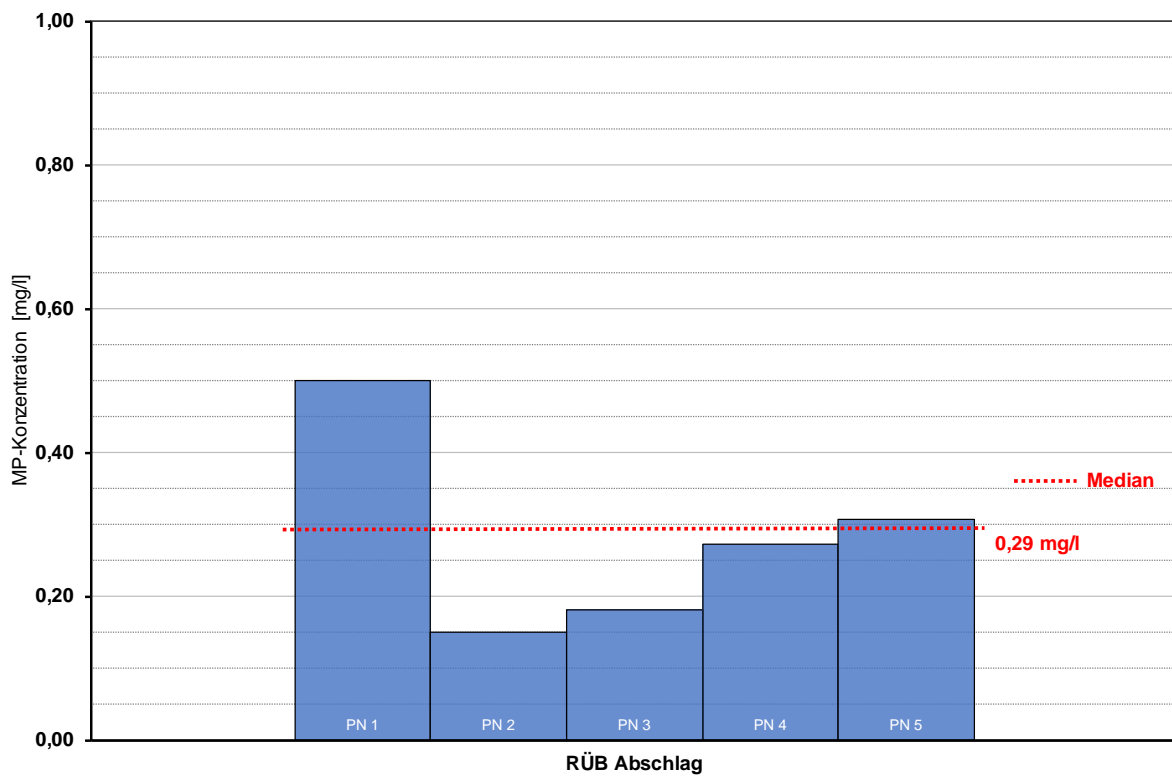


Abbildung 9: Mikrokunststoffkonzentrationen im entlasteten Mischwasser des RÜB KA 3, qSp

Bereits Ende 2017 (29.10.-14.12.2017) konnten fünf Entlastungsereignisse des Regenüberlaufbeckens der KA 3 beprobt und untersucht werden (qualifizierte Stichproben). Die Mikrokunststoffkonzentrationen variieren dabei zwischen 0,20 und 0,60 mg/l (vgl. Abbildung 9). Der Median liegt bei 0,29 mg/l und ist damit größer als die Konzentration im Ablauf der Nachklärung ($C_{MP, Ab\ NK, qSp} = 0,16$ mg/l, Median).

Mit den bisher erzielten, ersten Ergebnissen lassen sich Frachtabschätzungen für die Eintragspfade Kläranlagenablauf und Mischwasserentlastung der KA 3 durchführen. In Tabelle 1 sind die relevanten Daten zusammengefasst. Mit einer ermittelten Mikrokunststoffkonzentration im Ablauf der Kläranlage (Ablauf Filtration) von 0,0009 mg/l und einer Ablaufmenge im Trockenwetterfall von ca. 24 Mio. m³/a ergibt sich eine Jahresfracht von 21,6 kg_{MP}/a, die über die Kläranlage in das Gewässer eingeleitet wird. Die Probenahmen am RÜB ergaben eine Mikrokunststoffkonzentration von 0,29 mg/l im entlasteten Mischwasser, sodass bei einer entlasteten jährlichen Wassermenge von ca. 800.000 m³/a ein Eintrag von 232 kg_{MP}/a resultiert.

Tabelle 1: Frachtabschätzung für die KA 3 und das RÜB KA 3

Parameter	Einheit	Probenahmestelle	
		Ablauf Kläranlage (mit Filtration) bei TW	RÜB-Abschlag
Volumenstrom	[m ³ /a]	~ 24.000.000	~ 800.000
MP-Konzentration	[mg/l]	0,0009	0,29
MP-Fracht	[kg/a]	21,6	232

5 Zusammenfassung und Fazit

Für die Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten von Mikrokunststoffen in Gewässern und Abwässern wurde eine mobile automatisierte Anlage zur Probenahme und Anreicherung (Anreicherungsapparatur) und eine Fraktionierungsanlage (Filterkaskade) zur Teilung der Probe in vier Größenfraktionen im Anschluss an die Probenvorbereitung entwickelt. Die Methodik der Probenvorbereitung konnte nach Löder et al. (2017) optimiert werden.

Die ersten Ergebnisse des F&E-Projektes „MiKaMi - Eintrag von Mikrokunststoffen aus abwassertechnischen Anlagen – Kläranlagen und Mischwasserbehandlungsanlagen“ zeigen, dass die KA 3 mit und ohne Sandfiltration für Mikrokunststoffpartikel zwischen 20 und 5.000 µm eine sehr gute Reinigungsleistung von > 99,99 % aufweist. Im Ablauf der Filtration lag die Konzentration bei 0,0009 mg/l (Median). Die ermittelte Reinigungsleistung deckt sich mit weiteren durchgeführten Studien zum Vorkommen und Verhalten von Mikrokunststoffen in Kläranlagen (z.B. Talvitie et al. (2017), Simon et al. (2018)). Weiterhin konnte dargelegt werden, dass bereits die mechanische Reinigungsstufe Mikrokunststoffe zu etwa 90 % entfernt.

Im entlasteten Mischwasser des RÜB KA 3 wurde eine Mikrokunststoffkonzentration von 0,29 mg/l (Median) festgestellt. Weitere Probenahmen am Zulauf zum RÜB, um die Reinigungsleistung der Mischwasserbehandlungsanlage abschätzen zu können, stehen noch aus.

Es ist fraglich, ob bei so guten Eliminationsraten der Kläranlage Ertüchtigungen notwendig sind, um Mikrokunststoffeinträge in Gewässer zu verringern.

Eine erste Frachtabschätzung des Kläranlagenablaufs einer Kläranlage mit Filtrationsstufe und des entlasteten Mischwassers eines RÜB zeigen, dass der Eintragspfad für Mikrokunststoffe größer als 20 µm über den Kläranlagenablauf weniger relevant ist, als über die Entlastung des Regenüberlaufbeckens. Über den Kläranlagenablauf gelangen ca. 22 kg/a Mikrokunststoffe ins Gewässer. Das Regenüberlaufbecken emittiert nach den vorgenannten Berechnungen (Hochrechnungen) etwa das Zehnfache, ca. 230 kg/a. Zu beachten ist, dass diese Ergebnisse maßgeblich von der gefallenen Niederschlagsmenge innerhalb eines Jahres abhängig sind. Dennoch scheint es, dass es bei den Mischwasserbehandlungsanlagen einen größeren Handlungsbedarf gibt, um den Mikrokunststoffeintrag in die Gewässer zu verringern.

Weitere Untersuchungen zum Eintrag von Mikrokunststoffen über das Regenwasser bspw. durch den Abschlag von Regenklärbecken (Trennsystem) werden derzeit in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. Dieses Projekt wird vom Umweltbundesamt (UBA, REFOPLAN) gefördert. Ein weiterer wichtiger Aspekt der betrachtet werden sollte, ist die Untergrenze der untersuchten bzw. zukünftig zu untersuchenden Partikelgrößen. Es ist derzeit unklar, welche Mikrokunststoffkonzentrationen < 20 µm mit dem gereinigten Abwasser in die Gewässer gelangen. Des Weiteren ist die ökotoxikologische Relevanz von Mikrokunststoffpartikeln jeglicher Größenfraktion bisher unzureichend untersucht, so dass auch hier weitergehende Untersuchungen notwendig sind.

6 Literatur

- Bayo, J., Olmos, S., López-Castellanos, J. and Alcolea, A. (2016) Microplastics and microfibers in the sludge of a municipal wastewater treatment plant. *International Journal of Sustainable Development & Planning* 11(5), 812-821
- Bertling, J.; Bertling, R.; Hamann, L. (2018): *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik, Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (Hrsg.), Oberhausen, Juni 2018.*
- Carpenter, E., Anderson, S., Harvey, G., Miklas, H., Pack, B. (1972): Polystyrenespherules in coastal water. *Science* (178), S. 491–497. Online verfügbar unter <http://science.sciencemag.org/content/178/4062/749>, Zugriff am: 18.02.2019
- Carr, S. A., Liu, J., Tesoro, A. G. (2016): Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water research*. 91, S. 174–182. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.002.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B. (2015): Microplastic contamination in an urban area A case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*. 12 (5), S. 592. DOI: 10.1071/EN14167.
- Duis, K. and Coors, A. (2016) Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe* 28(1), 2.
- DWA-A102/BWK-A 3 (2016): Grundsätze zur Bewirtschaftung und Behandlung von Regenwetterabflüssen zur Einleitung in Oberflächengewässer, Entwurf.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., Aldridge, D. C. (2015): Microplastics in freshwater systems A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water research*. 75, S. 63–82. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.012.
- Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H. and Braun, U. (2017) Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution* 231, 1256-1264.
- EL-Waraki, M. Sami (2008): *Methodik zur Ermittlung von Emissionsfaktoren und Minderungsmaßnahmen bei aufgewirbelten Feinstaubpartikeln auf befestigten Fahrbahnen. Dissertation. Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal.*
- Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M. and Sillanpää, M. (2018) Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research* 133, 236-246.
- Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J. and Vethaak, A.D. (2017) Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International* 101, 133.
- Li, J., Liu, H. and Chen, J.P. (2018a) Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* 137, 362-374.
- Linnemann, V.; Dolny, R.; Spelthahn, V.; Lechthaler, S.; Winkel, J.; Schöllhorn, J.; Pinnekamp, J. (2018): *Mikroplastik in Kläranlagenabläufen und*

- Mischwasserüberläufen, 51. Essener Tagung für Wasserwirtschaft - Wasserwirtschaft im Umbruch, 14.-16. März 2018 in der Messe Essen Ost/Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Hrsg.: Pinnekamp, J.; bearb.: Kölling, V., Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V., 2018. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (247), ISBN 978-3-938996-53-9.
- Löder, M. G. J., Gerdts, G. (2015): Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. In: Bermann, M. (Hrsg.): Marine Anthropogenic Litter, S. 201–227
- Löder, M. G. J., Imhof, H. K., Ladehoff, M., Löschel, L.A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C., Gerdts, G. (2017): Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. In: Environmental Science and Technology(51), 14283–14292.
- Mahon, A.M., O’Connell, B., Healy, M.G., O’Connor, I., Officer, R., Nash, R. and Morrison, L. (2017) Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. Environmental Science & Technology 51(2), 810-818.
- Mintenig, S. M.; Int-Veen, I.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdts, G. (2017): Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. In: Water Research (108), 365-372.
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B. (2016): Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. Environmental science & technology. 50 (11), S. 5800–5808. DOI: 10.1021/acs.est.5b05416
- Plastics Europe (2018): Plastics the Fact 2018.
https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf, letzter Zugriff am 18.02.2019.
- Ribeiro-Claro, P., Nolasco, M.M. and Araújo, C. (2017) Comprehensive Analytical Chemistry. Rocha-Santos, T.A.P. and Duarte, A.C. (eds), pp. 119-151, Elsevier
- Simon, M.; Van Alst, N.; Vollertsen, J. (2018): Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. In: Water Research (142), 1-9.
- Spelthahn, V.; Dolny, R.; Giese, C.; Griebel, K.; Lechthaler, S.; Pinnekamp, J.; Linnemann, V. (2019): Mikroplastik aus Mischsystemen. 52. Essener Tagung für Wasserwirtschaft – Wasser und Gesundheit, 20.-22. März 2019 im Eurogress Aachen/Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, eingereicht.
- Talvitie, J., Heinonen, M. (2014): HELCOM 2014, BASE project 2012-2014: Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant. Online verfügbar unter <http://helcom.fi/helcom-at-work/projects/completed-projects/base/components/microplastics>, Zugriff am: 11.01.2016.
- Talvitie, J.; Heinonen, M.; Pääkkönen, J.-P.; Vahtera, E.; Mikola, A.; Setälä, O.; Vahala, R. (2015): Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. Water science and technology 72 (9), 1495-1504. DOI: 10.2166/wst.2015.360.
- Universität Bayreuth, T. I. (2015): Mikroplastik Analyse Nordrhein-Westfalen, Ergebnisbericht November 2015.

- Wagner, M., Alvarez-Muñoz, D., Scherer, C., Brennholt, N., Bourrain, X. (2014):
Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know.
Environmental Sciences Europe (26:12). DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7.
- Ziajahromi, S., Neale, P. A., Rintoul, L., Leusch, F. D. L. (2017): Wastewater treatment
plants as a pathway for microplastics Development of a new approach to sample
wastewater-based microplastics. Water research. 112, S. 93–99. DOI:
10.1016/j.watres.2017.01.042.

Korrespondenz an:

Vanessa Spelthahn, M.Sc.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen
Mies-van-der-Rohe-Str. 1
52074 Aachen
Deutschland

Tel.: 0049 241 80 91512

Mail: spelthahn@isa.rwth-aachen.de

Bestandsaufnahme bestehender technischer Maßnahmen und Umsetzung der weitestgehenden Phosphorelimination

Brigitte Helmreich

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München
Am Coulombwall 3, D-85748 Garching

Abstract: In einem vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) begleiteten Projekt wurden die Möglichkeiten für eine weitestgehende Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen aufgezeigt. Die Auswertung des Ist-Zustandes aller bayerischen Kläranlagen ergab ein hohes Reduktionspotential der Gesamtphosphoremissionen durch den Kläranlagenablauf bei Anlagen > 1.000 EW. Dass bestehende Verfahren (chemische Phosphatfällung mit Sedimentation, ggf. mit Filtration oder in Kombination mit biologischer Phosphorelimination) geeignet sind, konnte durch die Bilanzierung von zehn Kläranlagen in Deutschland gezeigt werden. Für Belebungsanlagen der Größenklasse 2 (1.001 - 5.000 EW) sind durch eine Simultanfällung mittlere Ablaufkonzentrationen $\leq 0,8 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ betriebsstabil erreichbar. Bei den größeren Kläranlagen sind mittlere Ablaufkonzentration von $0,5 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ auch ohne nachgeschaltete Filtration grundsätzlich erreichbar, sofern die Nachklärung gemäß den aktuellen anerkannten Regeln der Technik bemessen und betrieben wird, da die Entfernung des partikulären Phosphors entscheidend ist. Die spezifischen Investitions- und Betriebskosten sind von der Kläranlagengröße abhängig und liegen beispielsweise für die Implementierung einer Simultanfällung für Anlagen der Größenklasse 2 bei ca. 2 - 5 €(EW·a).

Key Words: Phosphorelimination; weitestgehende Abwasserbehandlung; Fällung; Bio-P

1 Einleitung

Gemäß der Oberflächengewässerverordnung in Deutschland (OGewV, 2016) liegen die Orientierungswerte für den „guten ökologischen Zustand“ für Fließgewässer bei einer Gesamtphosphor (P_{ges})-Konzentration im Gewässer von $0,1 \text{ mg } P_{ges}/\text{L}$, für (sehr) oligotrophe Seen sogar im Bereich von $0,009 - 0,012 \text{ mg } P_{ges}/\text{L}$. Die Abwasserverordnung (AbwV, 2004) in Deutschland schreibt für kommunales Abwasser erst ab der Größenklasse (GK) 4 (10.001 - 100.000 EW) eine Mindestanforderung von $2 \text{ mg/L } P_{ges}$ und für die GK 5 ($> 100.000 \text{ EW}$) eine Mindestanforderung von $1 \text{ mg } P_{ges}/\text{L}$ für das Einleiten in Oberflächengewässer vor. Für die GK 1 - 3 sind keine Anforderungen gestellt, jedoch führen teilweise auch solche Kläranlagen eine gezielte Phosphorelimination durch, wenn beispielsweise aus wasserwirtschaftlichen Gründen strengere Anforderungen an die Einleitung bestehen (z.B. Bodenseerichtlinie). Eine Bilanzierung der Belastung deutscher Gewässer für die Jahre 2005 bis 2011 ergab einen mittleren Phosphoreintrag von 25.000 t/a (Barjenbruch und Exner, 2016). Der Anteil der Kläranlagen am Phosphoreintrag betrug dabei im Bundesdurchschnitt 28% . Von bayerischen Kläranlagen wurden beispielsweise im Jahre 2013 rund 1.789 t Phosphor in die Gewässer eingeleitet (Statistisches Bundesamt Wiesbaden, 2015), 87% davon aus Kläranlagen größer 2.000 EW .

Tabelle 1: Mittlere P_{ges} -Konzentrationen in Kläranlagenabläufen Bayerns sowie die Fracht des Phosphoreintrags aus Kläranlagenabläufen in die Gewässer (Statistisches Bundesamt Wiesbaden, 2015)

Einwohnerwerte	Konzentration [$\text{mg } P_{ges}/\text{L}$]	Fracht [t]	Fracht [%]
50-99	2,5	1	0,1
100-499	2,6	31	1,7
500-999	2,9	61	3,4
1000-2000	2,9	142	7,9
2001-5000	2,4	323	18,1
5001-10000	1,7	238	13,3
10001-50000	0,9	443	24,8
50001-100000	0,6	119	6,7
>100000	0,5	431	24,1

87 %

Der Vergleich von mittleren P_{ges} -Konzentrationen in Kläranlagenabläufen verschiedener Bundesländer sowie die Untersuchungen in Bayern zeigen, dass Konzentrationen $< 0,5 \text{ mg/L}$ an P_{ges} im Ablauf möglich sind. Für Kläranlagen der

GK 5 werden deutschlandweit daher zunehmend Überwachungswerte von 0,5 mg P_{ges}/L gefordert. Zusätzlich sind häufig schärfere Zielwerte, insbesondere in Seeneinzugsgebieten, von 0,2 - 0,3 mg P_{ges}/L definiert (Voigt et al., 2013). Dies stellt die derzeit eingesetzten Eliminationsverfahren vor eine Herausforderung. Niedrigere P_{ges} -Ablaufwerte können durch die Optimierung bereits bestehender Verfahren sowie durch die Entwicklung und Implementierung neuer und effektiverer Maßnahmen und Technologien zur weitestgehenden Phosphorelimination erreicht werden.

Ziel eines vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU Bayern) begleiteten Forschungsvorhabens zur weitestgehenden Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen in Bayern war die Überprüfung, ob durch gezielte Betriebsoptimierung bestehender Verfahren die Phosphorverbindungen mit einem vertretbaren technischen und wirtschaftlichen Aufwand so effektiv wie möglich entfernt werden können. Hierzu wurden statistische Daten zu bayerischen Klärwerken verschiedener Größenklassen ausgewertet und 10 Klärwerke detaillierter betrachtet. Im Folgenden werden die derzeit eingesetzten Verfahren zur weitestgehenden Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen zusammengefasst sowie spezifische Investitions- und Betriebskosten für die Implementierung einer weitestgehenden Phosphorelimination beispielhaft dargestellt. Die detaillierten Ergebnisse sind im Bericht (Helmreich et al., 2017) und in einer Veröffentlichung (Huber et al. 2018) zugänglich.

2 Stand der Technik – Verfahren der Phosphorelimination

Derzeit beruht die Elimination des Phosphors auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland hauptsächlich auf der chemischen Phosphatfällung sowie der anschließenden physikalischen Schlammabtrennung. Bei einigen Kläranlagen wird die geforderte Behandlungsleistung mittels erhöhter biologischer Phosphorelimination erzielt, teilweise in Kombination mit chemischer Fällung.

2.1 Chemisch-physikalische Phosphatfällung

Bei der chemisch-physikalischen Phosphorelimination wird mithilfe eines Fällmittels gelöstes Phosphat in eine unlösliche Form überführt, ausgefällt und physikalisch abgetrennt. Als Fällmittel werden insbesondere Fe^{3+} -, Al^{3+} - und Ca^{2+} -Metallsalze eingesetzt (DWA-A 202, 2011). Die Abscheidung der entstehenden Makroflocken aus dem Abwasser hat dabei einen hohen Stellenwert. Die Abscheidung erfolgt auf den meisten kommunalen Kläranlagen durch

Sedimentation im Absetzbecken, aber auch Flotation oder Filtration oder Kombination der Verfahren sind im Einsatz.

Üblicherweise wird bei der chemisch-physikalischen Phosphorelimination die Vorfällung (Abbildung 1) oder die Simultanfällung (Abbildung 2) eingesetzt.

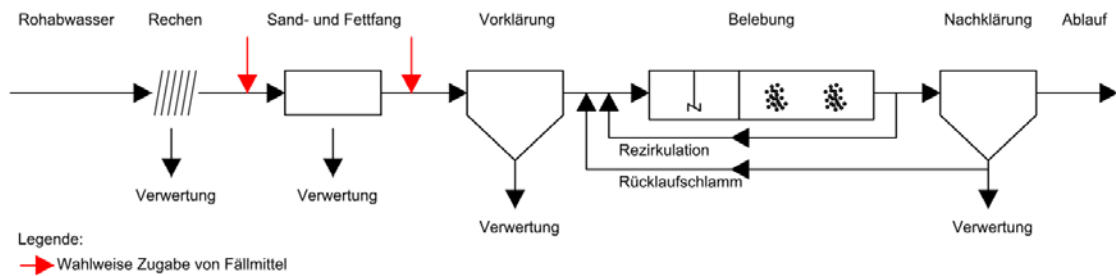


Abbildung 1: Dosierstelle Fällmittel bei Vorfällung (in Anlehnung an DWA-A 202, 2011)

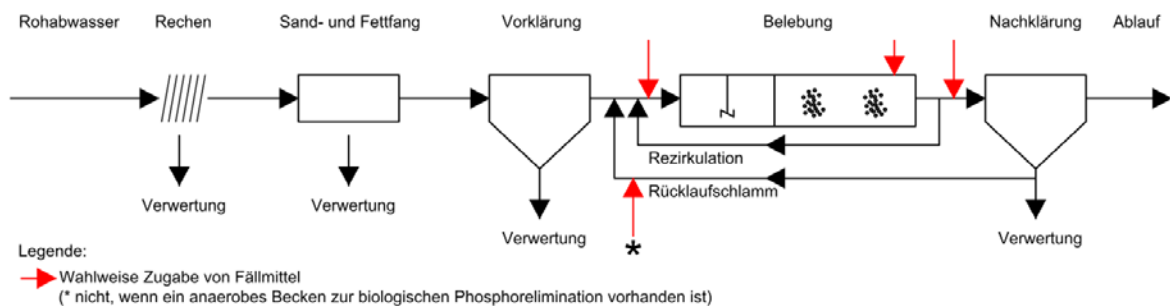


Abbildung 2: Dosierstelle Fällmittel bei Simultanfällung (in Anlehnung an DWA-A 202, 2011)

Für eine weitestgehende Phosphorfällung kann die Nachfällung zum Einsatz kommen (Abbildung 3). Das Fällmittel wird in den Zulauf der an die Nachklärung anschließenden Trennstufe dosiert.

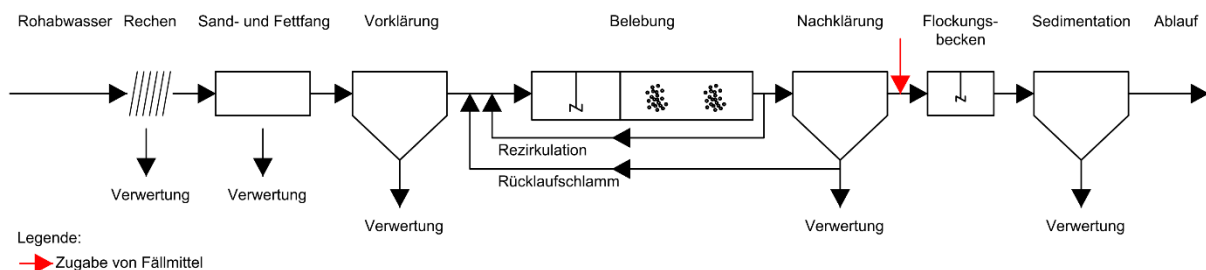


Abbildung 3: Dosierstelle Fällmittel bei Nachfällung (in Anlehnung an DWA-A 202, 2011)

Bei dem Verfahren der Flockungsfiltration (Abbildung 4), welche ebenso eine weitestgehende Phosphorelimination ermöglicht, kommt im Anschluss an die Belebung eine Filtereinheit als Einschicht- oder Zweischichtfilter zum Einsatz. Dieses Verfahren ist nicht durch einen speziellen Filtertyp, sondern durch die Vorbehandlung des zu filtrierenden Wassers gekennzeichnet, bei der durch die Zugabe des Flockungsmittels im Zulauf des Filters die gelösten und kolloidalen Phosphorkomponenten in eine abfiltrierbare Form überführt werden. Die anschließende Flockung findet im Filterbett statt und wird durch die dort auftretenden Mischvorgänge begünstigt. Mit einer Flockungsfiltration sind Überwachungswerte $\leq 0,5 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ sicher einzuhalten (Barjenbruch und Exner, 2016).

Die Flockungsfiltration kommt als zweite Stufe zum Einsatz. Im Vergleich zur Nachfällung liegen hier die Vorteile bei einem geringeren Flächenbedarf, eines weitestgehend schwebstoffarmen Ablaufs sowie eines geringeren Fällschlammanfalls (Barjenbruch und Exner, 2009).

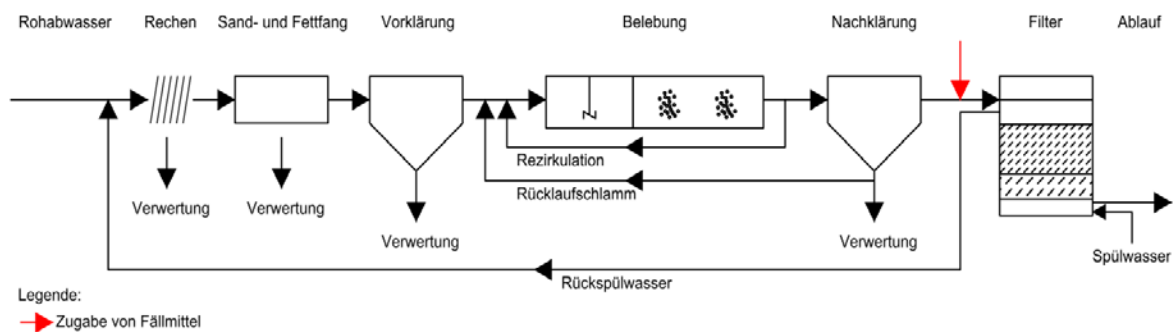


Abbildung 4: Weitergehende Reinigung beispielsweise in Kombination mit der Vor- oder Simultanfällung; hier Dosierstelle Fällmittel bei Flockungsfiltration als weitergehende Maßnahme (in Anlehnung an DWA-A 202, 2011)

Um eine wirtschaftliche Filterstandzeit zu garantieren, sollte die Phosphorkonzentration im Zulauf zum Filter $1,0 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ nicht übersteigen (DWA-A 202, 2011). Daher kommt die Flockungsfiltration nur als zweite Stufe nach einer vorangegangenen Vor- oder Simultanfällung oder als Ergänzung einer biologischen Phosphatentfernung und im Anschluss an die Nachklärung zum Einsatz (Barjenbruch & Exner, 2016).

Beim Vergleich von Nachfällung und Flockungsfiltration zeigt sich in der Praxis, dass eine Nachfällung aufgrund der separat benötigten Infrastruktur (z. B. Mischbecken, Flockungsbecken, Abscheideeinheit) und einem vermehrten Fällmittelbedarf mit einem wesentlich höheren Kostenaufwand verbunden ist, als

die Flockungsfiltration (persönliche Auskunft Herr Schwimbeck, Wasserwirtschaftsamt Weilheim) und niedrige Ablaufwerte häufig nicht betriebsstabil erreicht werden (Barjenbruch & Geyer, 2016).

Das Membranbelevungsverfahren (MBR) ist ein weiteres Verfahren, das zur Abtrennung der Fällprodukte beiträgt. MBR kombiniert die biologische Abwasserreinigung nach dem Belevungsverfahren mit einer physikalischen Phasenseparation des Schlamm-Wasser-Gemisches mittels Membranfiltration. In Bezug auf die Eliminationsleistung von Phosphorkomponenten lassen sich, in Kombination mit einer Simultanfällung, Ablaufwerte von $< 0,3 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ erreichen (Pinnekamp & Friedrich, 2003). Die hohe Phosphoreliminationsleistung von Membranbelevungsverfahren ist auf eine vollständige Feststoffabtrennung zurückzuführen. Derzeit wird das Verfahren in Deutschland nur vereinzelt bei kleineren bis mittleren kommunalen Anlagen (max. 90.000 EW) eingesetzt (Pinnekamp & Friedrich, 2003).

2.2 Biologische Phosphorelimination

Die erhöhte biologische Phosphorelimination (Bio-P) basiert auf der verstärkten Aufnahme von ortho-Phosphat durch bestimmte Bakterien im Wechsel von aeroben und anaeroben Bedingungen. Diese Bakterien (z.B. Acinetobacter) unterscheiden sich von anderen Belebtschlammorganismen durch die Fähigkeit, Phosphor über das normale wachstumsbedingte Maß hinaus aufzunehmen und zu speichern.

Der unter herkömmlicher Betriebsweise ohne Bio-P erreichte Gesamtphosphorgehalt im Belebtschlamm von 1 - 2 % bezogen auf die Schlamm-trockenmasse kann mit Bio-P durch eine geeignete Verfahrensführung auf 2,5 - 5,0 % (Pinnekamp, 2007) gesteigert werden. In der Regel ist jedoch Bio-P als alleiniges Verfahren zur Phosphorelimination nicht ausreichend, um die Einhaltung geforderter Überwachungswerte sicher zu garantieren. Daher hat sich bei vielen Kläranlagen eine zusätzliche chemisch-physikalische Phosphatfällung als sinnvoll erwiesen. Abbildung 5 zeigt Ablaufkonzentrationen verschiedener Kläranlagen in Bayern, die eine Phosphorelimination betreiben. In Bayern haben 641 Kläranlagen chemische Fällung und 86 Kläranlagen Bio-P-Becken und chemische Fällung. Während die zusätzlichen Bio-P-Becken meist nur in Belevungsanlagen integriert werden, kann die reine chemische Fällung in allen Anlagensystemen verwendet werden. Anlagen der GK 4 und 5 in Bayern besitzen nur Kombinationen aus Bio-P und chemischer Phosphorfällung. Alleinige Bio-P-Anlagen sind bei den GK 2 und 3 zu finden, die mittleren Ablaufkonzentrationen liegen dort jedoch über 2 mg/L. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Kläranlagen dieser Größenklassen geringere Anforderungen besitzen, als GK 4 und 5.

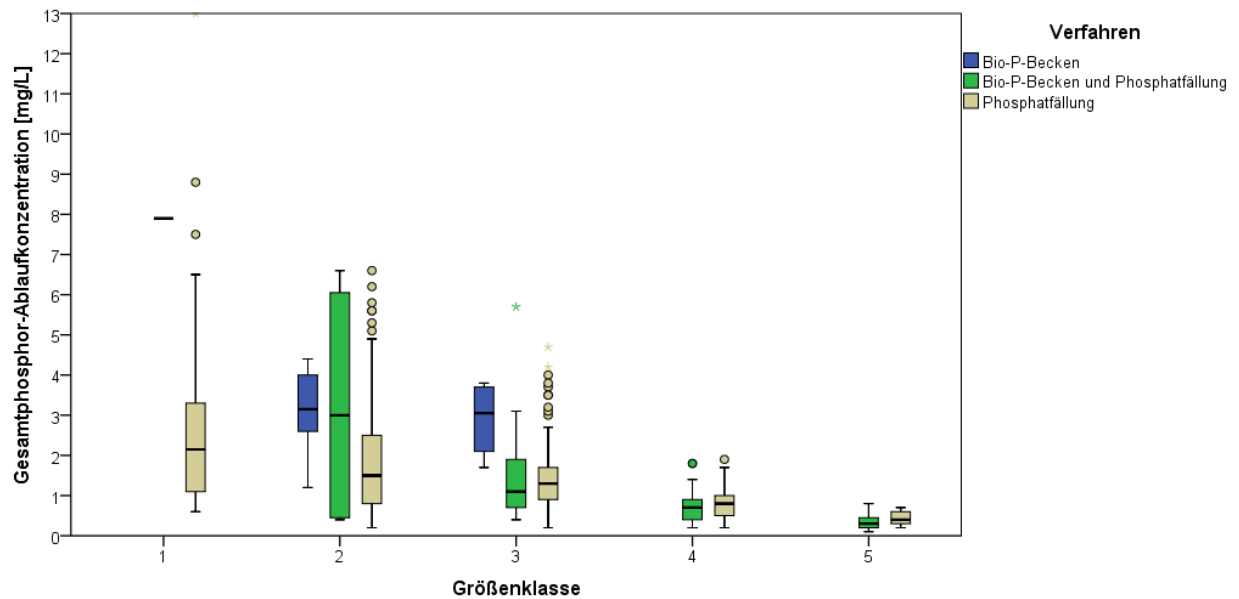


Abbildung 5: Gesamtposphorablaufkonzentrationen (Pges, Mittelwerte pro Kläranlage), die im Jahr 2015 ein Bio-P-Becken und/oder chemische Phosphatfällung betrieben haben (alle Anlagensysteme, n=737), kategorisiert nach Größenklassen (n=41/183/155/322/36); Datenquelle: LfU/DABay 2015 bzw. DWA (2016) oder persönliche Auskünfte

3 Herausforderungen für die Implementierung einer weitestgehenden Phosphorelimination

Es sind zwei Ansatzpunkte geeignet, um die Phosphorkonzentration im Ablauf von Kläranlagen weiter zu reduzieren (Voigt et al., 2013):

- Steigerung der Effizienz der chemischen Fällung des gelösten, reaktiven Phosphors (ortho-Phosphat)
- Verbesserte Abtrennung des partikulären Phosphors

Bei Ersterem besteht die Herausforderung in der ökologischen und ökonomischen Vertretbarkeit der Maßnahme. Eine vollständige Fällung des ortho-Phosphats würde zum einen zu einer überproportionalen Erhöhung des Fällmittelverbrauchs führen und zum anderen einen erhöhten Salzeintrag in die Gewässer bedeuten. Eine Erhöhung des Fällmitteleinsatzes ist zudem durch die Verwendung des Fällmittels und einen vermehrten Schlammanfall mit Mehrkosten, besonders für die kleinen Kläranlagen, verbunden.

Dem gegenüber stehen verbesserte Absetzeigenschaften des Schlammes und damit verbunden eine höhere Gesamtablaufqualität. Ein Feststoffabtrieb (Parameter Abfiltrierbare Stoffe (AFS)) von 1,0 mg AFS/L entspricht einer Zunahme der

Gesamtposphorkonzentration im Ablauf von etwa 0,02 - 0,04 mg P_{ges}/L (Sabelfeld und Geißen, 2011). Abbildung 6 zeigt die Medianwerte der AFS-Ablaufkonzentrationen bayerischer Kläranlagen der GK 4 und 5.

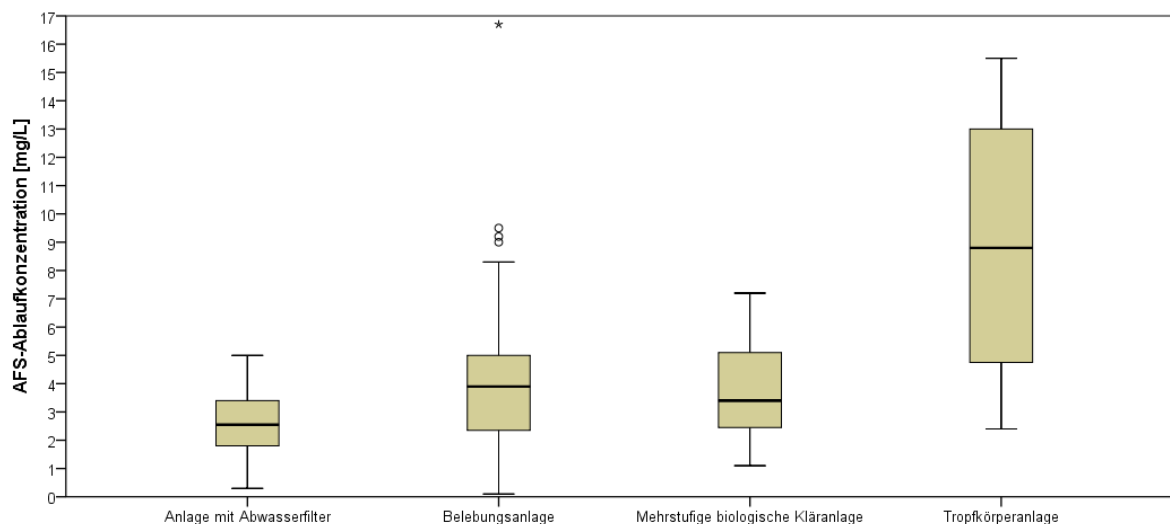


Abbildung 6: AFS-Ablaufkonzentrationen (Mittelwerte pro Kläranlage) und dazugehörige Anforderungen bayerischer Kläranlagen (GK 4-5, n=143), kategorisiert nach Anlagensystemen (n=14/119/20/4); Anlagen der Kategorie „Anlage mit Abwasserfilter“ sind doppelt berücksichtigt; Datenquelle: LfU/DABay 2015

Im Mittel liegt die AFS-Ablaufkonzentration bei den Anlagen der GK 4 und GK 5 ohne Abwasserfilter bei ca. 4 - 5 mg AFS/L (n = 129). Da ein Feststoffabtrieb von 1,0 mg AFS/L einer Zunahme der Phosphorkonzentration im Ablauf von ca. 0,02 - 0,04 mg P_{ges}/L entspricht (Sabelfeld & Geißen, 2011), muss bei den Kläranlagen der GK 4 und GK 5 im Mittel mit einem Anteil des partikulär gebundenen Phosphors von ca. 0,10 - 0,20 mg P/L ausgegangen werden. Bei den 14 Anlagen mit Abwasserfilter (Einschichtfilter, Membranfilter, Mikrosieb oder Zweischichtfilter) liegt die mittlere Ablaufkonzentration bei ca. 2,6 mg AFS/L, sodass im Ablauf mit einem Anteil des partikulär gebundenen Phosphors von im Mittel ca. 0,05 - 0,10 mg P/L ausgegangen werden kann.

Bei niedrigen Überwachungswerten ist daher der Feststoffabtrieb häufig der limitierende Faktor. Bei einer einzuhaltenden Konzentration von $0,5 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ beträgt der Anteil des partikulär gebundenen Phosphors im Mittel bereits $0,25 \text{ mg P/L}$ (eawag, 2008). Maßnahmen zur Verringerung der AFS im Ablauf sind allerdings häufig mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden, da bauliche Erweiterungen und kostenintensive Verfahren, wie beispielsweise eine (Membran-)Filtration, benötigt werden.

Eine besondere Herausforderung bedeutet der gelöste nicht-reaktive Phosphor, der weder fällbar noch biologisch verfügbar ist. Zu diesen Verbindungen zählen unter anderem Phosphonate, kondensierte Phosphate und Phosphite. Ausgehend von einer Ablaufkonzentration von $0,5 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ beträgt der gelöste, nicht-reaktive Phosphoranteil rund $0,05 - 0,10 \text{ mg P/L}$ (eawag, 2008). Auch wenn diese Phosphorfraktion in der Regel zu keiner unmittelbaren Beeinträchtigung der Gewässer führt, wird diese analytisch beim P_{ges} erfasst und ist daher von Relevanz für die Abwasserabgabe und die Einhaltung der geforderten Überwachungswerte. Der Einfluss der gelösten, nicht-reaktiven Verbindungen sowie die Höhe des partikulären Anteils konnten auch in der aktuellen Studie für das LfU bestätigt werden (Helmreich et al., 2017). Dabei ist zu beachten, dass die Zusammensetzung des Gesamtposphors im Ablauf abhängig von den angeschlossenen Einleitern, Schwankungen im Einzugsgebiet sowie der Kläranlage selbst ist.

Eine differenzierte Betrachtung der einzelnen Phosphoranteile am P_{ges} im Ablauf der kommunalen Kläranlage ermöglicht die wirtschaftliche Optimierung bereits bestehender Maßnahmen und hilft mögliche Defizite bezogen auf die Elimination einzelner Phosphorfraktionen aufzuzeigen. Eine temporäre Erweiterung des Messumfangs kann daher nützlich sein, um optimale Verfahrenskombination zu identifizieren und eine bestmögliche Ausnutzung der Potentiale einzelner Maßnahmen für kommunale Kläranlagen zu erreichen. Dadurch ist auch eine Optimierung der Steuerungs- und Regelungs-Technik möglich. Des Weiteren ist ein pauschales Vorgehen zur Phosphorreduktion zu vermeiden und es sollte vielmehr für jede Kläranlage individuell über geeignete Maßnahmen entschieden werden.

4 Beispiele der weitestgehenden Phosphorelimination

Es wurden zehn kommunale Kläranlagen in Deutschland ausgewählt, die bereits eine weitestgehende Phosphorelimination betreiben und charakteristisch für die GK 2 - 4 sind.

Tabelle 2: Zusammenfassung der im Zuge des Projektes erhobenen Daten von zehn kommunalen Kläranlagen mit weitestgehender Phosphorelimination (Huber et al., 2018)

Kläranlage	Ausbau- größe [EW]	Phosphor- eliminations- verfahren	Konzentration [mg P _{ges} /L]		Kennwerte		Überwachungs- wert (erklärt) [mg P _{ges} /L]
			Roh- abwasser	Kläran- lagen- ablauf	β [mol Me/ mol P]	K _P [mol Me/ kgP]	
Musterdorf 1	5.000	Simultanfällung (z. T. zwei Dosierstellen)	9,40	0,47	3,0	60	2,0
Musterdorf 2	12.000	Simultanfällung, Bio-P	5,24	0,45	1,5	28	1,6
Musterdorf 3	9.700	Simultanfällung, Membranfiltration	6,79	0,36	2,9	45	1,0 (0,5)
Musterdorf 4	3.116	Simultanfällung	12,5	0,69	1,5	18	1,0
Musterdorf 5	3.000	Simultanfällung	12,5	0,23	1,4	45	1,0
Musterstadt 1	35.000	Simultanfällung	10,0	0,60	2,4	10	2,0 (1,4)
Musterstadt 2	87.500	Simultanfällung (Zwei Dosierstellen), Flockungsfiltration	5,72	0,13	2,0	23	0,3
Musterstadt 3	290.000	Simultanfällung, Flockungsfiltration	5,83	0,26	-	14	1,0 (0,4)
Musterstadt 4	210.000	Simultanfällung (zwei Dosierstellen), Bio-P	12,0	0,17	3,4	23	1,0 (0,5)
Musterstadt 5	100.000	Zweipunktfällung (Vor- und Simultanfällung)	7,10	0,22	1,8	32	0,5

Aus den Anlagen der GK 2 wurde je eine Anlage mit Rotationstauchkörper (Musterdorf 4), Tropfkörper (Musterdorf 1) sowie eine Belebungsanlage in Erdbauweise (Musterdorf 5) ausgesucht. Zusätzlich wurde aus der GK 3 eine Belebungsanlage mit Membranfiltration (Musterdorf 3) ausgewählt. Weitere charakteristische Belebungsanlagen für die GK 4 wurden ausgewählt, um die für größere Anlagen zusätzlichen Verfahrensstufen abzubilden. Darunter fallen drei Anlagen mit Bio-P (Musterdorf 2, Musterstadt 1 und Musterstadt 4), eine Anlage mit nachgeschalteter Flockungsfiltration mit Sandfilter ohne Flockungshilfsmittel sowie Fällung an zwei Stellen (Musterstadt 3), eine Anlage mit nachgeschaltetem Zweischichtraumfilter ohne Flockungshilfsmittel und Fällung an drei Stellen (Musterstadt 2) sowie eine Kläranlage mit Zwei-Punkt-Fällung (Musterstadt 5). In Tabelle 2 ist ein Überblick zu den wichtigsten Daten der im Zuge des Projektes untersuchten kommunalen Kläranlagen in Deutschland wiedergegeben. Als Datengrundlage dienten die Monatsberichte des Jahres 2016 sowie die Jahresberichte 2014 - 2016. Weitere Daten (z. B. Tageswerte, Online-Messungen, Fällmittellieferscheine und Schlammanalysen) wurden im Einzelfall erhoben und flossen ebenfalls in die Bilanzierung ein.

5 Spezifische Investitions- und Betriebskosten

Während in Bayern alle kommunalen Kläranlagen der GK 4 und GK 5 über Verfahren zur weitergehenden Phosphorelimination verfügen, ist dies bei den kleineren Anlagen oftmals nicht der Fall. Bei der Planung von Maßnahmen zur weitestgehenden Phosphorelimination ist insbesondere der finanzielle Aufwand bei diesen kleineren Anlagen zu betrachten. Daher erfolgte im Rahmen des LfU-Projektes u. a. eine Kostenabschätzung zur Implementierung einer Simultanfällung bei Belebungsanlagen einer Größenordnung zwischen 5.000 EW und 25.000 EW (Huber et al., 2018; Helmreich et al., 2017).

Bei dem im Folgenden dargestellten Beispiel wurde davon ausgegangen, dass eine Phosphorablaufkonzentration von im Mittel $1,0 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ erzielt werden soll. Dabei sind die Kosten für das Fällmittel bezogen auf die Gesamtkosten eher von untergeordneter Bedeutung ($0,04 \text{ €}(\text{EW}\cdot\text{a})$ bis $0,21 \text{ €}(\text{EW}\cdot\text{a})$) (Abbildung 7). Dominierend sind vielmehr bei den Betriebskosten die Wartung und das Personal und letztendlich die Kosten für die Entsorgung des vermehrt anfallenden Schlammes aus der Fällung (Annahme: Entsorgungspreis von 340 € pro Tonne Trockenmasse). Die durch die erforderlichen Investitionen entstehenden Kosten haben einen hohen Anteil und sind im Wesentlichen für die Kostendegression bei den spezifischen Kosten je Einwohner und Jahr verantwortlich. Insgesamt stellt sich eine Fällung des Phosphors als durchaus finanzierbar dar, wie die

spezifischen Kosten im Bereich der kleinen Anlagen von etwa 5 €(EW·a) zeigen. Die Auswertung verdeutlicht aber, dass bei kleineren Anlagen mit weniger als 5.000 EW die spezifischen Kosten stark ansteigen.

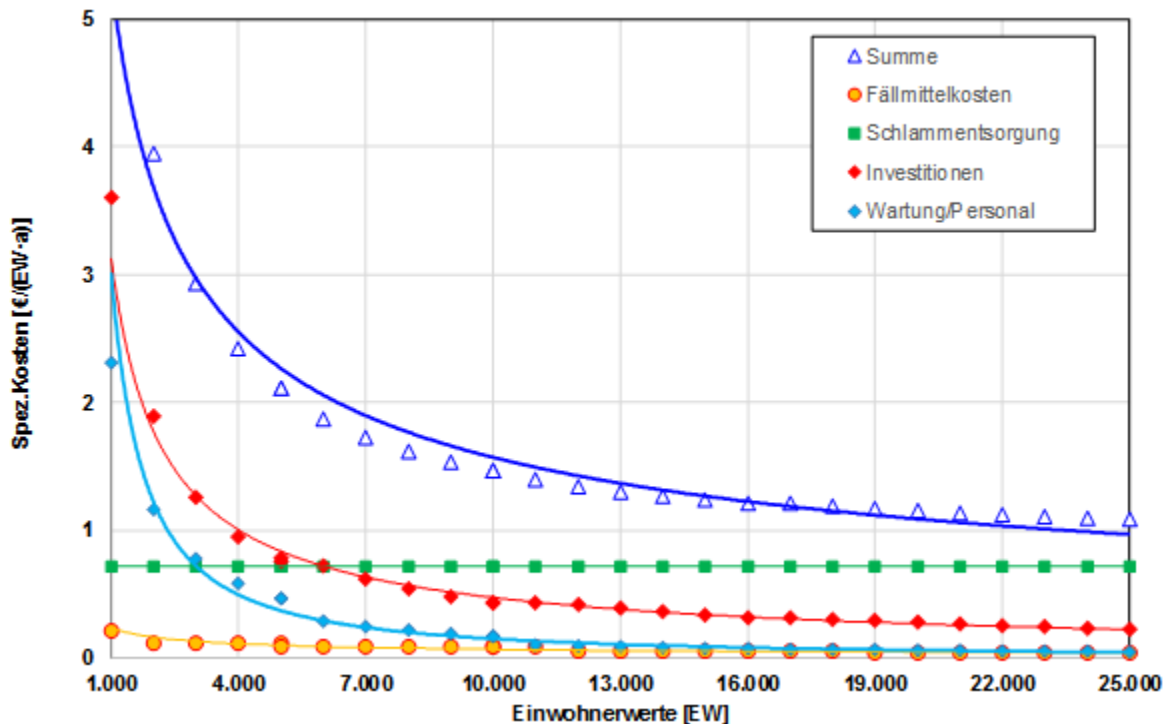


Abbildung 7: Abgeschätzte jährliche Gesamtkosten für eine Simultanfällung in Abhängigkeit der angeschlossenen Einwohnerwerte (Huber et al., 2018)

Die Gesamtkosten der Fällung sind auch abhängig von der angestrebten Gesamtphosphorablaufkonzentration (Abbildung 8) (Helmreich et al., 2017; Huber et al., 2018). Es wird deutlich, dass der Einfluss der mittleren Ablaufkonzentration auf die Kosten zwar innerhalb einer Ausbaugröße erkennbar ist, aber im Vergleich zum Einfluss der Kostendegression bei größeren Anlagen von eher untergeordneter Bedeutung ist. Die Kostensteigerung durch höhere Ablaufanforderungen wird dabei hauptsächlich durch den vermehrten Schlammanfall und dessen Entsorgungskosten verursacht, nicht durch die Kosten des Fällmittels. Die modellhafte Kostenschätzung ist allerdings für kleine Anlagen mit einer vorgegebenen Ablaufkonzentration von $< 1 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ ungenau, da eventuell zur Erzielung stabiler niedriger Werte zusätzliche Maßnahmen wie Online-Messungen oder intensivere personelle Betreuung eine zunehmende Rolle spielen.

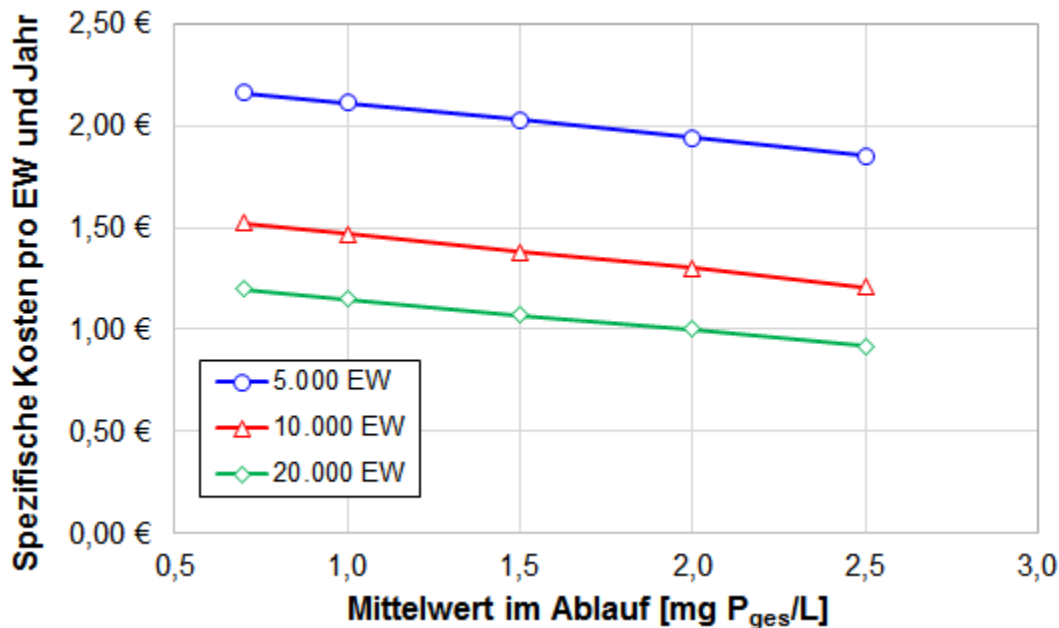


Abbildung 8: Einfluss der zu erreichenden Gesamtposphorablaufkonzentration auf die Kosten der Simultanfällung (Huber et al., 2018)

6 Zusammenfassung und Fazit

In Deutschland werden gesetzliche Mindestanforderungen durch die Abwasserverordnung (AbwV, 2004) geregelt. In Bezug auf den Gesamtposphor gibt es nur für die Anlagen der GK 4 (10.001 - 100.000 EW) und GK 5 (> 100.000 EW) Mindestanforderungen für das Einleiten in Gewässer. Kläranlagen mit kleinerer Ausbaugröße führen Maßnahmen zur Reduktion der Phosphoremissionen dann durch, wenn aus wasserwirtschaftlichen Gründen strengere Anforderungen gestellt werden müssen. Mit einer Simultanfällung sind gemäß dem derzeitigen Regelwerk DWA-A 202 Überwachungswerte $\leq 1,0$ mg P_{ges}/L, insbesondere für die Kläranlagen der GK 3 - 5, betriebsstabil möglich. Die zehn im Rahmen eines LfU-Projekts im Detail untersuchten Kläranlagen sowie weitergehende Befragungen zeigen sogar, dass mit den konventionellen Verfahren (Simultanfällung, teils mit Bio-P) im Mittel deutlich niedrigere P_{ges}-Werte im Ablauf erzielt werden können (bis ca. 0,15 mg P_{ges}/L) (Helmreich et al., 2017; Huber et al., 2018). So können bei verbessertem Fällmitteleinsatz, in Kombination mit einer individuellen Steuerung bzw. Regelung, bei den meisten Anlagen mittlere Ablaufkonzentrationen von 0,5 mg P_{ges}/L oder niedriger betriebsstabil erreicht werden. Dies entspricht Anforderungswerten von ca. 0,7 - 0,8 mg P_{ges}/L. Auch die kommunalen Kläranlagen der GK 2 benötigen zum Erreichen niedrigerer Ablaufkonzentrationen (≤ 2 mg P_{ges}/L), sofern nicht bereits ein Verfahren zur weitergehenden Phosphorelimination vorhanden ist, oftmals

nur einer Nachrüstung einer Fällmittelstation mit einer einfachen Steuerung, um eine deutliche Reduktion der Phosphoremissionen zu ermöglichen. Durch weitergehende Optimierungen ohne große Investitionen sollten auch Ablaufwerte von im Mittel 0,7 - 0,8 mg P_{ges}/L bei geeigneten Randbedingungen verfahrenstechnisch und ökonomisch möglich sein. Für Kläranlagen der GK 4 und GK 5 ist die Einhaltung solch niedriger Mittelwerte grundsätzlich realisierbar, vorausgesetzt die Nachklärbecken entsprechen dem Stand der Technik (DWA-A 131) und die Anlage wird im Hinblick auf die Schlammabsetzbarkeit betrieblich optimiert. Kommunale Kläranlagen, die ein Bio-P-Becken besitzen, müssen bei diesen niedrigen Anforderungen zusätzlich Fällmittel dosieren, da andernfalls entweder der Ablaufwert nicht betriebsstabil eingehalten werden kann oder es zu Problemen mit MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat) kommen kann.

Die dominierende Rolle für die Erzielung sehr niedriger Phosphorablaufkonzentrationen ($< 0,5$ mg P_{ges}/L) ist die effiziente Abtrennung der partikulären Stoffe in der Nachklärung.

Sowohl für die Kläranlagen der GK 2 und GK 3 als auch für die Anlagen der GK 4 und GK 5 ist eine deutliche Reduzierung der Phosphorfrachten verfahrenstechnisch grundsätzlich möglich, wobei der Aufwand mit strengeren Anforderungen stark steigt, wie auch die eingesetzte Fällmittelmenge mit abnehmenden Ablaufkonzentrationen überproportional zunimmt.

7 Literatur

- AbwV (2004), Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung), vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327).
- Barjenbruch, M., Exner, E. (2009), Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen. Herausgegeben vom Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt des Landes Thüringen (TMLNU). Online verfügbar unter <http://apps.thueringen.de/de/publikationen/pic/pubdownload1044.pdf> (abgerufen am 15.01.2019).
- Barjenbruch, M. & Geyer, P. (2016), Weitestgehende Phosphorelimination auf Kläranlagen – Mit welchen Möglichkeiten können neue Forderungen der WRRL erfüllt werden? Expertenseminar „Neues zur Phosphorelimination in Kläranlagen“. DWA 2016, Hennef (unveröffentlicht).
- Barjenbruch, M., Exner, E. (2016), Grundlagen der chemischen Phosphorelimination (Chem-P) in Kläranlagen - Das DWA Arbeitsblatt 202. Expertenseminar „Neues zur Phosphorelimination in Kläranlagen“. DWA 2016, Hennef (unveröffentlicht).

- DWA (2016), Kanal- und Kläranlagen-Nachbarschaften - DWA-Landesverband Bayern - 2016 Fortbildung des Betriebspersonals. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., DWA-Landesverband Bayern, München, 2016. ISBN 13: 978-3-88721-377-0.
- DWA-A 131 (2016), Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, 2016. ISBN 13: 978-3-88721-331-2.
- DWA-A 202 (2011), Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, 2011. ISBN 13: 978-3-941897-87-8.
- eawag (2008), Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen. Gutachten im Auftrag der Europa Fachhochschule Fresenius. Online verfügbar unter <http://flussgebiete.hessen.de> (abgerufen am 15.08.2016).
- Helmreich, B., Huber, M., Muntau, M., Athanasiadis, K., Steinle, E. (2017), Abschlussbericht zum F + E-Vorhaben „Analyse einer möglichst weitestgehenden Phosphorelimination bei kommunalen Kläranlagen“ (78e189), 16. Mai 2017. Auftraggeber: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 1-189. Online verfügbar unter https://www.sww.bgu.tum.de/fileadmin/w00bom/www/Publikationen/Endbericht-20170919_LfU-P-Elimination.pdf (abgerufen am 15.01.2019).
- Huber, M., Muntau, M., Drewes, J.E., Helmreich, B., Athanasiadis, K und Steinle, E. (2018), Analyse einer möglichst weitestgehenden Phosphorelimination bei kommunalen Kläranlagen in Deutschland. Korrespondenz Abwasser, Abfall 65 (4), 298-310.
- OGewV (2016), Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung) vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).
- Pinnekamp, J., Friedrich, H. (2003), Membrantechnik für die Abwasserreinigung. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 1.
- Pinnekamp, J. (2007), Studie „Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung“. Studie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Online verfügbar unter [https://www.lanuv.nrw.de/landesamt/forschungsvorhaben/details/?tx_mmkresearch_projects_pi1\[uid\]=217](https://www.lanuv.nrw.de/landesamt/forschungsvorhaben/details/?tx_mmkresearch_projects_pi1[uid]=217) (abgerufen am 15.01.2019).
- Sabelfeld, M., Geißen, S.-U. (2011), Verfahren zur Eliminierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Chemie Ingenieur Technik 83 (6), 782-795.
- Statistisches Bundesamt Wiesbaden (2015), Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung – Öffentliche Abwasserbehandlung und -entsorgung 2013, Fachserie 19, Reihe 2.1.2.
- Voigt, A., Kleffmann, M., Durth, A. (2013), Verbesserung der Phosphorelimination auf Kläranlagen vor dem Hintergrund steigender Anforderungen. 14. Kölner Kanal und Kläranlagen Kolloquium am 09. und 10.09.2013, Tagungsband "Aachener Schriften zur Stadtentwässerung", Band 17, 28/1-28/12.

8 Danksagung

Dank gilt Frau Meriam Muntau, M.Sc., und Herrn Dr. Maximilian Huber für die Mitgestaltung des Manuskripts, der Fa. Dr.-Ing. Steinle GmbH für die Zusammenarbeit im Projekt sowie dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) für die Begleitung des Forschungsvorhabens und dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV) für die Finanzierung. Besonderer Dank gilt den beteiligten Kläranlagenbetreibern sowie den bayerischen Wasserwirtschaftsämtern für die freundliche Unterstützung.

Korrespondenz an:

Prof. Dr. Brigitte Helmreich

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München
Am Coulombwall 3, D-85748 Garching

Tel.: +49 89 289 13719

Mail: b.helmreich@tum.de

Weitestgehende Phosphorreduktion und potentielle Synergieeffekt der Tuch- und Membranfiltration

Susanne Lackner, Thomas Fundneider

Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, Fachgebiet Abwasserwirtschaft

Abstract: Die weitestgehende Phosphorreduktion erfährt in den letzten Jahren aufgrund steigender Anforderungen an die Ablaufqualität von Kläranlagen mehr und mehr an Aufmerksamkeit. Diese Studie hat zwei Verfahren, die Tuch- und die Membranfiltration auf ihre Leistungsfähigkeit in Bezug auf Phosphorreduktion und Reduktion weiterer Parameter hin untersucht und verglichen. Beide Verfahren wurden sowohl im reinen Filtrationsbetrieb, als auch als Flockungsfiltration betrieben und bewertet. Es zeigte sich, dass beide Verfahren nur in Kombination mit einer Fällung/Flockung Ablaufwerte für Gesamtphosphor von kleiner 0,2 mg/l erreichen konnten. Bei der entsprechenden Fällmittelzugabe konnten mit beiden Verfahren stabil Werte von kleiner 0,1 mg/l Gesamt-P eingehalten werden. Erwartungsgemäß lag der Energieverbrauch des Tuchfilters deutlich unter dem der Membranfiltration. Auch für andere relevante Parameter (z.B. CSB, Mikroplastik) erzielten beide Verfahren zusätzlich zur P-Reduktion gute Ergebnisse.

Key Words: Phosphorreduktion, Tuchfiltration, Membranfiltration, Flockungsfiltration, weitergehende Abwasserbehandlung

1 Einführung

Vor dem Hintergrund steigender Anforderungen infolge der Umsetzung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie zur Erreichung der Orientierungswerte für einen guten ökologischen Zustand in Oberflächengewässern werden verschärfte Anforderungen an Phosphoreinleitungen aus kommunalen Kläranlagen gestellt. Durch die Reduktion von Phosphor wird ein essentieller Nährstoff für das Pflanzenwachstum in aquatischen Systemen limitiert und die Eutrophierung minimiert. Eutrophierung wird hauptsächlich durch Ortho-Phosphat (PO_4^{3-}) verursacht, das von Organismen, Algen und Pflanzen aufgenommen werden kann [1]. Phosphor im Ablauf kommunaler Kläranlagen liegt gelöst sowie partikulär gebunden vor, sodass neben der Reduktion der gelösten Verbindungen eine

Reduktion des partikulären gebundenen Phosphors notwendig ist um Konzentrationen kleiner 0,1 mg/l zu erreichen. Die Reduktion von 1 mg abfiltrierbarer Stoffe führt zu einer Reduktion des partikulär gebundenen Phosphors von etwa 0,02 - 0,05 mg [2]. Der gelöste Anteil unterteilt sich in biologisch verfügbare resp. chemisch fällbare und schwer biologisch verfügbare Phosphorverbindungen. Viele Kläranlagen sind neben der Einhaltung strengerer Phosphorkonzentrationen mit den Spannungsfeldern der Reduktion von organischen Spurenstoffen, Mikroplastik und (antibiotikaresistenten) Keimen konfrontiert.

Nachgeschaltete Filtrationsverfahren in Kombination mit einer (optionalen) Nachfällung bieten hierbei eine Lösungsmöglichkeit zur Erreichung geringer Gesamt-Phosphorkonzentration (TP) sowie für die Einhaltung zukünftiger Anforderungen an die Ablaufqualität. Neben der Reduktion der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) auf Werte kleiner 2 mg/l, ist der überstöchiometrische Einsatz von Fällungsmittel notwendig. Zur Erreichung von Konzentrationen kleiner 0,05 mg PO₄-P/l, müssen Fällungsmitteln mit einer relativen Dosis von mehr als 5 mol Me³⁺/mol P_{red.} zugegeben werden (vgl. Bratby [3], Zheng et al. [4]). Gnirss und Dittrich [5] zeigten, dass Konzentrationen von etwa 30 µg TP/l betriebssicher mit einer Mikrofiltration (MF) erzielt werden konnten.

Derzeit mangelt es an systematischen Studien zu alternativen Filtrationsverfahren wie beispielsweise der Tuchfiltration (TF) hinsichtlich der Einhaltung von TP-Konzentrationen kleiner 0,2 mg TP/l unter Berücksichtigung der Probenahme (2-h-Mischprobe resp. 24-h-Mischprobe) und stabilen Betriebsbedingungen für unterschiedliche Filtrationsverfahren. Ziele dieser Untersuchung waren der Identifikation der Leistungsfähigkeit der TF und der Vergleich mit der Membran- und Ultrafiltration (UF) sowie das Aufzeigen (1) der Grenzen der weitestgehenden Phosphorreduktion, (2) die Ermittlung des Betriebsmittelbedarfs sowie (3) die Betrachtung potentieller Synergieeffekte im Hinblick auf die zukünftigen Anforderungen.

2 Versuchsanlage und Methoden

2.1 Großtechnische Versuchsanlage

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Versuche auf einer kommunalen Kläranlage (GK 4) durchgeführt. Der Betrieb der verschiedenen Filtrationsverfahren erfolgte nachgeschaltet an den Kläranlagenablauf und über einen Zeitraum von 22 Monaten. Für die weitergehende Behandlung eines Teilstroms des Kläranlagenablaufes ($\approx 30 \text{ m}^3/\text{h}$) wurden ein TF (Mecana Umwelttechnik GmbH) sowie eine MF und UF (Pall Cooperation) parallel betrieben.

Abbildung 1 stellt den Versuchsaufbau inklusive der Probenahmestellen der verschiedenen Verfahrensstufen dar.

Der Teilstrom des Kläranlagenablaufes passierte einen Inline-Mischer zur Fällmittelzugabe mit nachgeschalteter Flockungsstufe ($V \approx 15 \text{ m}^3$; Energieeintrag $\approx 55 \text{ U/min}$; $t_A \approx 20$ bis 30 min). Die Dosierung des Fällmittels erfolgte in Abhängigkeit der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentration der Nachklärung basierend auf zuvor durchgeführten JAR-Tests. Als Fällmittel wurden Eisen-III-Chlorid (FeCl_3 ; $13,7 \text{ \% Fe}^{3+}$) und Aluminium-III-Chlorid (AlCl_3 ; $17,5 \text{ \% Al}_2\text{O}_3$) von Kemira GmbH verwendet. Infolge des geringen Zulaufvolumenstroms bei der Dosierung wurden die Fällmittel mit membranfiltriertem Ablauf ($0,1 \text{ }\mu\text{m}$) verdünnt (1:10). Jede Charge wurde anschließend auf die FeCl_3 - und AlCl_3 -Konzentration nach DIN-EN-ISO [6] durch die Eurofins Umwelt West GmbH untersucht und diente als Grundlage für die Berechnung des spezifischen Fällmittelbedarfs.

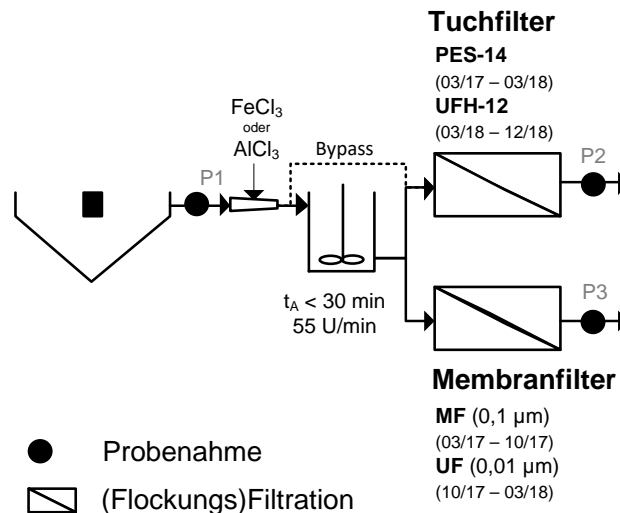


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur weitestgehenden Feststoff- und Phosphorreduktion

Die Flockungsstufe diente zudem als Zulaufspeicher für die verschiedenen Filtrationsverfahren mit dem Ziel vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen. Der TF war als Trommelkonstruktion ausgeführt und wurde über den Untersuchungszeitraum mit verschiedenen Polstofftüchern betrieben. Hierbei handelte es sich um Mikro- und Ultrafaser Polstoffe, die sich unter anderem in der Faseroberfläche unterschieden. Der in der Filterkammer, in Abwasser eingetauchte Polstoff wird während des Betriebes radial durchströmt und führt zum Rückhalt von partikulär gebundenen Stoffen. Infolge des Rückhaltes der Feststoffe auf der Filteroberfläche nimmt der hydraulische Widerstand während der Filtrationszeit zu und es kommt, entweder durch das Erreichen einer maximalen Wasserspiegeldifferenz oder der Überschreitung eines definierten Filtrationszeitraums zum Auslösen der Filterspülung. Bei der Rückspülung wird

die Filtertrommel langsam gedreht und der Polstoff über einen Absaugbalken bewegt. Der Absaugbalken führt zu einem strömungsinduzierten Unterdruck auf der Polstoffoberfläche und entfernt somit die Ablagerungen. [7] Der TF benötigt kein extern zugeführtes Wasser zur Rückspülung, und es kann während der Rückspülung weiterhin filtriert werden.

Bei der Membranfiltration wurden MF- und UF-Holfasermodule (Dead-End) betrieben und mittels Vorfilter (300 µm) vor Störstoffen geschützt. Der Betrieb und die Spülung der Membranfiltration erfolgte wie bei TF automatisiert, wobei alle 15 bis 60 min (abhängig von der Versuchsphase) eine Luft-Permeat-Spülung zur Unterbrechung des Filtrationsbetriebs führte. Zudem wurde alle 7 bis 16 d eine chemische Reinigung zur Entfernung der organischen und anorganischen Ablagerungen auf der Membranoberfläche durchgeführt. Während des direkten Vergleich der Filtrationsverfahren erfolgte eine gleichmäßige Volumenbeschickung zwischen 10 bis 15 m³/h. Tabelle 2 zeigt die Charakteristika sowie Betriebseinstellungen der TF, MF und UF.

Tabelle 1: Charakteristika und Betriebsbedingungen der untersuchten Filtrationsverfahren

Charakteristika		Tuchfiltration		Mikrofiltration	Ultrafiltration
		PES-14 ⁽⁴⁾	UFH-12	MF	UF
Untersuchungszeitraum	(dd/mm)	03/17-03/18	03/18-12/18	03/17-10/17	10/17-03/18
Vorfilter (Strainer)	(µm)	-	-	300	300
nominale Porengröße	(µm)	-	-	0,1	0,01
Filtrationsoberfläche	(m ² /module)	4	4	50	60
Faseroberfläche	(m ² /m ²)	~ 200	~ 1.250	-	-
Modulanzahl		1	1	5	4
Volumenstrom	(m ³ /h)	~ 10 - 20	~ 10 - 30	~ 12	~ 12 / 15
Filtermaterial		Polyester ⁽⁵⁾	Polyester (80 %), Polyamid (20 %), TiO ₂ (< 1 %) ⁽⁵⁾	Polyvinylidenfluorid	
Typ		Trommelfilter		Hohlfasermodule	
Spülmedium		kein externes Spülwasser		Luft und Permeat	
Spülintervall	(min)	~ (5) 15 - 120 ⁽³⁾		15/ 30 / 45/ 60	15/ 30 / 45
Reinigungsintervall	(d)	-		~ (7) 10 ⁽¹⁾ ~ 14 ⁽²⁾	~ (7) 12 ⁽¹⁾ ~ 16 ⁽²⁾
Reinigungschemikalien		-		NaOH, NaOCl, C ₆ H ₈ O ₇	
Spülzeit	(min)	Rückspülung während des Filtrationsbetrieb (~ 60 sec.)		~ 120	

(1) Filtrationsbetrieb mit Fällmittelzugabe
(2) Filtrationsbetrieb ohne Fällmittelzugabe
(3) abhängig von der Feststoffflächenbelastung
(4) Untersuchung einer Modifikation (PES-14-DW) von PES-14 im Zeitraum zwischen 02/18-03/18
(5) Polgewebe; Rückengewebe 54 % Polyester und 46 % Polypropylen

2.2 Probenahme und Analytik

2.2.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren als (volumenproportionale) 24-Stunden-Mischproben (24-h-MP) in 5 l Glasflaschen

(Duran®, Duran Group GmbH) durch automatische Probenehmer (Endress+Hauser, Edmund Bühler und WaterSam). Im Probenehmer wurden die Glasflaschen dunkel und bei ca. 4 °C gelagert.

2.2.2 Konventionelle Parameter

Die Proben wurden mittels Küvetten-Tests und Hach-Photometer (DR 5000) auf Gesamtposphor (TP), gelösten Gesamt-Phosphor (TP_f), Ortho-Phosphat-Phosphor ($PO_4\text{-P}$), chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) sowie den filtrierten CSB (CSB_f) untersucht. Für die Analyse der gelösten Parameter wurden die Proben durch einen 0,45 μm (Polyethersulfon Membran, VWR) gefiltert. Die Phosphatbestimmung erfolgte weiterhin mit der Molybdänblau-Methode nach DIN-EN-ISO [8] durch eine 50 mm Quarzglasküvette (Hellma Analytics) bei einer Weglänge von 880 nm. Als Basis für die Bestimmung diente eine Kalibriergerade mit 13 Punkten im Bereich zwischen 0,005 bis 0,4 mg/l. Zur Qualitätskontrolle erfolgte bei jeder Analysecharge eine Doppelbestimmung, die Bestimmung einer Standardlösung (1,00 mg $PO_4\text{-P/l}$) sowie eines Blindwertes. Die Bestimmung des pH-Wertes und der Säurekapazität ($K_{S4,3}$) erfolgte durch den Routine Potentiometric Titrator (TIM845, Radiometer Analytical). Die Erfassung der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) musste aufgrund der unzureichenden Sensitivität zur Bestimmung von Konzentrationen $\ll 2$ mg/l nach DIN [9] im Hinblick auf das Probevolumen sowie das Trockengewicht modifiziert werden. Die vorliegenden AFS-Ergebnisse basieren auf dem Einsatz von Cellulose-Mischester-Membranfiltern (Porengröße 0,45 μm , GE). Die Charakterisierung der partikulären Stoffe erfolgte zudem anhand der Trübung (TB) mittels Turbidimeter (2100Q, Hach). Weiterhin wurde die Trübung kontinuierlich mit SOLITAX (Hach Lange) im Zulauf sowie Turbimax CUS51D und CUS52D (Endress+Hauser) im Ablauf der TF erfasst. Mikroplastik und fakultativ-pathogener Bakterien sowie Resistenzgene

Die Probenahme des Mikroplastiks erfolgte durch eine Filterkaskade bestehend aus Kerzenfiltern von Wolftechnik Filterysteme GmbH abgestuft nach Porengrößen (1.000, 100, 10 μm) im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren. Das Probevolumen wurde mittels Durchflussmessung (MAGFLO MAG 5000, Siemens) über die Probenahme von etwa 2 Stunden erfasst. Das Probevolumen der qualifizierten volumenproportionalen Stichprobe betrug jeweils etwa 2 bis 3 m^3 . Die Entnahme des Feststoffkonzentrats der Filterkerzen erfolgte mittels vollentsalztem Wasser und Polysorbat 80 (Sigma-Aldrich) sowie einem Edelstahlrichter. Zur Lagerung wurde pro Größenfraktion eine 1 l Glasflasche (Duran Schott) verwendet. Im Labor erfolgte eine Volumenreduktion mittels Polycarbonat Filter (5 μm , Whatman). Mit Hilfe der Nassoxidation durch H_2O_2

(33%tig, VWR) im Wasserbad bei 50 °C über 24 h erfolgte die Minimierung der partikulär organisch gebundenen Verbindungen. Zur erneuten Reduktion des Probevolumens wurden die Probe mittels 5 µm Polycarbonat Filter behandelt und bei 50 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Überführung des Filterkuchens erfolgte im Anschluss in Aluminiumtiegel (Netzsch, V = 30/40 µl) zur Messung der Schmelzenthalpien zwischen 0 und 290 °C unter N₂-Atmosphäre (Gasflüsse 40 bis 60 mL/min) durch die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC 214 Polyma, Netzsch). Anhand von Reinstoffpartikeln aus verschiedenen Kunststoffen (PE-LD, PE-HD, PP, PET/PESt) erfolgte die Auswertung des Kunststoffgehaltes. Die Angabe der Kunststoffkonzentration erfolgt über die Normierung auf das Probevolumen in Abhängigkeit der Größenfraktionierung der Filterkerzen und des Kunststofftyps.

Für die Bewertung der Belastung im Ablauf der Kläranlage sowie des Rückhalts der Filtrationsverfahren wurden sechs fakultativ-pathogener Bakterien und 16 Antibiotikaresistenzgenen basierend auf Stichproben herangezogen. Das Probevolumen betrug jeweils etwa 4 l und wurde anschließend direkt mit 0,2 µm (Polycarbonat Membran, Whatman) filtriert. Die Messung der im Aufschluss extrahierten metagenomischen DNA erfolgte mittels qPCR durch das Karlsruher Institut für Technologie nach Hembach et al. [10], wobei die Angabe der Abundanz über die Normierung pro 100 ml Probevolumen erfolgte.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakteristika des Kläranlagenablaufs

Die Charakterisierung des Kläranlagenablaufs sowie die Leistungsfähigkeit der Filtrationsverfahren wurden über zwei Jahre untersucht. Die Kläranlage der Größenklasse 4, ausgeführt als konventionelle Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation, Zwei-Punkt-Fällung mittels FeCl₃ und anaerober Schlammbehandlung liegt im Einzugsgebiet des hessischen Ried (Deutschland). Eine Zusammenstellung der Charakteristika des Kläranlagenablaufes (P1) ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Charakteristika des Kläranlagenablaufes während des Untersuchungszeitraumes

#	CSB [mg/l]	CSB _f [mg/l]	TP [mg/l]	TP _f [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	P _{Poly.} ¹⁾ [mg/l]	P _{part.} ²⁾ [mg/l]	AFS [mg/l]	TB [FNU]	pH [-]	K _{S4,3} [mmol/l]
Median	24,9	18,1	0,617	0,507	0,458	0,042	0,112	5,79	4,76	7,6	2,74
85 Perzentil	29,0	20,8	0,816	0,671	0,614	0,056	0,187	9,79	7,48	7,8	3,23
Anzahl	605	563	265	265	265	265	265	286	621	624	616

1) P_{Poly.} = TP_f - PO₄-P
2) P_{part.} = TP - TP_f

Die Ablaufkonzentrationen für TP lagen im Mittel bei ca. 0,6 mg/l. Der gelöste Anteil machte ungefähr 80 % des gemessenen Gesamtphosphors aus, wobei etwa 7 % des gelösten Phosphors als Polyphosphate vorlagen, was als unteres Limit für die erreichbaren Ablaufkonzentrationen gesehen werden kann. Alle anderen Parameter lagen in für kommunale Kläranlagen durchschnittlichen Bereichen.

3.2 Weitestgehende Phosphorreduktion

3.2.1 Erreichbare Ablaufkonzentrationen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Tuchfiltration wurden verschiedene Betriebsweisen getestet. Der TF wurde sowohl im reinen Filtrationsbetrieb, als auch als Flockungsfiltration betrieben. Die Versuchsergebnisse bzgl. der Phosphorreduktion sind in Abbildung 2 über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Es zeigte sich, dass eine Gesamtphosphorkonzentration von < 0,2 mg/l stabil nur mit der Kombination aus Fällung/Flockung und Filtration erreicht werden konnte. Ein verbesserter Feststoffrückhalt allein ist aufgrund des hohen Gelöstanteils nicht ausreichend, auch unabhängig vom eingesetzten Polstoff. Die Flockungsfiltration lieferte hingegen bei optimaler Fällmitteldosierung konstant TP < 0,1 mg/l.

Der Vergleich der eingesetzten Polstoffe ist exemplarisch in Abbildung 3 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit beiden Filtertüchern die Konzentration an partikulär gebundenem Phosphor deutlich unter 0,1 mg/l (PES-14) resp. 0,05 mg/l (UFH-12) lag. Der Rückhalt mittels UFH-12 war aufgrund der höheren Faseroberfläche bei gleicher Filterfläche deutlich besser.

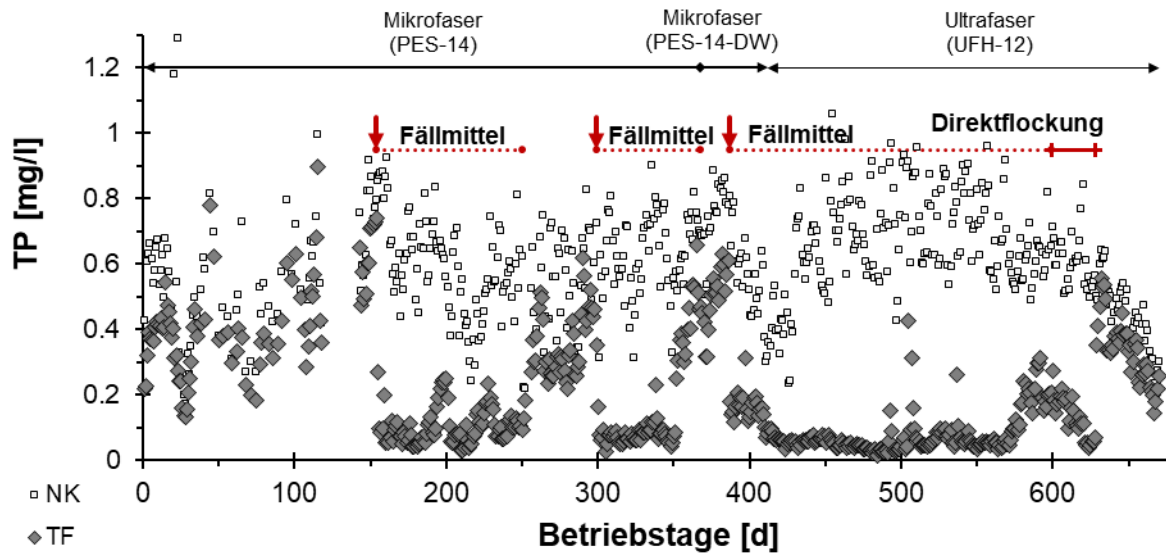


Abbildung 2: TP-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung (NK) sowie des Tuchfilters (TF) basierend auf 24-Stunden-Mischproben über den Betrachtungszeitraum mit phasenweiser Zugabe von Fällungsmitteln

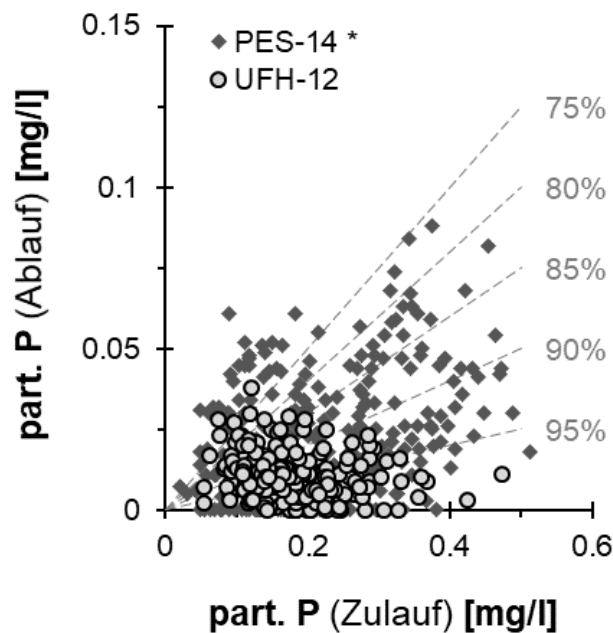


Abbildung 3: Vergleich der beiden Polstoff-Tücher in Bezug auf den Rückhalt des partikulären Phosphors.

3.2.2 Energie- und Betriebsmittelbedarf

Bedingt durch die weitestgehende Feststoffabscheidung sowie die Möglichkeit einer zusätzlichen Fällmittelzugabe können mit der TF (unabhängig von den eingesetzten Filtertüchern PES-14 und UFH-12) Phosphorkonzentrationen $< 0,1$ mg/l betriebssicher eingehalten werden. Zur Erreichung von

$\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen (basierend auf 24-h-MP) $< 0,1 \text{ mg/l}$ ist eine überstöchiometrische Fällmitteldosierung von $> 3 - 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}_{\text{red.}}$ notwendig. Abbildung 4 verdeutlicht, dass für die Erreichung von sehr niedrigen Ablaufkonzentrationen auch der β -Wert deutlich auf $> 10 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}_{\text{red.}}$ ansteigt. Die Effizienz der Phosphorreduktion hängt stark an der Dosiermenge. Bis zu einer Ablaufkonzentration von $1,0 \text{ mg/l}$ kann die $\text{PO}_4\text{-P}$ Reduktion noch als stöchiometrisch angenommen werden (cf. Sedlak [11]). Für Konzentrationen $< 0,1 \text{ mg/l}$ ist jedoch eine deutlich überstöchiometrische Fällmitteldosierung erforderlich. Für β -Werte > 5 können $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen von weniger als $50 \mu\text{g/l}$ im Ablauf erreicht werden (Abbildung 4). Eine Reduktion von Polyphosphat durch Adsorption an Schlammflocken oder Mitfällung fand nicht statt.

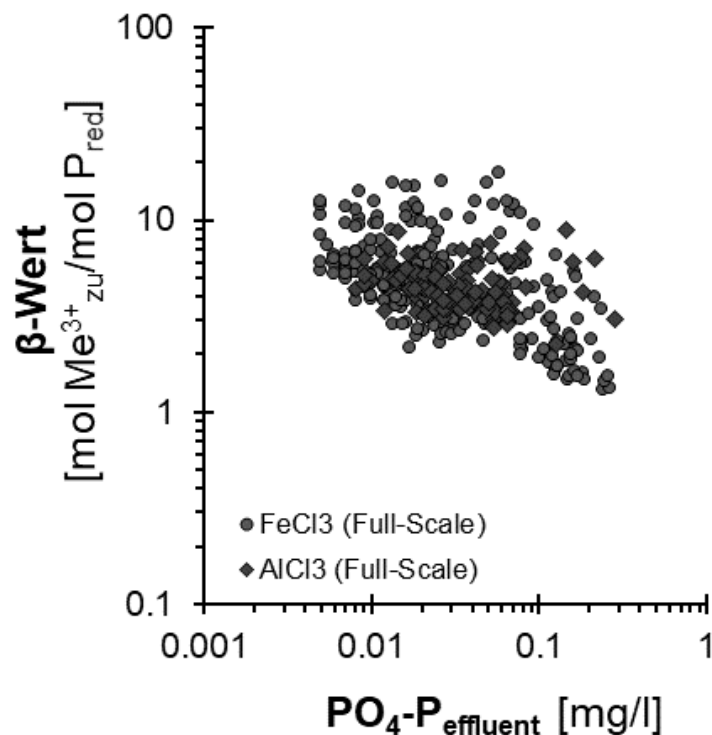


Abbildung 4: β -Wert über $\text{PO}_4\text{-P}$ Ablaufkonzentration für verschieden Fällmittel

Der Energiebedarf des TF war maßgeblich abhängig von der Feststoffflächenbelastung und dem eingesetzten Polstoff. Im betrachteten Versuchszeitraum lag der Energiebedarfs im Mittel bei $5 - 15 \text{ Wh/m}^3$ (Abbildung 5). Ein Anstieg des Energiebedarfs ergab sich sowohl aus der Erhöhung der Flächenbelastung als auch durch den Wechsel des Polstoff.

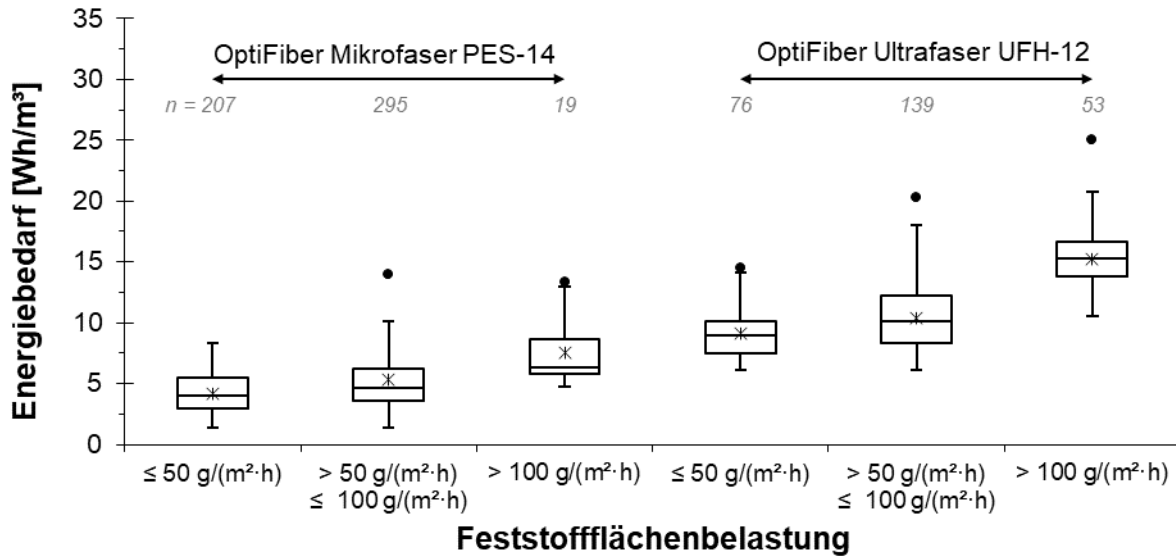


Abbildung 5: Energiebedarf des Tuchfilters bei verschiedenen Feststoffflächenbelastungen (basierend auf 24-h-MP sowie der theoretischen Berechnung auf Basis des spezifischen Schlammanfalls), eingeteilt in 3 Bereiche, mit dem Vergleich der beiden eingesetzten Polstoffe.

3.3 Vergleich der Tuchfiltration mit der Membranfiltration

Parallel zur Tuchfiltration wurden sowohl Mikro- als auch Ultrafiltration für den Feststoffrückhalt und in Kombination mit einer Fällung/Flockung zur Phosphatreduktion getestet. Abbildung 6 vergleicht die drei Verfahren bzgl. der Ablaufkonzentrationen. Bis zu Konzentrationen von ca. 0,1 mg/l ließ sich kein signifikanter Unterschied zwischen TF, MF und UF feststellen. Erst ab Konzentration \ll 0,1 mg/l zeigte sich der zu erwartende bessere Rückhalt der Membranfiltration.

Abbildung 7 vergleicht den Energiebedarf der Filtrationsverfahren mit und ohne die Zugabe von Fällungsmitteln. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Membranfiltrationen mit ca. 0,1 kWh/m³ einen ca. 10-fach höheren Energiebedarf im Vergleich zum TF aufweisen. Der Betrieb als Flockungsfiltration wirkte sich bei MF resp. UF im Gegensatz zum TF nicht auf den Energieverbrauch aus und ist bedingt durch die Spülintervalle mittels Luft-Permetat unabhängig von der Feststoffflächenbelastung. Die Schwankungen des Energiebedarfs bei der TF sind auf die verschiedenen Feststoffflächenbelastungen zurückzuführen.

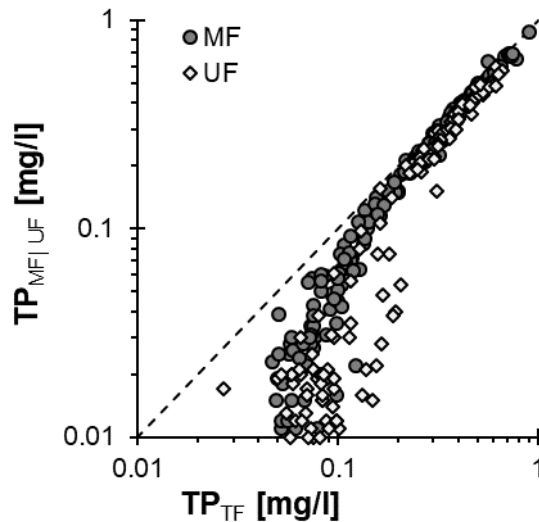


Abbildung 6: Vergleich der Ablaufwerte für Gesamtphosphor (TP) zwischen Tuchfilter (TF) und Mikro- und Ultrafiltration (MF|UF)

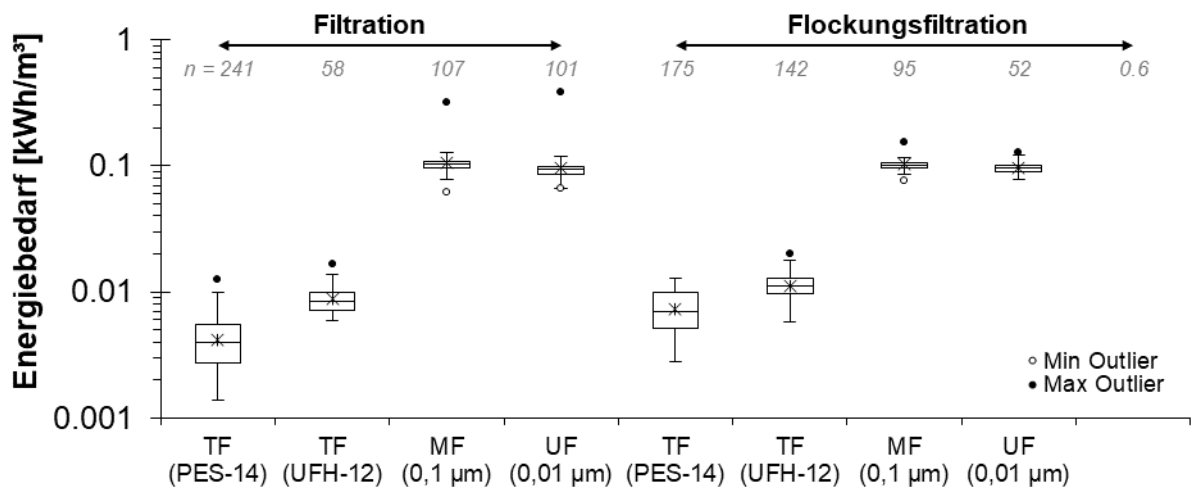


Abbildung 7: Vergleich des Energiebedarfs zwischen Tuchfilter (TF), Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) für reinen Filtrationsbetrieb und den Betrieb als Flockungsfiltration.

3.4 Synergieeffekte

3.4.1 CSB, AFS und Trübung

Der Fokus nachgeschalteter Filtrationsverfahren liegt derzeit primär auf der weitergehenden Phosphorreduktion. Durch eine Flockungsfiltration werden gleichzeitig auch andere abgabenrelevante Parameter reduziert. Abbildung 8 zeigt den Verlauf der CSB-Konzentration über den Versuchszeitraum. Beide Filtrationsverfahren sind in der Lage CSB Ablaufwerte von < 20 mg/l einzuhalten. Partikuläre Stoffe lassen sich mit Standardmethoden im Ablauf von TF und MF/UF nicht mehr nachweisen (AFS << 2 mg/l), Abbildung 9, (a).

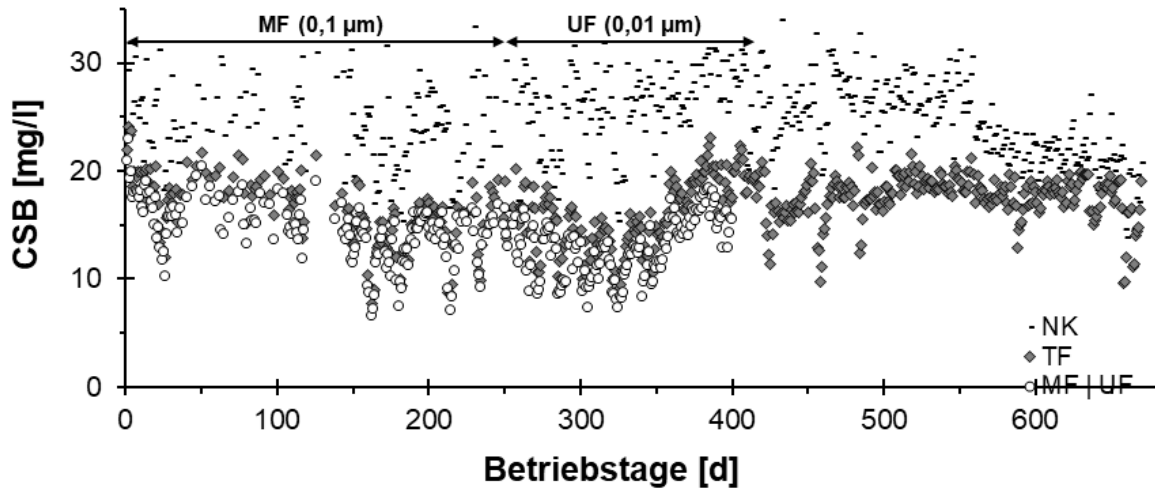


Abbildung 8: Verlauf der CSB Konzentrationen über den gesamten Versuchszeitraum im Ablauf der Nachklärung (NK), im Ablauf des Tuchfilters (TF) und im Ablauf der Membranfiltration (MF/UF)

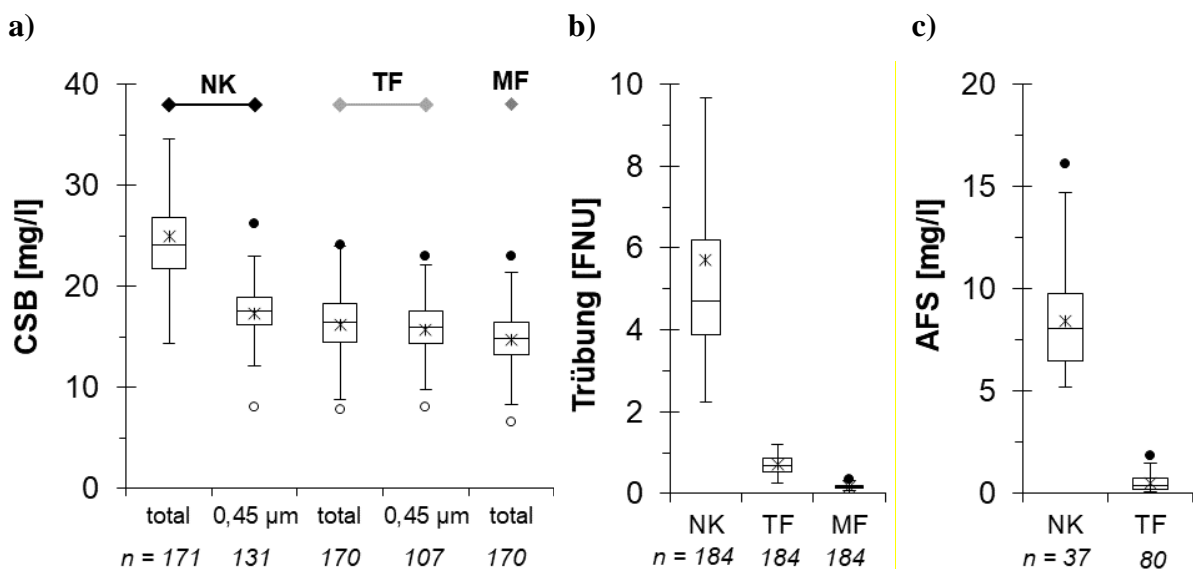


Abbildung 9: CSB (a), Trübung (b) und AFS (c) über den Versuchszeitraum im Ablauf der Nachklärung (NK), Tuchfiltration (TF) und Mikrofiltration (MF)

3.4.2 Mikroplastik

Neben den konventionellen Abwasserparametern (z.B. CSB, P, AFS) werden weitere Stoffgruppen immer mehr im Kontext der weitergehenden Abwasserbehandlung diskutiert. Der Rückhalt von Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen steht beispielhaft für diese Diskussion.

Im Rahmen des Projektes wurden beide Verfahren auf den Rückhalt von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) hin untersucht. Die Messungen haben gezeigt, dass sich im Ablauf der konventionellen Kläranlage noch ca. 10 mg/m³

dieser beiden Polymere nachweisen lassen, vgl. Abbildung 10 (a). Dieser Wert lässt sich sowohl mit TF als auch MF auf Werte deutlich kleiner als 2 mg/m^3 reduzieren, Abbildung 10, (a). Unter Betrachtung der Größenfraktionierung der gemessenen Polymere (Abbildung 10, b), zeigte sich, dass vor allem Partikel im Größenbereich $100 - 1000 \mu\text{m}$ nachgewiesen wurden. Die Fraktion $> 1000 \mu\text{m}$ konnten ebenfalls nach TF und MF noch nachgewiesen werden. Bei einer MF ($0,1 \mu\text{m}$) kann bei Normalbetrieb vom Rückhalt aller Partikel in diesen Größenordnungen ausgegangen werden. Die Membranfiltration wurde in regelmäßigen Abständen auf Integrität überprüft, wobei keine Auffälligkeiten festgestellt wurden. Der positive Nachweis von Partikeln in dieser Größe nach MF war wahrscheinlich bedingt durch Probenahme und Probeaufbereitung, und die Probennahmestelle im offenen Ablaufbehältern, die nicht kontaminationsfrei durchgeführt werden konnten. Ein Austrag von Fasern aus dem Polstofftuch konnte durch Mikroskopie ausgeschlossen werden.

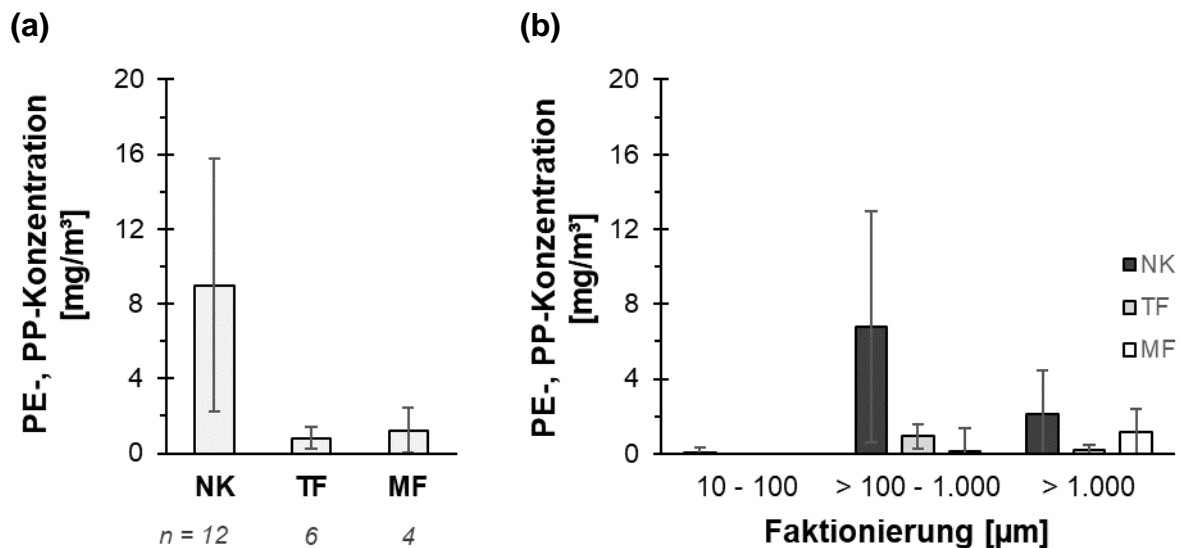


Abbildung 10: (a) Vergleich der Mikroplastik-Konzentrationen, als Summe von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) im Ablauf der Nachklärung (NK), im Ablauf des Tuchfilters (TF) und im Ablauf der Membranfiltration (MF); (b) Polymerkonzentrationen in den gemessenen Größenfraktionen

3.4.3 Keime

Neben Mikroplastik spielen pathogene Keime und Antibiotikaresistenzgene eine essentielle Rolle bei der Diskussion über eine weitergehende Abwasserbehandlung. Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse exemplarisch für die fakultativ-pathogenen Bakterien für TF und MF. Der TF war nicht in der Lage einen signifikanten Rückhalt der Keime zu gewährleisten. Mit MF war es möglich eine mehr als 90%ige Reduktion der Keimzahlen zu erreichen. Ähnliche Ergebnisse konnten auch für Resistenzgene festgestellt werden.

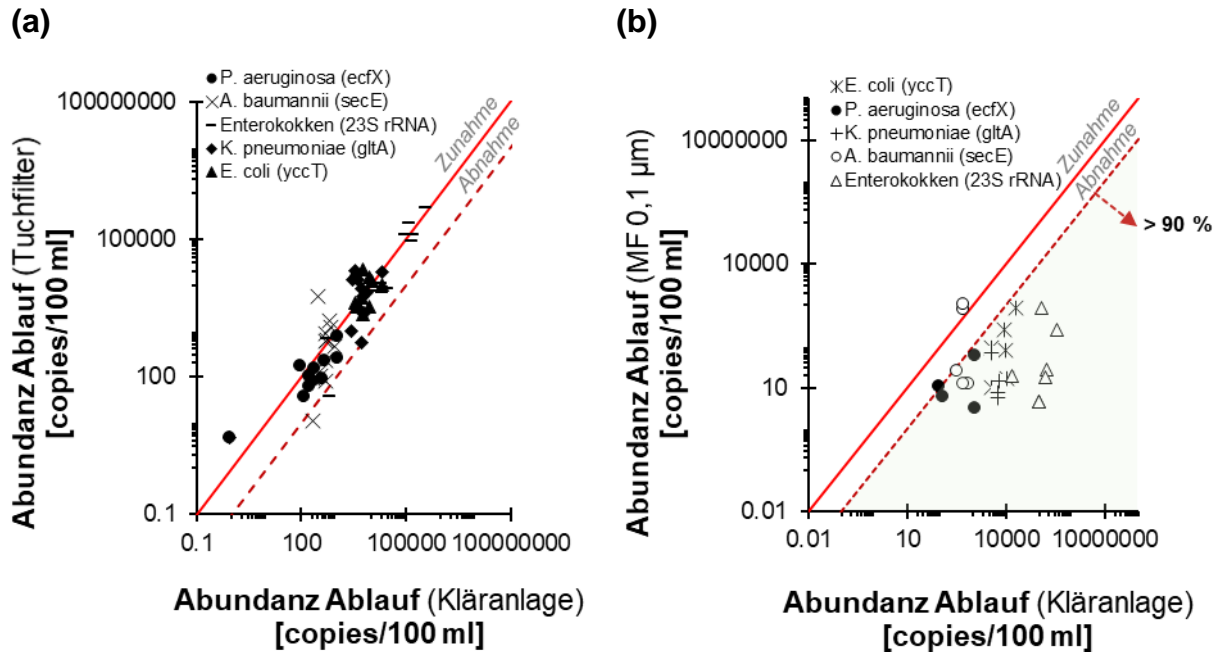


Abbildung 11: Vergleich der Abundanzen fünf klinisch relevanter Pathogene im Zulauf und Ablauf der Versuchsanlagen (a) Tuchfilter, (b) Mikrofiltration (MF). Die gestrichelte Linie markiert die Abnahme von 90 %.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die weitergehende Abwasserbehandlung mit Tuch- und Membranfiltration kann für eine weitestgehende Phosphorreduktion eingesetzt werden. Die im Zuge der Untersuchung gewonnen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Tuchfiltration stellt eine Alternative für die weitestgehende Feststoff- und Phosphatreduktion dar und eignet sich somit auch als Vorbehandlungsstufe von Verfahrensstufen zur weitergehenden Spurenstoffelimination (Ozon, GAK-Filter).
- Phosphorkonzentrationen $< 0,1$ mg/l waren mit Tuch- und Membranfiltration betriebssicher unter der Zugabe von Eisen(III)- oder Aluminium(III)chlorid (> 3 mol Me^{3+} /mol P_{red}) einzuhalten.
- Die Tuchfiltration war für die Zielvorgabe weitestgehende Phosphorreduktion energetisch deutlich günstiger als die Membranfiltration.
- Beide Verfahren zeigten Synergieeffekte beim Rückhalt bzw. der Reduktion weiterer Parameter, wie CSB, AFS, oder Mikroplastik, bei denen ebenfalls eine deutliche Reduktion erreicht werden konnte.
- Einzig für die Reduktion mikrobiologischer Parameter war der Tuchfilter im Gegensatz zur Membranfiltration nicht geeignet.

Bei der Verfahrensauswahl sollten neben den örtlichen Gegebenheiten auch alle potentiell relevanten Parameter bzw. Stoffgruppen schon bei der Planung Berücksichtigung finden, da die gesteckten Ziele die am besten geeignete Verfahrenskombination deutlich beeinflussen. So ist eine Membranfiltration nur am Ende einer Verfahrenskette sinnvoll, da nachgeschaltete Verfahren, z.B. zur Spurenstoffelimination (Ozonierung, granuliert Aktivkohle) biologische Aktivität nutzen was sich aber negativ auf eine gute Keimreduktion auswirkt.

5 Danksagung

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz sowie des Abwasserverbands Langen, Egelsbach, Erzhausen gefördert. Wir bedanken uns für diese Unterstützung und ebenso bei allen Projektpartnern (UNGER ingeniere, Karlsruher Institut für Technologie, Mecana Umwelttechnik GmbH, Donau Carbon GmbH, Pall Corporation sowie Endress+Hauser AG) für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung des Projektes. Darüber hinaus gilt ein besonderer Dank den Mitarbeiter_innen des Abwasserverbands Langen, Egelsbach, Erzhausen, den Studierenden der TU Darmstadt (Lisa Matthies, Friederike Reusch, Laura Mathuni, Vallerie Ritter, Annika Pidde, Cora Döhler, Tobias Conrad, Alexander Breunig, Marcus Peter Stein), die im Rahmen von Abschlussarbeiten oder der Tätigkeit am Fachgebiet Abwasserwirtschaft am Projekt beteiligt waren, und Ute Kopf für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

6 Literatur

- [1] Correll, D.L., The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 1998. 27(2): p. 261-266.
- [2] Schröder, M., Bewertung der Abwasserfiltration als Verfahrensschritt der kommunalen Abwasserbehandlung, in Fakultät für Bauingenieurwesen. 1998, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Aachen.
- [3] Bratby, J., Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - Third Edition. Vol. Third Edition. 2016, London: IWA Publishing.
- [4] Zheng, X., et al., In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater – foulants removal, fouling control and phosphorus removal. *Journal of Membrane Science*, 2012. 403-404: p. 129-139.
- [5] Gnirss, R. und J. Dittrich, Microfiltration of Municipal Wastewater for Disinfection and Advanced Phosphorus Removal: Results from Trials with Different Small-Scale Pilot Plants. *Water Environment Research*, 2000. 72(5): p. 602-609.

- [6] DIN-EN-ISO, Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO 17294-2:2016), in Wasserbeschaffenheit. 2017, Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin.
- [7] Grabbe, U., Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Hilfe textiler Filtermedien - Tuchfiltration und Mikrosiebung -, in Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik. 1998, Leibniz-Universität Hannover: Hannover.
- [8] DIN-EN-ISO, Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat, in Wasserbeschaffenheit. 2004, Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin.
- [9] DIN, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2), in Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 1987, Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin.
- [10] Hembach, N., et al., Occurrence of the mcr-1 Colistin Resistance Gene and other Clinically Relevant Antibiotic Resistance Genes in Microbial Populations at Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Frontiers in Microbiology*, 2017. 8: p. 1282.
- [11] Sedlak, R.I., Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice. Principles und Practice. Vol. Second Edition. 1991, New York: CRC Press.

Korrespondenz an:

Prof. Dr. Susanne Lackner

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR
Fachgebiet Abwasserwirtschaft
Franziska-Braun-Straße 7

D 64287 Darmstadt
Tel.: 06151/16 20301

Mail: s.lackner@iwar.tu-darmstadt.de

Schweizer Betriebserfahrungen mit der grosstechnischen Ozonung

Ozonung von Abwasser in der Praxis

Max Schachtler, Nathalie Hubaux

ARA Neugut, CH – 8600 Dübendorf

Abstract: Im vorliegenden Beitrag zur Ozonung von Abwasser in der Praxis werden die wichtigsten Erkenntnisse für eine erfolgreiche Implementierung und einem konstanten Betrieb zusammengefasst, welche in einem Zeitraum von fünf Jahren Betriebserfahrung gesammelt wurden. Voraussetzung für eine optimal laufende Ozonung sind eine gut und stabil funktionierende biologische Reinigung und eine ausreichende Dimensionierung des Ozonreaktors. Der zweistufige tiefe Ozoneintrag (mit je 0.21 gO₃/gDOC, total 0.42 gO₃/gDOC), das sogenannte LOD-Betriebsregime (Low Ozone Dosage), erwies sich als ressourcenoptimiertes Verfahren gegenüber einem einstufigen Eintrag. Einerseits werden die Spurenstoffe bereits mit einer geringen Ozondosis effizient abgebaut, andererseits wird die Bildung unerwünschter Oxidationsnebenprodukte wie z.B. Bromat minimiert. Die bedarfsgerechte Ozonzugabe (BEAR-Algorithmus) für eine vorwählbare und konstante Elimination der Spurenstoffe von 82 % (± 2 %) über die gesamte Kläranlage nutzt die Messwerte der UV/VIS-Sonden. Die Messwerte korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen der Spurenstoffelimination (LC-MS/MS). Eine Grundvoraussetzung dafür sind präzise und empfindliche selbstreinigende UV/VIS-Sonden. Die jährlichen Betriebskosten der Ozonung konnten mittels verschiedener verfahrenstechnischer Optimierungen (LOD, BEAR), im Vergleich zur Inbetriebnahme, um 30 % reduziert werden, wie auch die Wartung und der Personalaufwand. Die Ozonung hat sich damit auch in der Praxis als sehr geeignete Technologie zur konstanten Elimination von Spurenstoffen erwiesen, die kostengünstig, zuverlässig und vollautomatisiert betrieben werden kann.

Key Words: Spurenstoffelimination, Ozon, Praxiserfahrung, Messsystem, Steuerung, Optimierung, Betriebsmonitoring.

1 Einleitung

Am 24. März 2014 wurde die erste grosstechnische Anlage der Schweiz zur Behandlung von Spurenstoffen im gereinigten Abwasser in Betrieb genommen. Die Kläranlage (KA) Neugut in Dübendorf (ZH) entfernt seitdem die Spurenstoffe mit einer konstanten und stabilen Eliminationsleistung von 82 % (± 2 %) über die gesamte Kläranlage. Damit erfüllt die KA Neugut die Anforderungen der am 01.01.2016 in Kraft getretenen Gewässerschutzverordnung (GSchV, SR 814.201; [1]). Die Ozonung eliminiert nicht nur die Spurenstoffe, sie reduziert auch die Ökotoxizität des gereinigten Wassers um ca. 80 % [2] und zerstört Bakterien, die teilweise antibiotikaresistent sind [3].

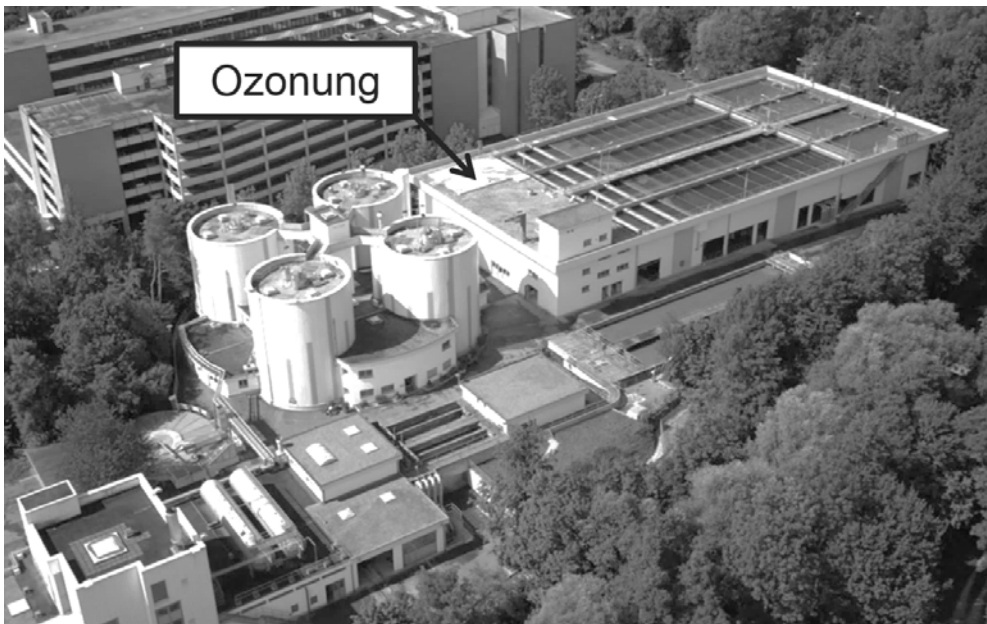


Abbildung 1: Kläranlage NEUGUT. Die Ozonung ist im bestehenden Gebäude integriert.

Die Betriebserfahrungen der KA Neugut mit Ozon (O_3) sind durchwegs positiv. Der Betrieb ist stabil, robust und sicher, der Personalaufwand gering und Störfälle traten bislang nicht auf. Der Bau der Ozonung wurde optimal geplant und ausgeführt, so dass keine verfahrenstechnischen Nachbesserungen veranlasst werden mussten.

Die Ozonung hat sich als sehr geeignetes und wirtschaftliches Verfahren zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen erwiesen.

Wichtig ist im Vorfeld der Planung abzuklären, ob industrielle Einleiter im Einzugsgebiet vorhanden sind, welche den Ozonprozess stören und zu unerwünschten Oxidationsnebenprodukten führen könnten.

Bei der Umsetzung des Ozonverfahrens haben sich folgende Punkte als wesentlich herausgestellt:

- Eine gut funktionierende biologische Reinigung vor der Ozonstufe.
- Eine ausreichende Dimensionierung des Ozonreaktors.
- Ein optimiertes Eintragssystem abgestimmt mit den Ozongeneratoren.
- Eine hohe Präzision und Empfindlichkeit der UV/VIS-Sonden.
- Eine bedarfsgerechte Ozondosierung, zwecks Betriebsmonitoring.

2 Gesetzliche Rahmenbedingungen

In der Schweiz ist eine Eliminationsleistung für organische Spurenstoffe über die gesamte Kläranlage (KA) von mehr als 80 % gesetzlich vorgeschrieben [1]. Diese wird anhand der Elimination von vorgegebenen Substanzen (Tabelle 1) über die ganze KA (Elimination = Fracht im Zulauf minus Fracht im Ablauf, LC-MS/MS-Analytik (Liquid Chromatography gekoppelt zu Mass Spectrometry) von volumenproportionalen 48-Stunden-Sammelproben) bestimmt. Die KA Neugut ist verpflichtet mindestens 12 Mal im Jahr den Nachweis der Spurenstoffelimination zu erbringen.

Tabelle 1: Stoffauswahl gemäss der Verordnung des UVEK (Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation) zur Überprüfung des Reinigungseffekts bei Abwasserreinigungsanlagen vom 3. November 2016 (SR 814.201.231).

Kategorie 1 "sehr gut eliminiert"		Kategorie 2 "gut eliminiert"	
Leitsubstanzen	CAS-Nr.	Leitsubstanzen	CAS-Nr.
Amisulprid	71675-85-9	Benzotriazol	95-14-7
Carbamazepin	298-46-4	Candesartan	139481-59-7
Citalopram	59729-33-8	Irbesartan	138402-11-6
Clarithromycin	81103-11-9	4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol als	29878-31-7 / 136-85-62
Diclofenac	15307-86-5		
Hydrochlorothiazid	58-93-5		
Metoprolol	37350-58-6		
Venlafaxin	93413-69-5		

Zusätzlich zur Überwachung der Elimination wird im Kanton Zürich die regelmässige Überprüfung der Bromidkonzentrationen und des Oxidationsproduktes Bromat verlangt. Die KA Neugut weist im Zulauf Bromidkonzentrationen von 0.03 - 0.06 mg/L auf. Mit der Ozonung wird nachweislich kein messbares Bromat (<0.001 mg/L) gebildet.

3 Die Ozonstufe in der praktischen Anwendung: Erfahrungen mit der Ozonstufe in der KA Neugut

Die Ozonung erfüllt in den fünf Jahren seit Inbetriebsetzung im Jahr 2014 alle Ziele bezüglich Betriebssicherheit, einfache Bedienung, stabiles Betriebsverhalten und konstante Eliminationsleistung der Spurenstoffe. Dies gewährleistet einen kostengünstigen Betrieb mit wenig Personalaufwand, auch eine Folge des Automatisierungsgrades und einer adäquaten Steuerung und Regelung. Die Ozonung in der KA Neugut hat sich ab dem ersten Tag der Inbetriebnahme bewährt und bedurfte keiner Nachbesserungen.

3.1 Integration der Ozonung in die Abwasserstrasse

Die aktuelle Belastung der KA Neugut beträgt 105'000 EW, wovon 50 % aus Industrie und Gewerbe stammen. Die Belebtschlammstufe (4-strassig) besteht aus einer Nitrifikation, Denitrifikation und einer biologischen Phosphorelimination. Im Anschluss an die Biologie durchläuft das Abwasser die Nachklärbecken, den Ozonreaktor sowie die Sandfiltration und gelangt anschliessend gereinigt in das Gewässer (Abbildung 2).

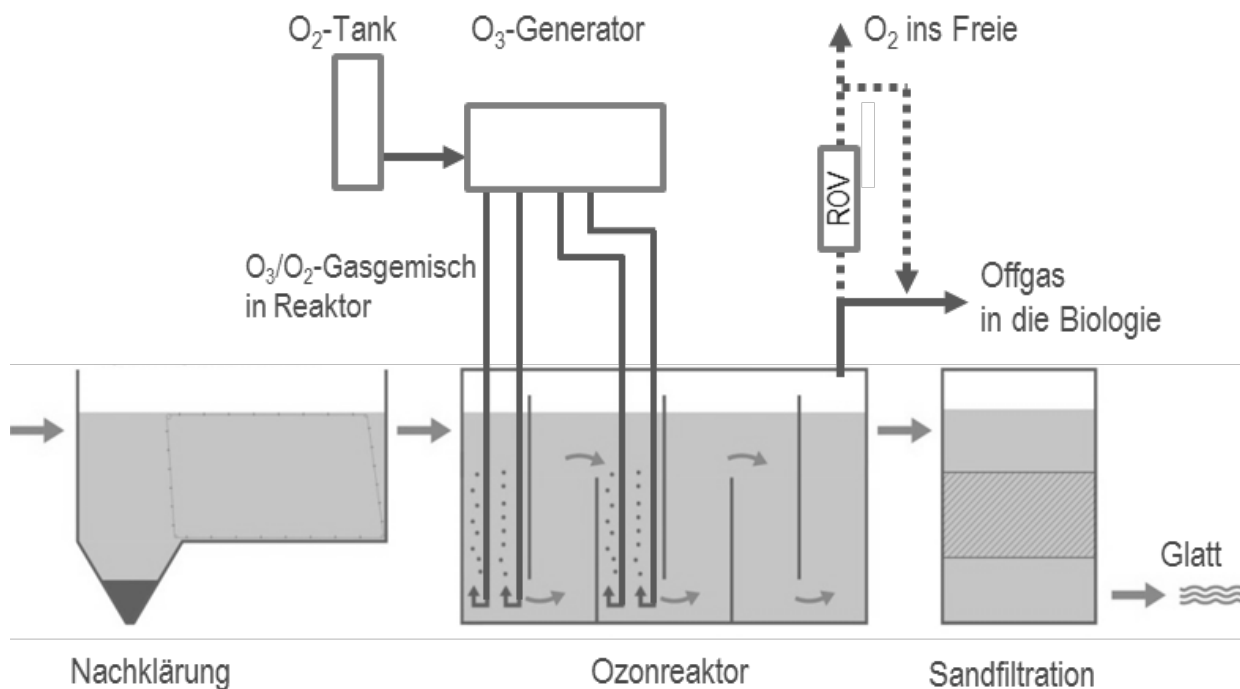


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Abwasserstrasse ab Nachklärung bis Auslauf ins Gewässer der KA Neugut, mit Integration der Ozonung.

3.2 Die Rolle der vorgängigen biologischen Abwasserbehandlung

Durch eine gute biologische Behandlung des Abwassers werden Stoffe, welche viel Ozon zehren, wie beispielsweise Nitrit, DOC und CSB, bereits vor der Ozonung soweit wie möglich aus dem Abwasser entfernt. Dadurch kann sehr viel Ozon eingespart werden. Dies gilt insbesondere, wenn im Fall eines Regenereignisses ein Anstieg der Nitritkonzentration oder wesentlich höhere DOC- oder AFS-Konzentrationen im Zufluss zur Ozonung vermieden werden können.

Die Tabelle 2 fasst die Wasserinhaltsstoffe des Ablaufs der biologischen Reinigungsstufe der KA Neugut und damit des Zulaufs zur Ozonung zusammen.

Tabelle 2: Durchschnittliche Konzentrationen im Zulauf zur Ozonung der KA Neugut. Jahre 2016-2018.

	AFS mg/l	CSB mg O ₂ /l	DOC mg/l	SAK E/m	NH ₄ -N mg/l	NO ₂ -N mg/l	P _{tot} mg/l	Temp. °C	pH
Mittelwert	3	17.7	5.3	11.4	0.06	0.03	0.25	18.0	7.5
10%-Wert	1	14.2	2.5	9.3	0.04	0.01	0.11	13.7	7.3
90%-Wert	5	21.2	6.5	13.1	0.07	0.05	0.49	22.4	7.8

Eine gut funktionierende biologische Reinigung vor der Ozonstufe ist daher wirtschaftlich ebenso wichtig wie die Abwasser- und Rücklaufbewirtschaftung (KA und Netz), die einen wesentlichen wirtschaftlichen Faktor im KA-Betrieb darstellt. In der KA Neugut sind diese Voraussetzungen erfüllt.

Für die Planung einer Ozonanlage ist es hilfreich den Jahresverlauf der Nitrit-, DOC- und/oder CSB_{gelöst}-Frachten nach der Nachklärung zu kennen, da diese allenfalls Hinweise enthalten, die in der Dimensionierung zu berücksichtigen sind.

3.3 Ozoneintrag: Das LOD-Betriebsregime

Der Ozonreaktor der KA Neugut ist in sechs Kammern unterteilt, von denen zwei als Eintragskammern mit je 53 Diffusoren ausgerüstet sind (Abbildung 3).

Vor Herbst 2015 wurde das Ozon in der Kammer K1 zudosiert. Seit der Einführung des LOD (Low Ozone Dosage)-Betriebsregime der KA Neugut werden die Kammern K1 und K3 zu jeweils gleichen Teilen mit Ozon beaufschlagt (K1/K3 = 1.0). Im Folgenden wird erläutert, wie das Verhältnis von K1 zu K3 bestimmt wurde.

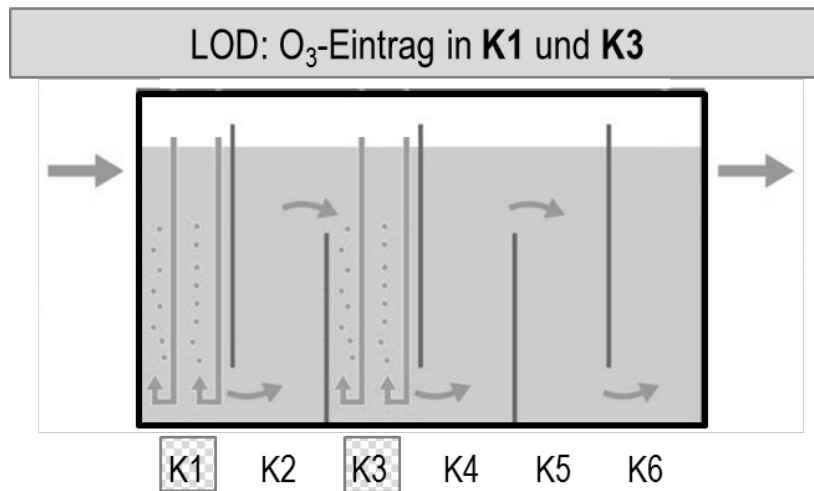


Abbildung 3: LOD-Betriebsregime in die Reaktorkammern K1 und K3 des Ozonreaktors der KA Neugut. Die Kammern sind mit K1 bis K6 gekennzeichnet.

Durch das LOD-Betriebsregime (zweistufiger Ozoneintrag) wurde, im Vergleich zum einstufigen Eintrag bei gleichbleibender Eliminationsrate, eine Einsparung von 20 % an Betriebsmitteln (Reinsauerstoff, Strom, Kühlwasser) erreicht und die Restozonkonzentration (ROK) um den Faktor 2 verringert (Abbildung 4) [7].

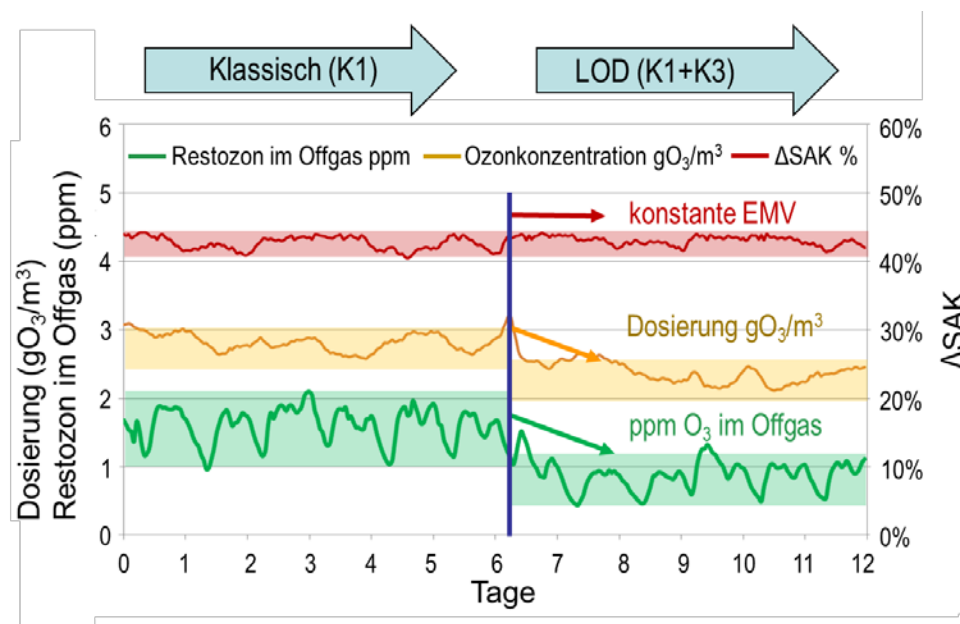


Abbildung 4: Ergebnis LOD-Betriebsregime KA Neugut. Oben: Elimination von Mikroverunreinigungen (EMV), d.h. Abbau von Spurenstoffen, gemessen als Δ SAK; Mitte: Ozondosierung pro behandelte Menge Abwasser; Unten: Anteil Ozon im Offgas des Ozonreaktors (parts per million (ppm)).

3.4 Stufenversuch: LOD mit unterschiedlichen Eintragsverhältnissen

Um zu testen, wie der Ozoneintrag im LOD-Betriebsregime am wirkungsvollsten gestaltet werden kann, wurden im Rahmen von internen Forschungs- und

Entwicklungsarbeiten der KA Neugut Stufenversuche mit unterschiedlicher Verteilung der Gesamtozonmenge auf die Kammern 1 und 3 durchgeführt (Abbildung 3). Den Stufenversuchen liegt zugrunde, dass SAK-Messwerte von gereinigtem Abwasser (hier nach der Nachklärung) repräsentativ für dessen Verschmutzungsgrad mit Spurenstoffen sind. Dies bedeutet, dass gleiche SAK-Messwerte in der Regel für eine ähnliche Abwasserqualität stehen.

Ein wesentlicher Aspekt der Stufenversuche ist, dass die Elimination der Spurenstoffe konstant auf $82\% \pm 2\%$ gehalten wurde. Dazu wurde der von der KA Neugut entwickelte Steueralgorithmus BEAR angewendet (**B**edarfsgerechte Ozondosis, **E**limination vorwählbar, **A**nytik-LC-MS/MS zur Qualitätssicherung, **monitoR**ing interne Überwachung) [7].

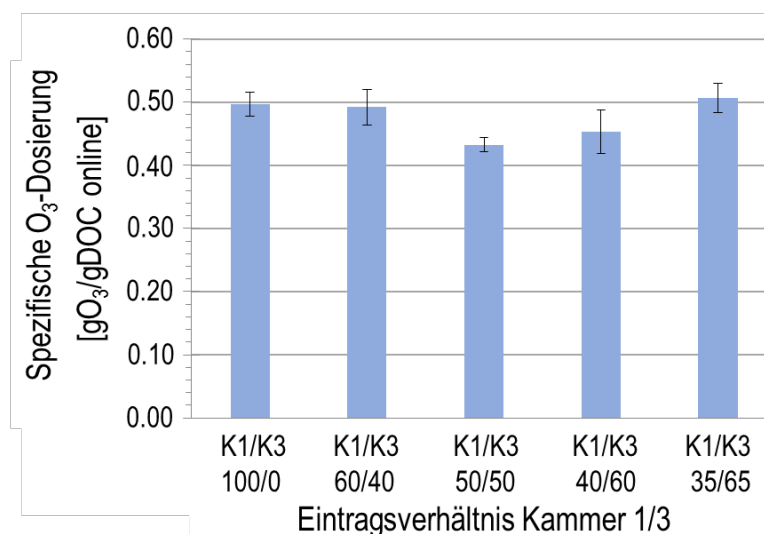


Abbildung 5 LOD-Betrieb mit unterschiedlichen Ozon-Eintragsverhältnissen in die Ozonreaktorkammern K1 und K3. Spezifische Gesamt-Ozonmenge pro Gramm DOC bei konstanter Elimination von 82 %. Stufenversuch 2017. Die Fehlerbalken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Mittelwerte an.

Die eingetragene Ozonmenge bei gleichbleibender Spurenstoffelimination unterscheidet sich bei den unterschiedlichen Eintragsverhältnissen signifikant. So ist der spezifische Ozonverbrauch bei einem Ozoneintragsverhältnis in K1 und K3 von 50/50 und 40/60 deutlich geringer, als bei den höheren, respektive tieferen Eintragsverhältnissen in K1 und K3 von 60/40 und 35/65.

Aus diesen Stufenversuchen resultiert, dass das LOD-Betriebsregime mit gleicher Verteilung in K1 und K3 (50/50) am effektivsten ist. Die zuvor im Betrieb beobachtete Ozoneinsparung von 20 % durch LOD konnte damit auch statistisch nachgewiesen werden.

Eine mögliche Ursache dieser Einsparung könnte die durch LOD veränderte Reaktionskinetik sein. Der effektive Abbau der sehr gut eliminierbaren

Leitsubstanzen in Kammer 1 führt dazu, dass in Kammer 3 die gut eliminierbaren Leitsubstanzen als erste Reaktionspartner für das aggressive Ozon zur Verfügung stehen. Dadurch könnte die Reaktionskinetik der gut abbaubaren Spurenstoffe beinahe gleich hoch sein, wie die der sehr gut abbaubaren.

In der Schweiz sind die Ozonreaktoren standardmässig mit einer zweistufigen Ozoneintragsmöglichkeit in Kammer 1 und 3, d.h. kompatibel für das LOD-Betriebsregime, ausgerüstet. Sie werden allerdings zumeist einstufig mit Ozon beschickt. Im Dauerbetrieb ist das LOD-Betriebsregime aktuell nur in der KA Neugut im Einsatz. Diesbezüglich besteht bei vielen Ozonungen noch Optimierungspotential. Es muss jedoch regelungstechnisch sichergestellt werden, dass bei Regenereignissen, aufgrund der schnelleren Durchlaufgeschwindigkeit bei höherem Q , kein Ozon aus dem Ozonreaktor ausgetragen wird, wenn sich die Reaktionszeit (RZ) infolge der gleichzeitigen Ozonzugabe in Kammer 3 verkürzt. Zur Überwachung eignen sich Redox-Sonden, da mit diesen der Ozongehalt in der Wasserphase zuverlässig überwacht werden kann.

3.5 Offgas-Verwertung

Das Offgas aus dem Ozonprozess, welches zum grössten Teil aus Reinsauerstoff besteht, wird in der KA Neugut in ein Biologiebecken eingetragen.



Abbildung 6: Anordnung des Offgas-Eintrages ins Biologiebecken der KA Neugut. 2016.

Dies hat den Vorteil, dass die Wirtschaftlichkeit der Biologiestufe erhöht wird. Die Nettoenergieinsparung beträgt 7 – 10 kW pro Stunde. Alternativ kann das Offgas im Restozonvernichter (ROV) zu Sauerstoff umgewandelt und in die Atmosphäre ausgestossen werden.

3.6 Wartungs- und Personalaufwand

3.6.1 Jährlicher Unterhalt der Ozonanlage

Der Betrieb der Ozonanlage der KA Neugut ist voll automatisiert und überwacht sich selbst. Dadurch beschränkt sich der Personalaufwand auf die Bereitstellung der Reinigungsmittel, die Entnahme des Probewassers für das Analytiklabor und die jährliche Wartung. Infolgedessen ist der Personalaufwand inklusive der jährlichen Wartung sehr gering und beträgt rund 100 Stunden im Jahr.

Die jährliche Wartung der Ozonung dauert drei Tage. Während dieser Zeit wird die Ozonung komplett ausser Betrieb genommen und das Abwasser aus der Nachklärung über einen Bypass direkt der Sandfiltration zugeführt. Folgende Arbeiten werden durchgeführt:

- Entleeren Reaktor, Reinigen, Kontrollen, Testen von Diffusoren und Überwachungsgeräten, Ersatz der O₃- und O₂- Sensoren der Raumüberwachung.
- Prüfen der Generatoren, Dielektrikas (dienen zur Herstellung des Ozons); bisher kein Ersatz erforderlich.

Die Anlagenverfügbarkeit, ausgenommen Serviceunterbruch, liegt bei 99.8 %. Die sehr kurzzeitigen Stillstände sind auf Fehlfunktion von elektronischen Geräten zurückzuführen. Im Jahr 2018 waren es beispielsweise total 10 Stunden.

3.6.2 Reinigungsintervall der keramischen Diffusoren

Die KA Neugut hat je 53 Keramikdiffusoren in Kammer 1 und 3 im Einsatz. Im Laufe der Betriebszeit bilden sich Rückstände in den Keramikdiffusoren und die Eintragungseffizienz nimmt ab.

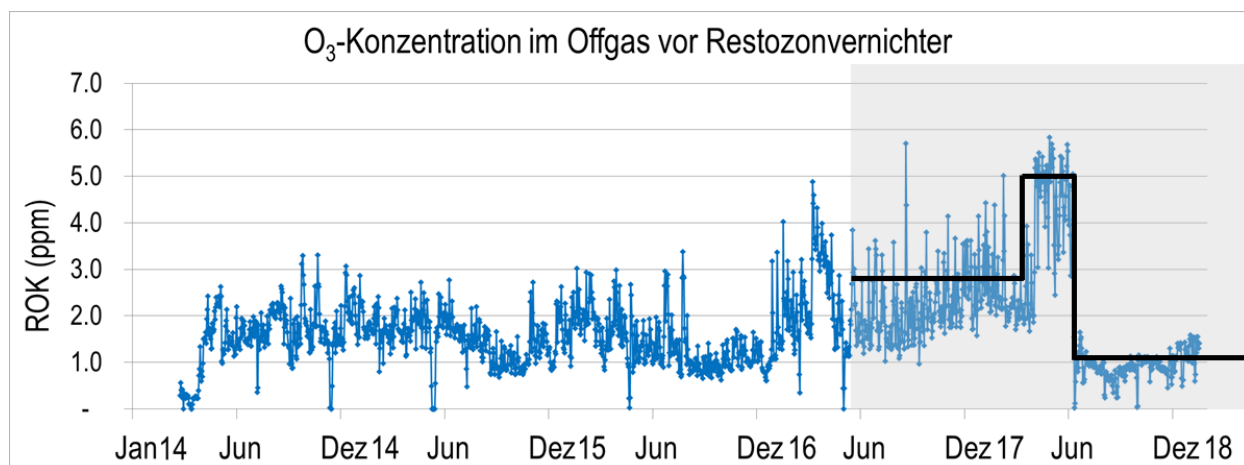


Abbildung 7: Entwicklung der Restozonkonzentration (ROK) im Offgas ab März 2014 bis Ende 2018.

Die mittlere ROK ab der Inbetriebsetzung blieb bis im Januar 2018 bei konstanter Spurenstoffelimination, von durchschnittlich 82 % im Jahresmittel, weitgehend konstant. Ab Januar 2018 stieg die ROK merklich an (Abbildung 7).

Daher wurden die Keramikdiffusoren anlässlich der jährlichen Wartung Mitte Jahr mittels Säure gereinigt und anschliessend wieder eingebaut.

Die Diffusoren erzeugten danach ein deutlich feineres Blasenbild (Abbildung 8) wodurch auch der spezifische Strombedarf pro Kilogramm eingetragenes Ozon um 13 % sank (Reduktion von 11.4 kWh/kgO₃ auf 9.9 kWh/kgO₃).



Abbildung 8: Blasenbild Ozon-Diffusor in der KA Neugut. Links: Diffusor vor der Reinigung mit deutlich grösseren Blasen; Rechts: Diffusor nach der Reinigung mit vielen kleinen Blasen. Juni 2018.

Da das Blasenbild im Ozonreaktor visuell nicht überprüfbar ist, kann der merkliche Anstieg der Restozonkonzentration (ROK) im Offgas als Indikator zur Bestimmung des Reinigungsintervalls der Keramikdiffusoren verwendet werden.

4 Ergebnisse der Ozonung

4.1 Spurenstoffelimination

Die Elimination von Spurenstoffen geschieht in einer Kläranlage nicht ausschliesslich in der eigens dafür vorgesehenen Verfahrensstufe, sondern auch in der mechanischen und biologischen Reinigungsstufe, vor allem gut abbaubare Spurenstoffe werden hier abgebaut. Der grösste Anteil der Spurenstoffe, die nicht biologisch abbaubar sind, werden schliesslich in der Ozonung entfernt (Abbildung 9).

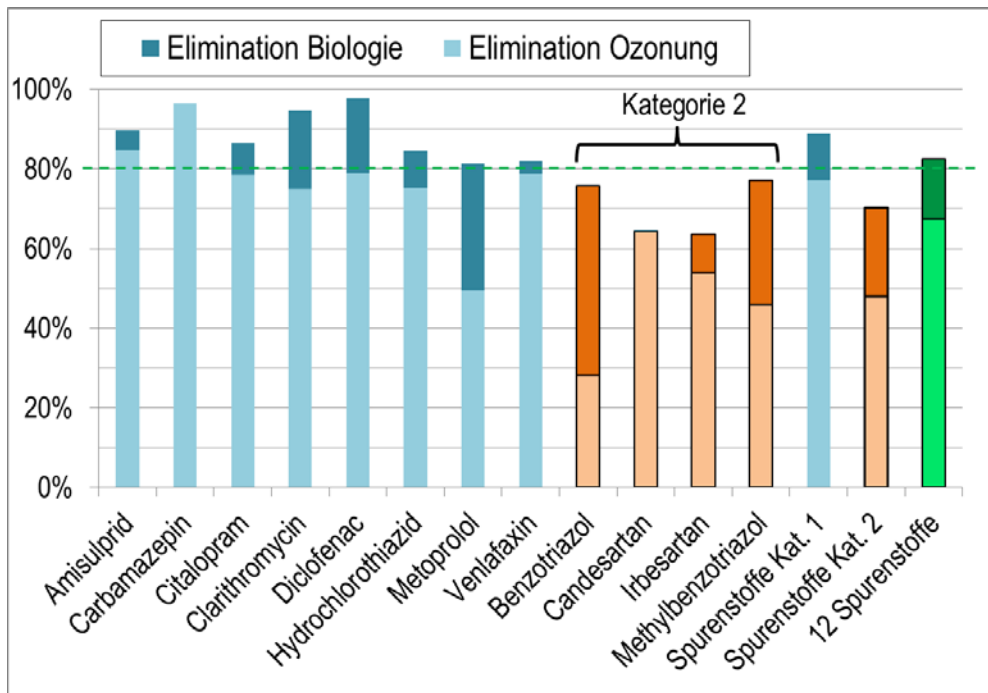


Abbildung 9: Elimination der 12 Leitsubstanzen über die Ozonung (hellgrau), die Biologie (dunkelgrau) und die Gesamtanlage der KA Neugut der Jahre 2016 - 2018. Die rechts stehenden, grau unterlegten Säulen geben die Mittelwerte für die 8 Leitsubstanzen der Kategorie 1 (sehr gut eliminierbar), für die 4 Leitsubstanzen der Kategorie 2 (gut eliminierbar) sowie für alle 12 Leitsubstanzen gemeinsam an.

Die KA Neugut eliminiert die Spurenstoffe stabil zu 82 % im Jahresmittel und weist, im Vergleich mit anderen KA eine überdurchschnittliche Elimination einzelner Spurenstoffe in der Biologie auf, insbesondere von Benzotriazol, Metoprolol und Methylbenzotriazol. Die Ursachen für diese guten Eliminationsleistungen der Biologie wurden bislang nicht näher untersucht.

4.2 DOC- und CSB_{gesamt}-Reduktion

Zusätzlich zur Elimination von Spurenstoffen wird mit einer Ozonung auch die DOC- und CSB-Belastung des Abwassers reduziert. Mit der konstanten und stabilen Eliminationsleistung von 82 % der Spurenstoffe, über die Gesamtanlage im Jahresmittel, wurde eine DOC-Reduktion ab Zulauf Ozonung bis Ablauf Kläranlage von 15 - 20 % erreicht und bei CSB_{gesamt} von 27 – 30 % (Jahresmittelwerte 2015 bis 2018).

4.3 Kosten und spezifische Kennzahlen zur Spurenstoffelimination

4.3.1 Investitions- und Betriebskosten

Die Investitionskosten (ohne Abzug von Zuschüssen) für die Ozonung betragen in der KA Neugut 2.85 Mio € Hierzu ist anzufügen, dass das Abwasser ab der

Nachklärung bis in die Sandfiltration ohne zu pumpen durch die Ozonung fließen kann. Die Ozonung konnte in ein bestehendes Gebäude integriert werden und die Sandfiltration wurde bereits im Jahre 1994 erstellt.

Die Betriebskosten belaufen sich inklusive Sandfiltration auf 95'000 € pro Jahr. Diese teilen sich prozentual wie folgt auf:

- 50 % Reinsauerstoff.
- 15 % Strom, Anteil am Bedarf der gesamten KA 5 %.
- 20 % Personal und externer Jahresservice.
- 15 % LC-MS/MS-Analytik und Betriebsmittel für die Messgeräte.

Die Sandfiltration in der KA Neugut ist ein Schwerkraftfilter, welcher für die Rückspülung keine Pumpenergie benötigt.

4.3.2 Spezifische Kennzahlen zur Spurenstoffelimination > 80 %

Die Tabelle 3 enthält die spezifischen Verbrauchszahlen bezüglich Zulauf zur Ozonung, sowie die dazugehörige spezifische Ozondosis. Basis: LOD-Betriebsregime, bedarfsgerechte Ozonzugabe, konstante Elimination der Spurenstoffe von 82 % (± 2 %).

Tabelle 3: KA Neugut: Spezifische Kennzahlen pro eingetragenes Ozon, Mittelwerte, 10 % und 90 % Werte. Jahr 2018.

	Spezifische Werte						
	Abwasser kWh/m ³	DOC kWh/kgDOC	CSB kWh/kgCSB	Ozon kWh/kgO ₃	Abwasser gO ₃ /m ³	DOC gO ₃ /gDOC	CSB gO ₃ /gCSB
Mittelwert	0.021	4.6	1.27	9.9	2.0	0.44	0.12
10%-Wert	0.017	3.7	1.03	9.2	1.6	0.39	0.11
90%-Wert	0.025	5.7	1.53	11.1	2.3	0.51	0.14

5 Messtechnik der Ozonung und Einfluss auf die Spurenstoffelimination

5.1 Anordnung der Messtechnik in der Ozonung der KA Neugut

Die Abbildung 10 zeigt die Anordnung der Messtechnik und der Probenahmestellen (S) in der KA Neugut. An fünf verschiedenen Stellen der Ozonung können Abwasserproben für die LC-MS/MS-Analysen entnommen werden.

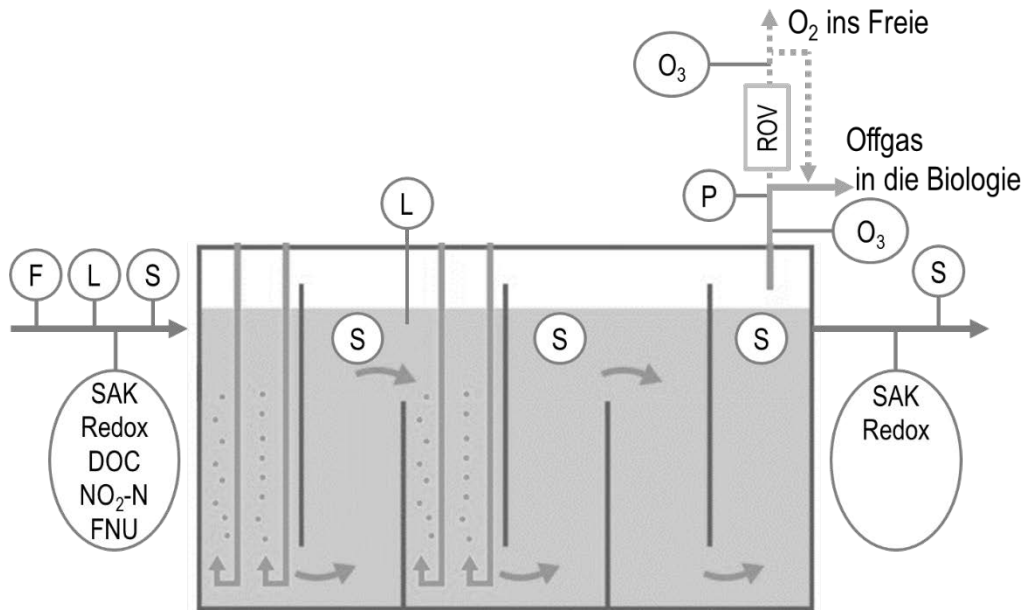


Abbildung 10: Messtechnik der Ozonung in der KA Neugut: S (Sample/Probenahmestelle), F (Flow/Durchfluss Q), L (Level/Niveau), SAK (Spektraler Absorptionskoeffizient), DOC (Dissolved organic Carbon/Gelöster organischer Kohlenstoff), FNU (Formazine Nephelometric Unit/Trübung), P (Pressure/Druck), O₃ (Ozon im Off-Gas). ROV: Restozonvernichter.

Die Abwassermenge (F) wird in der KA Neugut im Zulauf zur KA erfasst. Die Niveaumessungen (L) dienen zur Überwachung der hydraulischen Abtrennung des Ozonreaktors (Zu- und Ablauf). Der Ozonreaktor wird mit dem ROV-Ventilator im leichten Unterdruck ($P = -0.7 - -13.0$ mbar) gehalten, so dass sich im Kopfraum des Reaktors kein Überdruck aufbauen kann.

Mittels der O₃-Messungen vor und nach dem ROV (Restozonvernichter) wird die Funktion des ROV überwacht.

Mit der Redox-Sonde nach dem Ozonreaktor kann der Ozongehalt in der Wasserphase zuverlässig überwacht werden. Anhand dieser Messung kann sichergestellt werden, dass kein Ozon aus dem Ozonreaktor austritt. Die Redox-Sonde im Zulauf der Ozonung dient als Kontrollmessung.

DOC- und Nitrit-Analyser sind vorzusehen, wenn die DOC- und Nitrit Konzentrationen stark schwanken. In der KA Neugut wurden diese Geräte speziell zur Unterstützung und Absicherung der Forschungsarbeiten eingebaut.

Das Δ SAK-Ergebnis der UV/VIS-Sonden ist eine einfache Möglichkeit, um die Reinigungsleistung der Ozonung kontinuierlich zu überwachen. In verschiedenen Publikationen konnte ein klarer Zusammenhang zwischen dem Δ SAK und den Konzentrationen von verschiedenen organischen Spurenstoffen gezeigt werden [4, 5, 8].

5.2 Einbau der UV/VIS-Sonden für präzise SAK-Messwerte

In den Jahren 2015 und 2016 hat die KA Neugut die eingesetzten UV/VIS-Sonden stets modifiziert, bis ein präzises SAK-Messsignal im Zu- und Ablauf der Ozonung erreicht wurde. Präzise SAK-Messwerte sind unumgänglich, falls UV/VIS-Sonden zur Kontrolle oder Überwachung der Ozonung verwendet werden sollen. Des Weiteren sind sie für eine bedarfsgerechte Ozondosierung unerlässlich.

Das Fazit bei der Verwendung der UV/VIS-Sonden ist:

- UV/VIS-Sonden mit Spaltbreiten von 40 mm bis 100 mm ergeben zuverlässige Messwerte. Kleinere Spaltbreiten ergeben stark schwankende Messwerte und sind somit für eine präzise Aussage zur Elimination nicht verwendbar.
- Eine automatische Reinigung (alle 3 bis 6 Stunden) der Messzellen mittels Phosphorsäure und Druckluft ist vorzusehen: Dadurch konnte die manuelle Wartung der UV/VIS-Sonden in der KA Neugut bis auf 2 Jahre ausgedehnt werden.
- Die Probenahmemenge auf die UV/VIS-Sonden ist konstant zu halten. Eine Menge von 3 – 8 Liter/Minute ist empfehlenswert.
- Falls das Abwasser mit Algenfäden, Blättern oder ähnlichem Material durchsetzt ist, empfiehlt sich eine Vorreinigung des Probewassers. In der KA Neugut ist keine Vorreinigung nötig.
- Die Probenahmeleitungen sind nach Möglichkeit mit einer Rückspülarmatur auszuführen.
- Für den SAK-Messwertabgleich (Kalibrierung) sind die beiden Probenahmeleitungen (Zu- und Ablauf der Ozonung) entsprechend miteinander zu verbinden. Die Messwerte der beiden UV/VIS-Sonden können so verglichen und der Unterschied mit einem Korrekturfaktor ausgeglichen werden.
- Das Probewasser ist von unten nach oben durch die Messzelle zu führen. Luftblasen in der Probenahmeverrichtung sind zu vermeiden.
- Die Durchführung der Qualitätssicherung der SAK-Messwerte ist wesentlich für konstant reale Messwerte. Diese kann automatisch durch den Einsatz von parallelen UV/VIS-Sonden im Zu- und Ablauf der Ozonung erfolgen (die Sonden überwachen sich gegenseitig) oder manuell.

5.3 Einfluss des Biofilms auf den Messzellen der UV/VIS-Sonden auf das Ergebnis der Spurenstoffelimination

Die im gereinigten Abwasser enthaltenen Nährstoffe führen zu einem hartnäckigen und raschen Wachstums eines Biofilms auf den Messzellen der UV/VIS-Sonden, der den realen Messwert beeinflusst und somit zu unpräzisen SAK-Messwerten führt.

Die Abbildung 11 veranschaulicht, welchen Einfluss bereits eine geringe absolute Abweichung von 0.1 bis 0.2 E/m des SAK-Messwertes, zum realen Wert, auf die Eliminationsleistung hat (pro Aufenthaltszeit (Hydraulic Retention Time, HRT)).

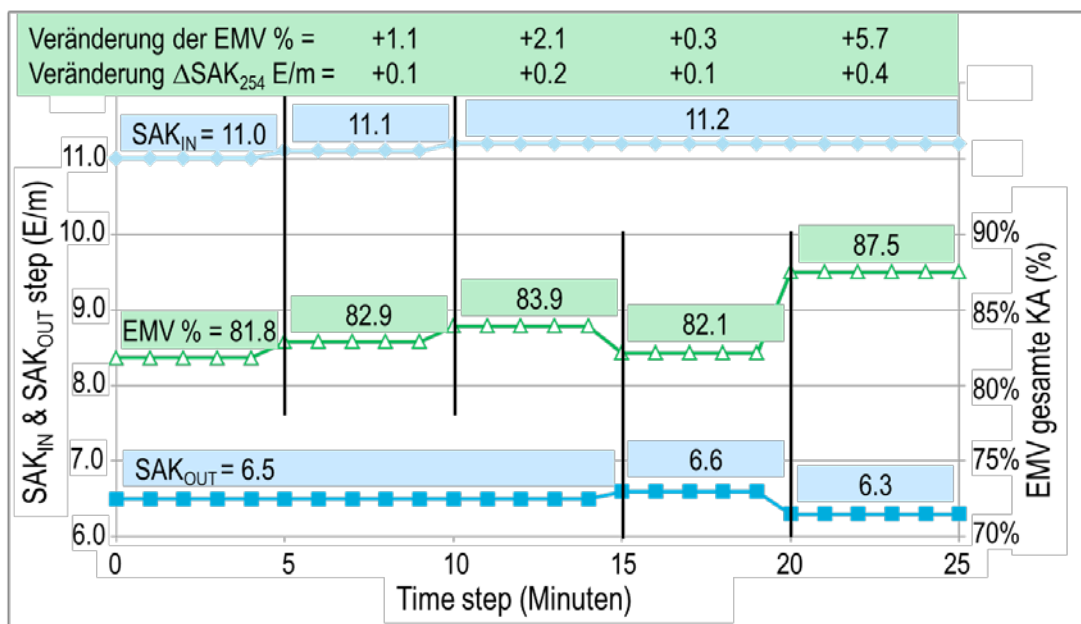


Abbildung 11: Einfluss SAK-Messwertabweichung der UV/VIS-Sonden im Zulauf (SAK_{IN}) und Ablauf (SAK_{OUT}) der Ozonung auf das Ergebnis der realen Eliminationsleistung.

Eine Abweichung (Drift) des SAK-Messwertes von 0.1 E/m pro HRT wirkt sich als Differenz von 1 % zur realen Eliminationsleistung (EMV) aus und einen Drift von 0.2 E/m pro HRT führt bereits zu einer massiven absoluten Differenz von 2 bis 6 % zur tatsächlichen Eliminationsleistung.

Falls ein Betriebsmonitoring mittels SAK-Sonden angestrebt wird, so sollten die SAK-Messwerte nicht mehr als ± 0.05 E/m vom realen Wert abweichen.

6 Spurenstoffelimination und Betriebsmonitoring

6.1 Korrelation von Δ SAK₂₅₄ mit der Spurenstoffelimination (EMV)

Die Abwasserzusammensetzung jeder KA ist individuell. Um die einfache Überwachung der Spurenstoffelimination mittels UV/VIS-Sonden zu nutzen, sind

zunächst die $\Delta\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Ergebnisse (Differenz zwischen den SAK_{IN} - und SAK_{OUT} -Messwerten) direkt mit den LC-MS/MS-Messergebnissen aus zeitgleichen Probenahmen zu vergleichen. So kann die Korrelation zwischen beiden Messergebnissen bestimmt werden. Dazu ist der Korrelationsstufenversuch durchzuführen.

Anordnung des Korrelationsstufenversuchs:

- ähnliche Abwasserzusammensetzung, SAK-Messergebnisse von gereinigtem Abwasser (nach der Nachklärung) müssen repräsentativ für dessen Verschmutzungsgrad mit Spurenstoffen sein.
- Eliminationsleistung pro Schritt während 3 Tagen konstant halten, d.h. Elimination beginnen bei 73 % und in 4 % Schritten steigern bis auf 93 % Eliminationsleistung. Der Stufenversuch dauert ca. 18 Tage.
- Q, Redox, DOC und $\text{NO}_2\text{-N}$ sind zur Kontrolle parallel zu erfassen.
- Die 24-Stunden-Sammelprobe vor und nach dem Ozonreaktor, total 20 - 28 Proben, analysieren (LC-MS/MS-Analytik).

Im Herbst 2015 führte die KA Neugut den Korrelationsstufenversuch auf Basis der gesetzlich festgelegten 12 Leitsubstanzen durch (Abbildung 12). Zur Festlegung der Ozondosis für die gewünschte Eliminationsleistung pro Stufe wurde der BEAR-Algorithmus angewendet [4, 6].

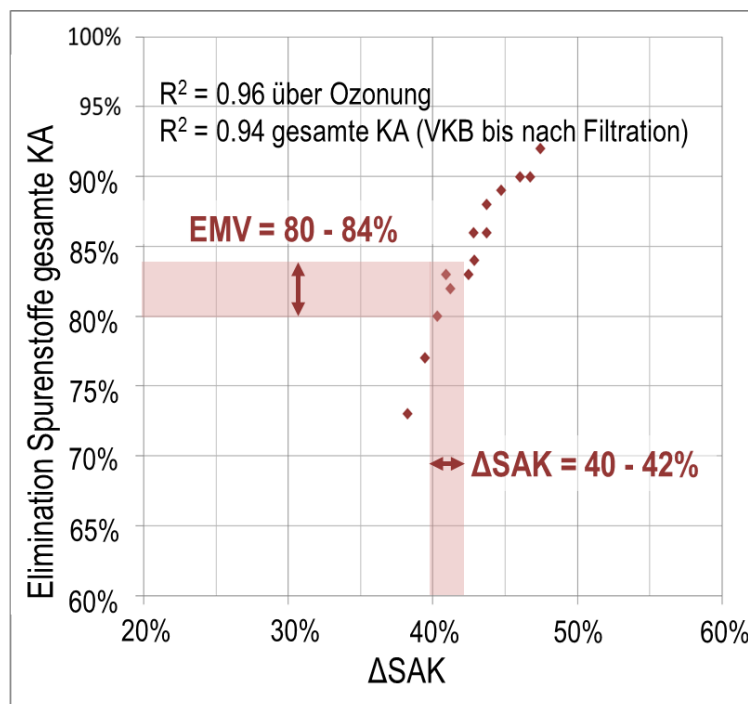


Abbildung 12 Ergebnis Korrelationsstufenversuch: Elimination der 12 Leitsubstanzen (LS) im Ozonreaktor (24-Stunden-Mischproben, LC-MS/MS-Ergebnisse, Zu- und Ablauf Ozonreaktor) im Vergleich mit dem Online $\Delta\text{SAK}_{254\text{nm}}$ (Tagesmittelwerte über den Ozonreaktor). BEAR-Algorithmus. Messdaten 2015. KA Neugut.

Aus dem Korrelationsstufenversuch ergab sich für die KA Neugut, dass Δ SAK-Ergebnisse von 40 - 42 % einer Elimination der Spurenstoffe von 80 - 84 % entspricht. Die sehr hohe Korrelation ($R^2 = 0.96$ über die Ozonung) kann für eine bedarfsgerechte Ozonbeigabe genutzt werden.

6.2 Betriebsmonitoring

Die Voraussetzungen für ein Betriebsmonitoring sind:

- reale Messwerte der UV/VIS-Sonden,
- eine sehr gute Korrelation zwischen den SAK-Messwerten und den LC-MS/MS-Ergebnissen (idealerweise $R^2 > 0.90$),
- ein Algorithmus, der die Ozondosis für eine vorwählbare Eliminationsleistung bedarfsgerecht bereitstellt (hier: BEAR) und
- die Qualitätssicherung der Elimination der Spurenstoffe mit LC-MS/MS-Ergebnissen.

In der KA Neugut wird das Betriebsmonitoring seit Herbst 2015 angewendet und zur Qualitätssicherung die LC-MS/MS-Ergebnisse verwendet.

Das Ziel war, die Überprüfung der gewünschten Elimination mit den Vorwahlen: 81 % und 82.4 % und 83.5 % zu den LC-MS/MS-Ergebnissen.

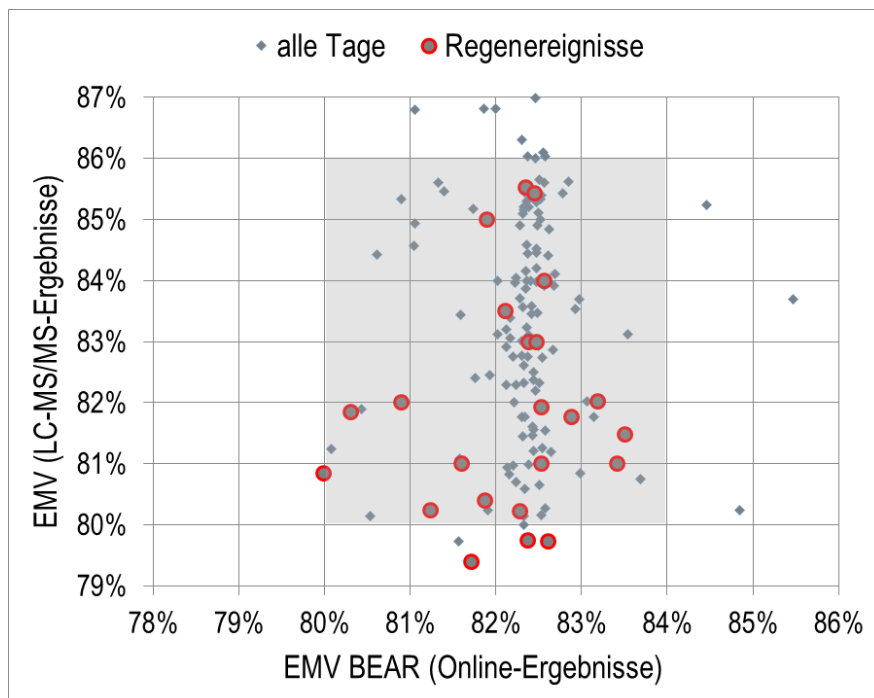


Abbildung 13: Betriebsmonitoring im Vergleich zu den Messergebnissen der LC-MS/MS-Analytik bei Trocken- und Regenereignissen. 2017 und 2018. Eliminationsleistung über die gesamte KA. 24-Stunden-Sammelproben. KA Neugut. Vorgabe der Elimination von 81 % oder 82.4 % oder 83.5 % (± 2 %).

Die Abbildung 13 zeigt: die vordefinierte zu erzielende Eliminationsleistung der Spurenstoffe wird durch die LC-MS/MS-Ergebnisse bestätigt.

Die deutliche Häufung in der Vertikalen um den Wert 82.4 % veranschaulicht die gute Übereinstimmung zwischen Vorwahl und Ergebnis. Ebenso ist ersichtlich, dass bei einer tieferen Vorwahl (81 %), Ergebnisse zwischen 82.5 % und 79.5 % erreicht werden sowie die Verschiebung bei einer höheren Vorwahl.

Die Vorwahl der Eliminationsleistung führt zu einer Übereinstimmung von ± 2 % mit den LC-MS/MS-Ergebnissen in 80 % der Messungen und bis 95 % mit ± 3 % (über die gesamte Kläranlage bei 24-Stunden-Sammelproben).

Das Ziel der KA Neugut ist, die gesetzliche Anforderung zur Spurenstoffelimination von 80 %, mittels 48-Stunden-Sammelproben ständig zu erreichen. Das Betriebsmonitoring mit der Zielvorgabe der Elimination der Spurenstoffe von 82.4 % über die gesamte Kläranlage ermöglicht dies und den Ressourcenverbrauch minimal zu halten.

7 Vergleich Dimensionierung mit Betriebsdaten

7.1 Ozonreaktor und Ozongeneratoren

Die Ozonung der KA Neugut ist als Vollstromanlage ausgelegt. Im Jahresverlauf fließen 13'000 bis 57'000 m³ Abwasser pro Tag, respektive durchschnittlich 8 Millionen m³ pro Jahr, durch die KA. Die Bandbreite der Zuflussmengen zur Ozonung beträgt bei Trockenwetter 70 l/s bis 250 l/s und bei Regenereignissen (RW) bis zu 660 l/s.

Auslegung des Ozonreaktors:

- Durchfluss: 720 l/s Vollstrom (660 l/s + Reserve)
- Minimale Aufenthaltszeit HRT: 12 Minuten
- Volumen Ozonreaktor: 530 m³ Inhalt, unterteilt in 6 Durchfluss-Kammern mit Ozoneintragsmöglichkeit in Kammer 1 oder 3.
- Wassertiefe: 6.0 m

Diese im Jahre 2011 zu Grunde gelegten Dimensionierungs-Eckwerte haben sich im Betrieb der Ozonung bewährt. Der Ozonreaktor und die Ozongeneratorenleistung wurden anhand der Erfahrungen von Pilotprojekten in der Schweiz und des Forschungsstandes dimensioniert. Eckpunkte dazu waren: Q_{max}, zu erwartende Nitritkonzentration im Zulauf zur Ozonung, zu leistender Eliminationsgrad höher als 80 %, erhöhte Inhaltsstoffe nach der Biologie (DOC, AFS), Temperatur und pH-Wert.

Anlagedaten der Ozongeneratoren der KA Neugut:

- Maximale Leistung der Generatoren: 2 x 5.5 kgO₃/h
- Gasfluss: 2 x 95 kg/h FLUX (Gasfluss aus O₂ und O₃)
- Ozongehalt im Produktgas: 2 - 12 Gewichts-% O₃

Betriebspunkte:

- bei Trockenwetter (TW) bis leichtem Regen = 0.3 - 3.9 kgO₃/h
- bei Regenwetter (RW) bis 8.3 kgO₃/h
- bei TW = 20 – 40 kgFLUX/h
- bei RW bis 110 kgFLUX/h
- Diffusorenbeaufschlagung:
 - kgFLUX/h_{Minimum} = 0.19
 - kgFLUX/h_{Maximum} = 1.03

In die Kammer 1 und 3 wird üblicherweise je 0.21 gO₃/gDOC, d.h. total 0.42 gO₃/gDOC, eingebracht. Die Bandbreite im Betrieb liegt bei 0.33 - 0.65 gO₃/gDOC, abhängig vom DOC-Gehalt und der Abwasserzusammensetzung aus der Nachklärung.

Die Daten veranschaulichen, dass die Dimensionierung der Ozonung mit Reserven für mögliche Einflüsse (beispielsweise höhere Nitrit- oder DOC-Werte) vorgenommen wurde. Die Dimensionierung der Ozonung in der KA Neugut bewährt sich im Betrieb und ermöglicht mit den Reserven einen robusten Betrieb.

7.2 Ozoneintrag, Aufenthaltszeit und Reaktionszeit im Ozonreaktor

Ein wesentlicher Dimensionierungsfaktor für die Grösse des Ozonreaktors ist die Aufenthaltszeit (HRT) und die Reaktionszeit (RZ). Die Reaktionszeit des Abwassers ist nach dem Einmischen des Ozons bis zum Ende des Ozonreaktors definiert. Diese Zeit muss ausreichend lange gewählt sein, um einerseits die Reaktionszeit des Ozons mit den Spurenstoffen zu gewährleisten und andererseits einen Ozonaustrag aus dem Ozonreaktor zu verhindern.

Die KA Neugut fährt die Ozonstufe mit dem LOD-Betriebsregime, d.h. mit einem 2-stufigen Eintrag des Ozons in die Kammern 1 und 3 im Verhältnis 1:1, so dass die Reaktionszeit bezüglich des potenziellen Ozonaustrages erst ab Kammer 4 (nach dem zweiten Ozoneintrag in Kammer 3) gerechnet wird. Die für den Spurenstoffabbau relevante Aufenthaltszeit (HRT) mit Ozon beginnt allerdings bereits beim Ozoneintrag in Kammer 1 (Abbildung 14).

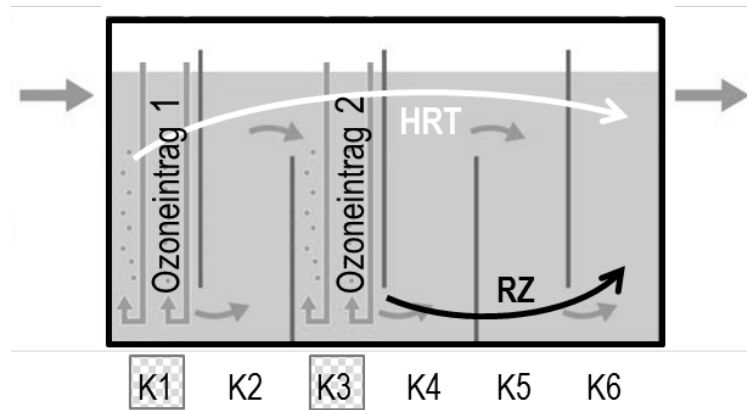


Abbildung 14: Ozonreaktor mit schematischer Darstellung der Aufenthaltszeit (HRT: weisser Pfeil) und der Reaktionszeit (RZ) mit LOD nach dem zweiten Ozoneintrag (schwarzer Pfeil).

Bei einer maximalen Durchflussmenge Q_{max} führt dies im Ozonreaktor der KA Neugut zu folgenden Werten für HRT und RZ (Abbildung 14):

- Aufenthaltszeit HRT = 13 Minuten (530 m^3 des gesamten Reaktors)
- Reaktionszeit RZ = 7 Minuten (265 m^3 ; gerechnet ab Kammer 4 bis Ablauf Reaktor).

In der KA Neugut ist es möglich, die Ozonung dank der stabilen Biologie, dem effizienten Eintragungssystem sowie der bedarfsgerechten Ozondosierung (Vorwahl 82 % Eliminationsleistung), ganzjährig mit LOD zu betreiben, obwohl die Reaktionszeit (RZ) bei maximalem Q nur 7 Minuten beträgt. Ein weiterer Grund dafür ist auch die schnelle Ozonzehrung im Abwasser der KA Neugut.

Bei Kläranlagen mit temporär höheren Nitritkonzentrationen im Zulauf der Ozonung und knapper Dimensionierung besteht die Möglichkeit, LOD jeweils kurzzeitig auszusetzen. Idealerweise ist in der Planung von neuen Ozonanlagen die RZ höher als 7 Minuten anzusetzen.

8 Fazit

Die Ozonung ist ein effizientes, sicheres und robustes Verfahren, um Spurenstoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Die ersten Betriebsjahre der KA Neugut haben gezeigt, dass das Verfahren viel Optimierungspotential bietet, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern und die Eliminationsleistung konstant zu halten. Dabei sind vor allem die folgenden Aspekte von zentraler Bedeutung.

Bereits bei der Planung der Anlage sollten genügend Reserven (Ozonreaktorvolumen, Generatorenleistungen) eingeplant werden, um später flexibel auf verschiedene Änderungen in der Abwassermenge, Abwasserzusammensetzung

oder im gesamten Verfahren reagieren zu können. Ein Mehrkammernsystem mit zweistufigem Ozoneintrag (LOD-Betriebsregime) hat sich als sehr effizientes Verfahren gezeigt, mit welchem die Ozonmenge bei gleichbleibender EMV-Elimination verringert werden kann (im Vergleich zum einstufigen System). Die Kapazität des Ozonreaktors soll ohne ein Risiko des Ozonaustrages genutzt werden können. Eine ausreichend hohe Reaktionszeit (RZ) ist zu gewährleisten, um mögliche Störeinflüsse betrieblich abzufedern.

Für den Betrieb und die Überwachung der Ozonung sind verschiedene Messgeräte wichtig: Die UV/VIS-Sonden zur indirekten Messung der Spurenstoffe, die Redox-Sonden für den Ozongehalt in der Wasserphase und die Restozonmessung im Offgas als Indikator für die Reinigung der Keramikdiffusoren und zur Kontrolle der Effizienz des Ozoneintrages. Der Sauerstoff aus dem Offgas kann in der Biologie genutzt werden, was die Wirtschaftlichkeit der Biologiestufe erhöht.

SAK-Messwerte der UV/VIS-Sonden, die praktisch keine Abweichung zum realen Wert aufweisen (Ziel: Abweichung innerhalb ± 0.05 E/m) sind ideal zur indirekten Berechnung der Spurenstoffelimination. Der berechnete $\Delta\text{SAK}_{254\text{nm}}$ Wert kann für die Korrelation und die Ozonzugabe verwendet werden.

Wird ein Betriebsmonitoring angestrebt, so ist ein bedarfsgerechter Ozoneintrag wesentlich. Auf der KA Neugut wurde dafür der BEAR-Algorithmus entwickelt.

Der Korrelationsfaktor R^2 im Korrelationsstufenversuch ($\Delta\text{SAK}_{254\text{nm}}$ zur EMV) kann als Massstab der Qualität der UV/VIS-Sonden und der Stabilität der Regelung des Ozoneintrages in den Ozonreaktor verwendet werden.

Ein Korrelationsfaktor $R^2 > 0.90$ ($\Delta\text{SAK}_{254\text{nm}}$ zur EMV) ergibt sich, wenn die Ozonzugabe bedarfsgerecht erfolgt. Dies ermöglicht erst die Eliminationsleistungen im Bereich von 80 bis 86 % über die gesamte Kläranlage stabil zu halten und die Spurenstoffelimination robust zu überwachen.

Der Initialaufwand bei der Umsetzung all dieser Massnahmen und Messungen scheint zunächst hoch. Jedoch werden dadurch der Personalaufwand, wie Betriebsmittel deutlich reduziert und somit Kosten eingespart.

9 Dank

Die Innovationen seit der Inbetriebnahme der Ozonung im Jahre 2014 ist das Werk von vielen Beteiligten. Ausgelöst einerseits durch den Willen der KA-Mitarbeiter Fortschritte zu erzielen und andererseits durch Gespräche, Fragen und Visionen mit Forschern, Ingenieuren und Politikern wurden die beschriebenen

Innovationen angegangen und erreicht. Danke dem Team der KA Neugut für die Ideen, die Installationen, den grossen Einsatz; den Herren Peter Bruderer, Prof. Dr. Hansruedi Sigrist, Dr. Michael Thomann, Michel Blunschi und Dr. Christian Götz für die Planung und Ausführung der Ozonung und Frau Annette Remmele und Frau Johanna Otto für die Unterstützung zu diesem Beitrag.

10 Literatur

- [1] GSchV (2016): Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998, SR 814.201 (Stand 02.02.2016).
- [2] Kienle, C. (2015): Ökotoxikologische Untersuchungen zur Effizienz der biologischen Nachbehandlungen. VSA PEAK Veranstaltung, EAWAG, Juni 2015.
- [3] Czeklaski, N.; Van Gunten, U.; Bürgmann, H. (2016): Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf - Ein Überblick über die Situation in der Schweiz. Aqua & Gas, 9/2016.
- [4] Hubaux, N.; M. Götz, C., Schachtler, M. (2017): ARA Neugut: Eignung von UV/VIS-Sonden zur Überwachung der Spurenstoffelimination. DWA. Korrespondenz Abwasser, Abfall 2017 (64) Nr. 10.
- [5] Fleiner, J.; Wittmer, A.; Böhler, M.; Mc Ardell, C.S.; Teichler, R.; Bourgin, M.; Schachtler, M.; Siegrist, H. (2015): Ozonung ARA Neugut, Dübendorf – Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung. Schlussbericht BAFU, Dezember 2015.
- [6] Schachtler, M.; Hubaux, N. (2016): BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung – UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas 5/2016, 84-93.
- [7] Hubaux, N.; Schachtler, M. (2016): Mehrstufiger Ozoneintrag – LOD. Reduzierung des Ozonverbrauchs bei gleichbleibender Elimination der Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas 11/2016, 50-56.
- [8] Wittmer, A.; Heisele, A.; Mc Ardell, C. S.; Böhler, M.; Longree P.; Siegrist, H.: Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone, Water Science & Technology 2015, 71 (7), 980–985

Korrespondenz an:

Max Schachtler

ARA Neugut
Otto-Jaag-Strasse 15
CH-8600 Dübendorf

Tel.: +41 44 818 80 20

Mail: max.schachtler@neugut.ch

Emissionsmodellierung organischer und anorganischer Spurenstoffe in Einzugsgebieten

Steffen Kittlaus¹, Oliver Gabriel², Manfred Clara², Christoph Scheffknecht³,
Ottavia Zoboli¹, Gerald Hochedlinger², Ernis Saracevic¹, Monika Humer³,
Matthias Zessner¹

¹Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, TU Wien, Karlsplatz 13, 1040
Wien

²Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien

³Umweltinstitut Vorarlberg, Montfortstraße 4, 6900 Bregenz

Abstract: Im Rahmen des vom BMNT geförderten Projektes „STOBIMO-Spurenstoffe“ wurde eine Emissionsmodellierung für ausgewählte Spurenstoffe durchgeführt. Zunächst wurde ein Monitoringprogramm umgesetzt, um bestehende Datenlücken zum Gehalt von Spurenstoffen in unterschiedlichen für einen Gewässereintrag relevanten Umweltkompartimenten bestmöglich zu schließen, und so ein umfassendes Inventar von Konzentrationen dieser Stoffe in diesen Umweltkompartimenten zusammen zu stellen. Die darauf aufbauende Emissionsmodellierung wurde für Österreich in 754 Teileinzugsgebieten umgesetzt und unter Berücksichtigung der Modellunsicherheiten potentielle Gütezielverfehlungen für alle betrachteten Teileinzugsgebiete ermittelt. Als kritisch in Hinblick auf mögliche Gütezielverfehlungen sind Fluoranthene, vor allem aber PFOS und Benzo(a)pyren anzusehen. Bei diesen Parametern besteht zwar das Problem, dass die Analytik in einigen der Umweltkompartimente und in den Gewässern selber an ihre Grenzen stößt und somit auch Monitoringergebnisse und Modellaussagen mit erhöhten Unsicherheiten behaftet sind. Trotzdem lassen sich mit der eingesetzten Methodik Tendenzen erkennen. So tritt das Risiko einer Zielverfehlung bei Fluoranthenen vor allem in Gebieten mit relevanter landwirtschaftlicher Erosion auf. Für PFOS kann bereits die Hintergrundbelastung zum Risiko einer Zielverfehlung führen, dieses wird dort deutlich verstärkt, wo der Anteil der Kläranlagenabläufe bzw. des Abflusses aus Mischwasserentlastung oder Regenwasserkanälen am Gewässerabfluss hoch ist. Für Benzo(a)pyren kann unter Berücksichtigung der Unsicherheiten aus Monitoring und Modellierung generell bereits die Hintergrundbelastung aus natürlich bedeckten Flächen zu einem Risiko einer Zielverfehlung führen, regional kann die Situation durch landwirtschaftliche Erosion noch verschärft werden.

Key Words: Chemischer Gewässerzustand, diffuse versus punktförmige Emissionen, Monitoring-Modellierung-Management, Risikoanalyse, Umweltqualitätsziele

1 Problemstellung

Mit Einführung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EWG) werden Spurenstoffe in die Gewässerzustandsbewertung einbezogen, wobei vor allem prioritäre Stoffe und national relevante Stoffe (sonstige Stoffe oder sogenannte „river basin specific pollutants, RBSP“) hervorzuheben sind. Bei Nichterreichung eines Zielzustandes haben sich bisher die Überlegungen zu möglichen Maßnahmen zumeist auf punktuelle, kontinuierliche Einleitungen wie die Abläufe kommunaler Kläranlagen bezogen. Stoff- und regionalspezifisch sind daneben jedoch auch andere, oft diffuse Eintragspfade von großer Relevanz. Für die Spurenstoffe lag zu Eintragspfaden und Quellen in Österreich, aber auch auf internationaler Ebene, bisher nur beschränktes und mit großen Unsicherheiten behaftetes Wissen vor. Dies erschwerte eine Bewertung des aktuellen Zustandes und die Erarbeitung von zielorientierten Maßnahmen. Für die sinnvolle Planung und Umsetzung von Maßnahmen ist aber die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen menschlichen Aktivitäten, daraus resultierenden Stoffströmen und die Auswirkungen auf Konzentrationen unterschiedlicher Stoffe in den Gewässern erforderlich. Als Grundlage dafür ist es nötig, geeignete Stoffbilanzierungsmodelle zu entwickeln bzw. anzupassen und zu testen. Diese können genutzt werden, um die Relevanz der aus unterschiedlichen Quellen und Eintragspfaden in die Gewässer eingebrachten Frachten zu erfassen, Risikoabschätzungen einer Zielverfehlung auch für nicht untersuchte Gebiete durchzuführen und Maßnahmen in Hinblick auf deren Wirksamkeit auf Einzugsgebietsebene zu evaluieren.

Eine aktuell im Auftrag des BMNT durchgeführte Studie „Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe (STOBIMO-Spurenstoffe)“ konzentriert sich in diesem Zusammenhang auf ausgewählte anorganische- (Cadmium, Blei, Nickel, Quecksilber, Kupfer und Zink) und organische Spurenstoffe (Perfluoroktansulfonsäure PFOS, Perfluorooctansäure PFOA, Dibutylzinnverbindungen DBT, Tributylzinnverbindungen TBT, polybromierte Diphenylether PBDE und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK₁₆). Diese Stoffe bzw. Stoffgruppen weisen ein unterschiedliches Umweltverhalten auf und sind von unterschiedlicher Relevanz in den verschiedenen berücksichtigten Eintragspfaden. Ein wesentlicher Aspekt bei der Stoffauswahl ist jedenfalls die Berücksichtigung ubiquitärer persistenter bioakkumulierender und toxischer Stoffe (uPBTs). Viele dieser Stoffe weisen eine ausgeprägte Toxizität auf und sind daher mit sehr niedrigen Umweltqualitätsnormen (UQN) versehen. Für eine Maßnahmenplanung ist daher vor allem für diese Stoffe die Kenntnis der relativen Frachtbeiträge unterschiedlicher Eintragspfade essentiell. Methodisch orientiert sich diese Studie an einer pfadorientierten

Emissionsmodellierung wie sie im europäischen Leitfaden zum Emissionsinventar (EC, 2012) vorgeschlagen wird.

Der vorliegende Beitrag für die Wiener Mitteilungen gibt einen Überblick über ausgewählte Studienergebnisse. Es werden die Methodik der Emissionsmodellierung mit MoRE, die Abgrenzung der Modelleinheiten (Teileinzugsgebiete) in Österreich, die Erhebung von Basis und stoffspezifischen Daten sowie eine Auswahl von Ergebnissen vorgestellt. Die dargestellten Ergebnisse fokussieren auf Konzentrationen in unterschiedlichen Umweltkompartimenten (Eintragspfaden), den Vergleich zwischen beobachteten und modellierten Gewässerfrachten (Pegelabgleich), eine landesweite Risikoabschätzung zur Zielverfehlung und eine Darstellung der Relevanz unterschiedlicher Eintragspfade.

Die dargestellten Ergebnisse verstehen sich als vorläufige Endergebnisse, die noch nicht endgültig approbiert sind. Dort wo Ergebnisse im Detail dargestellt werden erfolgt das beispielhaft für Vertreter der organischen bzw. anorganischen Spurenstoffe. Ergebnisse für die anderen untersuchten Stoffe werden nur im Überblick präsentiert. Für entsprechende Detailinformationen und die approbierten Endergebnisse soll auf den Endbericht des Projektes STOBIMO-Spurenstoffe (BMNT, 2019) verwiesen werden, der derzeit fertig gestellt wird.

2 Modellimplementierung und Daten

2.1 MoRE

„Modeling of Regionalized Emissions“ (MoRE) ist ein Modell zur regionalisierten Pfadanalyse von Stoffeinträgen in Oberflächengewässer. Die Stoffeinträge verschiedener Quellen über verschiedene Eintragspfade werden mithilfe empirischer Ansätze modelliert. Die in MoRE berücksichtigten Eintragspfade sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Modellansätze von MoRE bauen auf das für Nährstoffe entwickelte Model MONERIS (v2.01) auf und sind in Fuchs et al. (2017) dokumentiert. Die von Zessner et al. (2011) entwickelten Anpassungen von MONERIS für den alpinen Raum wurden in MoRE übernommen.

Das Modell rechnet die Emissionen über unterschiedliche Eintragspfade in Jahresschritten für hydrologische Teileinzugsgebiete („Analytical Units“, vgl. Abschnitt 2.2). Unter Berücksichtigung der Retention (Sedimentation oder Abbau/Ausgasung) von Stoffen können für jede der betrachteten Analytical Units am Gebietsauslass (Abfluss in die unterliegende Analytical Unit) eine Stofffracht im Gewässer und über Umlegung über den Abfluss auch Konzentrationen in den

Gewässern berechnet werden. Eine Plausibilitätsprüfung der modellierten Gewässerfrachten ist anhand eines Vergleichs mit den aus Beobachtungen gewonnenen Frachten möglich (vgl. Abschnitt 3.2).

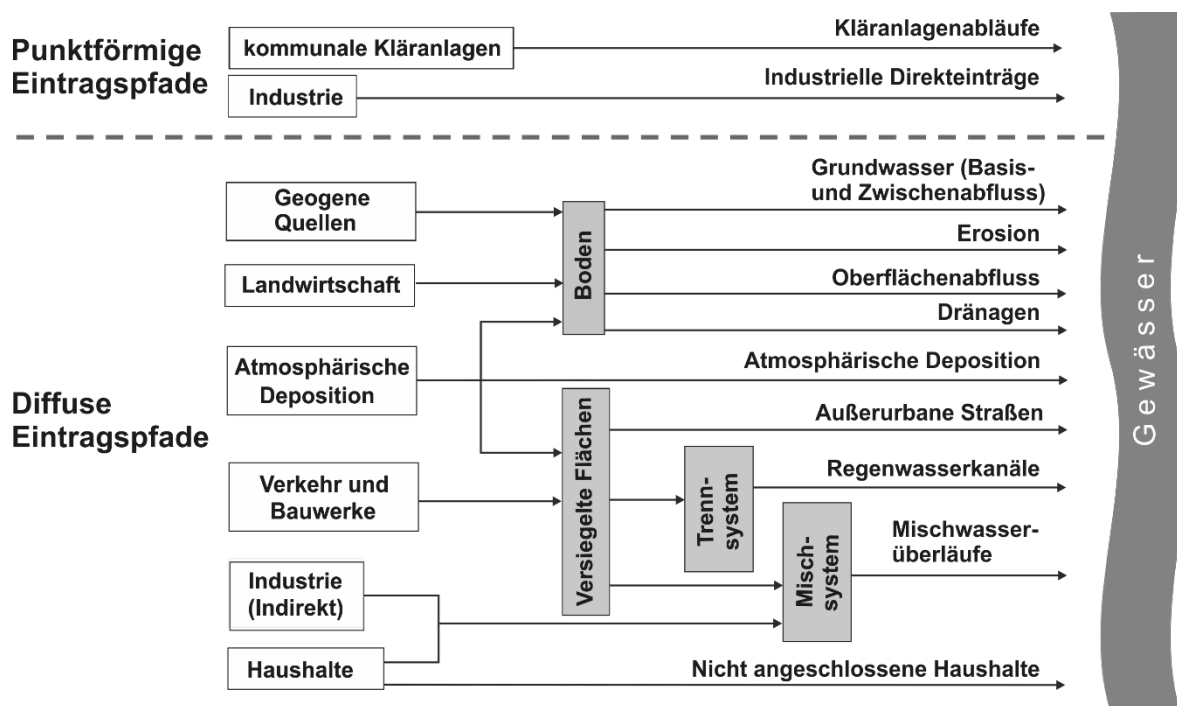


Abbildung 1: Berücksichtigte Abflusskomponenten und Eintragspfade (modifiziert nach Fuchs et al., 2010).

2.2 Gebietsabgrenzung und Gewässermonitoring

Die Abgrenzung der MoRE Teileinzugsgebiete ist eine wesentliche Grundlage für alle Berechnungsschritte im Modell. Auf Ebene dieser Einzugsgebiete erfolgen die Modellierungen der stofflichen Einträge. Anhand der hierarchischen Gliederung der Teileinzugsgebiete in einem sogenannten Abflussbaum und einer Abflussgleichung (Flow Net Equation) können unterschiedliche Datenbestände (z.B. Frachten) einzelner Teileinzugsgebiete auf größere Einzugsgebietsebenen aggregiert und die aus Fracht, Abfluss und Retentionsprozessen resultierenden Konzentrationen berechnet werden.

Die Grundlage für die Abgrenzung der MoRE Teileinzugsgebiete bilden die Einzugsgebietsabgrenzungen aus den Projekten „Stoffbilanzmodellierung für Nährstoffe auf Einzugsgebietsebene (Stobimo Österreich, UBA/TU-Wien, BMLFUW, 2011)“ und „Grenzüberschreitende Betrachtungen des Inn-Salzach Einzugsgebietes“ (UBA/TU-Wien, 2016). Anhand dieser Vorgehensweise sollte eine Vergleichbarkeit der Modellergebnisse mit beiden „Vorgängerprojekten“ gewährleistet werden.

Die Abgrenzung der Teileinzugsgebiete wurde anhand folgender Überlegungen durchgeführt:

- möglichst gleichmäßige Einzugsgebietsgrößen mit ca. 100 km² Größe
- Abgrenzungen vor Einmündungen in größere Flusssysteme
- Abgrenzung möglichst bei Messstellen mit Qualitätsdaten (GZÜV und oberösterreichischen Landesmessnetzes (AIM))
- Abgrenzung möglichst bei Abflussmessstellen des Hydrographischen Zentralbüros (HZB)

In Abbildung 2 wird das Modellgebiet und die Unterteilung in Teileinzugsgebiete dargestellt. Insgesamt umfasst das Modellgebiet 894 Teileinzugsgebiete, davon 754 in Österreich. Der Zufluss, die Stofffrachten und -Konzentrationen der Donau oberhalb des Inn werden anhand von bestehenden Daten ausgewertet und an das Modell übergeben. Das Inneinzugsgebiet wurde zur w Gänze in das Modellgebiet integriert. Um den Einfluss kleinerer ausländischer Zubringer bzw. ausländischer Anteile österreichischer Flusseinzugsgebiete im Modell abzubilden wurden für 14 kleinere Zubringereinzugsgebiete ebenfalls die Einzugsgebietsflächen abgegrenzt. Die Einzugsgebietsanteile der March- und der Thaya, die durch ein Verlassen des österreichischen Territoriums und späteren Wiedereintritt gekennzeichnet sind, wurden nicht abgegrenzt und werden deshalb in der Modellierung nicht berücksichtigt.

Von den 754 österreichischen Teileinzugsgebieten weisen ca. 80 % eine Größe zwischen 50 und 150 km² auf. Weitere 11 % der Einzugsgebiete liegen in einer Größenklasse von 150 - 200 km². Nur jeweils 5 und 4 % der ausgewiesenen Einzugsgebiete liegen in einer Größenklasse < 50 km² bzw. > 200 km². In den einzelnen Größenklassen der Einzugsgebiete liegt der Anteil an Einzugsgebieten mit Abflusspegeln bei 51 – 65 %. Insgesamt bilden 67 GZÜV und 6 AIM Messstellen den Auslasspunkt von Einzugsgebieten, oder liegen in direkter Nähe. Da an 23 der 73 Messstellen keine Pegeldata vorliegen, wird eine Validierung der Modellergebnisse über einen Frachtabgleich am Auslass des Einzugsgebietes in 50 Einzugsgebieten möglich. Mit Ausnahme von Zink, Kupfer und zum Teil Nickel und Blei sind jedoch die Ergebnisse des GZÜV-Messnetzes nur bedingt für die Validierung der Spurenstoffmodellierung geeignet, da für die anderen Stoffe entweder keine Messdaten vorliegen oder die Messergebnisse unter der Nachweisgrenze der verwendeten analytischen Verfahren liegen. Daher wurden im Zuge des STOBIMO-Projektes in 7 über Österreich verteilten Untersuchungsgebieten neben dem Monitoring unterschiedlicher Eintragspfade auch die Gewässerfrachten für die im Projekt betrachteten Stoffe erhoben. Von Seiten des BMNT wurde in den 5 größten Flüssen Österreichs (Donau, Inn, Drau, Mur und Salzach) sowie der Zaya ein spezifisches Messprogramm mit erhöhter Analysengenauigkeit

durchgeführt um auch Spurenstoffe in geringen Konzentrationen erfassen zu können. Monitoringdaten dieser Messstellen konnten in weiterer Folge für den Pegelabgleich der Modellierung (siehe Kapitel 3.2) genutzt werden. Die Lage der Untersuchungsgebiete und Messstellen des Sondermessprogrammes sind ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt.

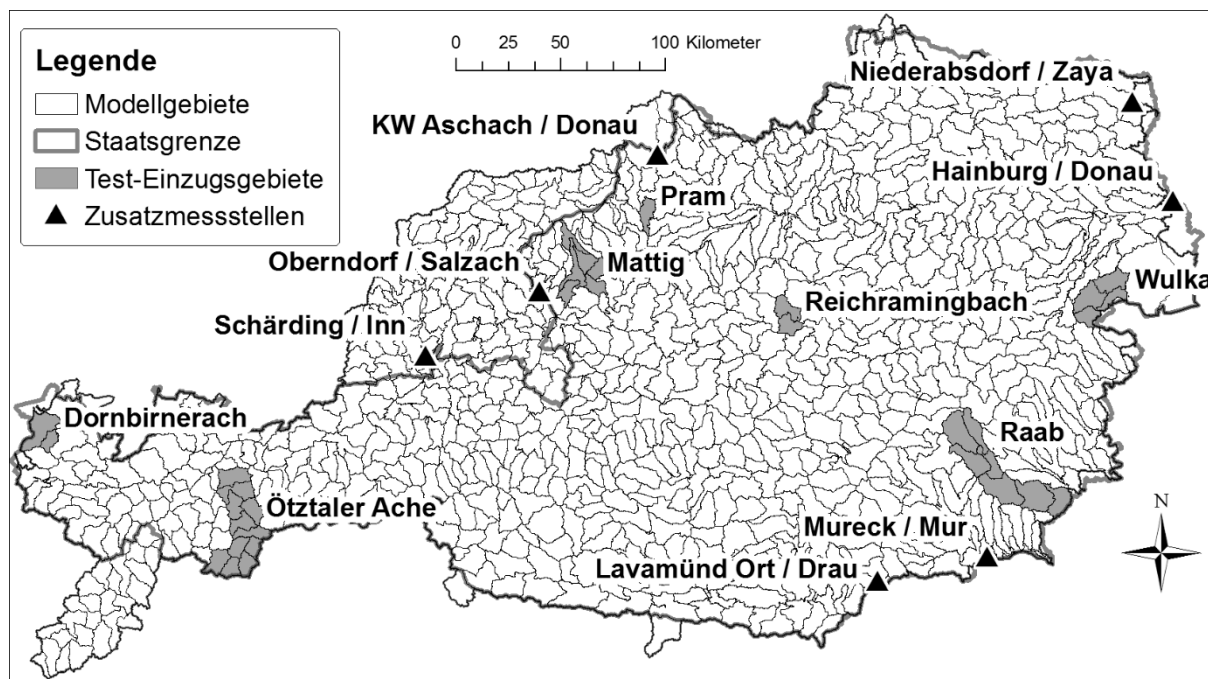


Abbildung 2: Neuabgegrenzte STOBIMO EZG sowie Lage der über Österreich verteilten STOBIMO-Untersuchungsgebiete und von Zusatzmessstellen für ein spezifisches Sondermessprogramm des BMNT.

2.3 Basisdaten

Als Basisdaten können pauschal jene Informationen beschrieben werden, die über mehr oder weniger komplexe Berechnungsschritte und Verschneidungen aggregiert auf Teileinzugsgebietsebene in das Modell Eingang finden und keine Stoffkonzentrationen oder Umsatz- bzw. Abtragsraten sind. Dazu gehören einfach zu ermittelnde morphologische Daten, wie die mittlere Gebietshöhe und das mittlere Gefälle eines Teileinzugsgebietes ebenso, wie z.B. die aus komplexen Berechnungsmethoden abgeleiteten Bodenabträge von landwirtschaftlichen Flächen. In weiterer Folge werden wesentliche Basisdaten kurz aufgeführt, Quellen genannt und die Aufbereitung der Daten skizziert.

2.3.1 Hydrographische Daten

Die hydrographischen Daten umfassen Abflussdaten, Monatsniederschläge sowie Abflussmengen von Punktquellen und von Mischwasser- und Trennkanalisation.

Die Niederschlagsmengen entstammen dem SPARTACUS-Datensatz der Zentralanstalt für Meteorologie und Geowissenschaften (ZAMG) (Hiebl & Frei 2017).

Der Nettoabfluss der Teileinzugsgebiete wurde durch Inter- und Extrapolation von an Pegeln gemessenen Bruttoabflüssen und deren Differenzen auf die oberhalb gelegenen Teileinzugsgebiete berechnet. Dafür wurden alle online verfügbaren Pegelmessdaten von HZB und GKD Bayern verwendet. Schwierigkeiten dabei erzeugten vor allem Kraftwerksbedingte Überleitungen zwischen Einzugsgebieten, zu welchen keine Daten verfügbar sind. Diese wurden versucht durch Kalibrierung mit den gemessenen Abflüssen anzupassen.

Im Modell MoRE werden die Gesamtabflüsse aufgrund spezifischer Algorithmen oder vorhandenen Daten auf verschiedene Abflusskomponenten aufgeteilt. Dazu gehören die Deposition als Anteil des Niederschlages, der auf die Wasseroberfläche fällt, der Oberflächenabfluss, Abflüsse aus kommunalen und industriellen Kläranlagen (EmRegV-OW, 2017) sowie aus Mischwasser- und Trennwasserkanalisation (aus dem Projekt SCHTURM abgeleitet (Clara et al., 2014)), der Dränagenabfluss (der aus Monatsniederschlägen berechnet wird) und der Untergrundabfluss, der aus Interflow und Grundwasser besteht und über Differenzbildung zwischen Gesamtabfluss und den anderen (oben aufgeführten) Abflusskomponenten ermittelt wird.

2.3.2 Abflüsse aus Misch- und Trennkanalisation

Im Rahmen des Projektes „Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen“ (SCHTURM) (Clara et al., 2014) wurden Abflussberechnungen für 790 Siedlungsgebiete (636 Siedlungsgebiete mit einer Kläranlagenkapazität von mehr als 2.000 EW und 167 kleinere Siedlungsgebiete) durchgeführt.

Damit die auf Kläranlageneinzugsgebietsebene berechneten Abflüsse der Trenn- und Mischkanalisation verwendet werden konnten, waren zwei Adaptierungen notwendig:

- In SCHTURM erfolgte die Ableitung der Wasserbilanzkomponenten anhand mittlerer, langjähriger Niederschlagsmengen. Im Rahmen dieses Projektes wurden anstelle der langjährigen Niederschläge jeweils die jährlichen Niederschläge für den Projektzeitraum (2009 bis 2014) eingesetzt und die Wasserbilanzkomponenten für die Einzeljahre berechnet.
- Im zweiten Schritt wurden die Ergebnisse von der Ebene der Einzugsgebiete von Kläranlagen flächenspezifisch über Siedlungsflächenanteile den MoRE Teileinzugsgebieten zugeordnet.

2.3.3 Bodenabtrag und Feststofftransport

Beim Bodenabtrag wird unterschieden zwischen Bodenabträgen von landwirtschaftlicher Nutzfläche (Acker und Grünland) und Wäldern sowie von Materialinträgen aus Gebirgs- und Gletscherflächen, die weniger Bodenabträge, sondern vielmehr den Eintrag mehr oder weniger verwitterten Ausgangsgesteins in die Oberflächengewässer beschreiben. Anders als bei bisherigen österreichweiten Emissionsmodellierungen wurden die Ergebnisse des Feststofftransportes, wie man den transportierten Boden- und Gesteinseintrag integrierend benennen sollte, erstmals an Messergebnissen des Feststoffmessnetzes (<https://ehyd.gv.at/>) kalibriert. Dies hatte z.T. deutliche Erhöhungen der bisher verwendeten Konstanten für Abträge aus Gebirgen (10 t/ha/a) und Waldflächen (gefälleabhängig von 0,1 – 9 t/ha/a) zufolge. Die konstanten Abträge aus Gletscherflächen wurden dagegen im Vergleich zu vorausgehenden Einträgen deutlich verringert (25 t/ha/a). Bodenabträge aus landwirtschaftlichen Flächen wurden, wie in der vorausgegangenen Modellierung mittels allgemeiner Bodenabtragsgleichung (ABAG) berechnet.

2.3.4 Landnutzungsdaten

Grundlage der überarbeiteten und gegenüber Corine Landcover deutlich höher aufgelösten Landnutzungsdaten ist die Digitale Katastralmappe. Um die in MoRE benötigten Landnutzungseingangsdaten zu erstellen, wurden die Zusammenführung verschiedener Landnutzungskategorien und die Ergänzung von weniger gut abgebildeten thematischen Daten in einem Gesamtdatensatz notwendig. Unter anderem wurden in den Landnutzungsdatensatz die landwirtschaftlichen Flächen aus dem INVEKOS Datensatz ergänzt, die Gewässerflächen aus dem GGN 10 [HG4] genutzt, um Zuflüsse und Hauptflüsse zu unterscheiden, urbane und ausserurbane Straßen aus SCHTURM (Clara et al., 2014) ergänzt sowie die Gletscherflächen mit dem Datensatz der Österreichischen Kommission für Glaziologie (Fischer et al. 2015) ersetzt.

Weitere wichtige Datensätze, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sind z.B. Daten zur Hydrogeologie, zu den Drainageflächen, etc..

2.4 Stoffspezifische Daten

Die Stoffkonzentrationen unterschiedlicher Spurenstoffe sind für die Emissionsmodellierung von zweifacher Bedeutung:

- (i) Konzentrationen in den Eintragspfaden werden als Modellvariablen für die Berechnung der Emissionen über den jeweiligen Eintragspfad genutzt,

- (ii) Konzentrationen in den Fließgewässern selber dienen der Berechnung von Gewässerfrachten und damit dem Pegelabgleich zwischen modellierten und beobachteten Gewässerfrachten.

Um für die verschiedenen Eintragspfade stoffspezifische Eingangsdaten (Frachten, Konzentrationen, Oberflächenpotentiale, Raten) zu erhalten oder zu verdichten und Gewässerfrachten für den Pegelabgleich zu ermitteln, wurde im Rahmen des Projektes eine umfangreiche Beprobungskampagne verschiedener Umweltkompartimente durchgeführt, die einen spezifischen Fokus auf ausgewählte über Österreich verteilte Untersuchungsgebiete hatte (siehe auch Abbildung 2). Methodik und Ergebnisse sind in Zoboli et al. (2019) beschrieben. Die Messwerte wurden mit Literaturwerten und anderen verfügbaren Datensätzen verglichen und komplettiert. Schließlich wurde aus allen verfügbaren Daten ein möglichst plausibler Eingangsdatensatz für das Modell erstellt.

Um für die regionalspezifische Modellierung möglichst gute Eingangsdaten zu gewinnen, wurden soweit möglich räumlich differenzierte (regionalisierte) oder übertragbare, klassifizierte Datensätze erzeugt.

Im Einzelnen wurde dies mit Daten zur Deposition, die auch für den Oberflächenabfluss herangezogen wurden, mit Grundwasserdaten, die ebenfalls für Drainagen veranschlagt wurden, mit für die Erosionsberechnung genutzten Daten des Oberbodens (Wald, Grünland, Acker), mit für den Stoffeintrag aus Verwitterung von offenen Flächen genutzten Gesteinsdaten (Gebirge, Gletschern), mit Emissionskonzentrationen aus Trennkanälen und Mischwasserüberläufen sowie mit Ablaufkonzentrationen von kommunalen Kläranlagen und industriellen Direkteinleitern durchgeführt. Im Folgenden wird die Datenerhebung für die einzelnen Eintragspfade näher erläutert.

Für eine Regionalisierung der **Depositionsdaten** wurde der im Projekt erhobene Datensatz durch andere bestehende, verortete Datensätze bestmöglich verdichtet und mit verschiedenen Datensätzen regionalspezifischer Umgebungsparameter (z.B. Lage zu Ballungszentren, Niederschlagshöhe, Höhenlage usw.) einer Korrelationsanalyse unterzogen. Diese ergab keine eindeutigen Ergebnisse. Es wurde daher für die Modellierung auf eine Regionalisierung verzichtet und mit statistischen Lageparametern (Perzentile) der Konzentrationen des gesamten Datensatzes gerechnet. Ausnahmen bilden Benzo(a)pyren, Cadmium, Quecksilber und Blei, für die europaweit vorliegende Modellierungen der Depositionsraten von EMEP (Ilyin et al. 2018, Gusev et al. 2018) genutzt wurden.

Unter der Annahme, dass es bei Regenereignissen nicht zu einer starken Erhöhung der gelösten Stoffkonzentrationen durch das Fließen des Wassers über den Boden kommt, wurden die Konzentrationen in der Deposition auch als Eingangsdaten für die Konzentration im **Oberflächenabfluss** verwendet.

Für die organischen Spurenstoffe im **Grundwasser** lagen Daten aus einer Sondermesskampagne (Brielmann et al., 2018) vor. Die Konzentrationen wurden nach Bodenausgangsgestein ausgewertet. Es ergaben sich jedoch aufgrund des geringen Stichprobenumfanges pro Klasse keine signifikanten Unterschiede. Daher wurden die Konzentrationen mit statistischen Lageparametern (Perzentilen) ermittelt und ohne Regionalisierung auf das Untersuchungsgebiet übertragen. Für die Schwermetalle Cadmium, Quecksilber, Blei und Nickel wurde im Auftrag des BMNT ein Sondermessprogramm Grundwasser durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Brielmann et al. (2018a) dokumentiert. Die Ergebnisse wurden für Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Blei und Nickel für die Bodenausgangsgesteine klassifiziert. Daten für Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Blei und Nickel wurden für die Modellierung verwendet. Für Zink wurde auf Daten aus unbelasteten Oberflächenmessstellen bei Basisabfluss zurückgegriffen. Ein Vergleich der Grundwasserdaten mit oben genannten Oberflächenwasserbedingungen wurde ebenfalls für Nickel und Kupfer durchgeführt.

Da keine Daten zu Konzentrationen im Abfluss aus **Drainagen** vorlagen, wurden die Konzentrationen aus dem Grundwasserpfad auch für die Drainagen verwendet.

Liegen für die **Oberbodengehalte** in Wald, Acker und Grünland für die organischen Spurenstoffe sowie für Quecksilber (Wald) nur je ein Wert für Stoff und Variante auf, der aus eigenen Messungen (über Perzentile) abgeleitet wurde, so konnten für die übrigen Schwermetalle regionalisierte Eingangsdaten für alle drei Varianten erstellt werden. Dazu wurden die in Schwarz & Freudenschuß (2004) auf geologische Klassen aggregierten und statistisch ausgewerteten BORIS Daten verwendet und flächenspezifisch auf die Einzugsgebiete umgelegt.

Da organische Spurenstoffe nicht im **Ausgangsgestein** enthalten sind, wurden für Gesteinsmaterial lediglich Gehalte von Schwermetallen genutzt. Diese gelten gleichermaßen für die in MoRE verwendeten Kategorien „Offene Flächen“ (Gebirge) und Gletscher. Für Kupfer, Nickel, Blei und Zink konnten die flächendeckend vorhandenen Daten des Bachsedimentatlas (vorliegend als GRIDS) verwendet werden, die von der Geologischen Bundesanstalt, Fachabteilung Rohstoffgeologie zur Verfügung gestellt wurden. Nach GIS Verschneidung mit den österreichischen Einzugsgebieten konnten somit regionalisierte Gesteinsgehalte

ermittelt werden. Die so ermittelten Gehalte der Gesteine stellen jedoch eine methodisch stark vereinfachte Annäherung an Hintergrundwerte dar, da neben unbeeinflussten auch anthropogen beeinflusste Gehalte miteinbezogen werden. Erwartungsgemäß führte diese Vorgehensweise grundsätzlich zu sehr hohen Werten. Diese wurden demzufolge nur im Zuge der Worst Case Betrachtung (Maximalvariante) verwendet. Für eine Abschätzung von Hintergrundgehalten von Cadmium und Quecksilber wurden die in Ruppert (1990) aufgeführten Gehalte von Cadmium und Quecksilber in wichtigen Ausgangsgesteinen herangezogen. Die Häufigkeit der wichtigsten Ausgangsgesteine wurde für den Alpenraum durch GIS Verschneidung abgeschätzt. Da keine weitergehenden Daten zur Verfügung standen, wurde die Minimalvariante mit Faktor 0,5 und die Maximalvariante durch Multiplikation mit Faktor 2 abgeschätzt. Ebenso wurde für Kupfer, Nickel, Blei und Zink vorgegangen, mit der Ausnahme, dass die Maximalvariante hier mit den Daten aus dem Bachsedimentatlas parametrisiert worden ist.

Konzentrationen von Stoffen in den Abflüssen der **Trenn- und Mischkanalisation** wurden aus dem Projekt SCHTURM (Clara et al., 2014) übernommen. Für **Abläufe kommunaler Kläranlagen** wurden die umfassenden Messdaten aus dem Kläranlagenmonitoring (BMLFUW, 2017) genutzt.

Für die österreichweit erfassten 139 **industriellen Direkteinleiter** konnten Emissionsdaten aus EMREG-OW verwendet werden. Lagen diese nicht vor, wurden den in Branchen klassifizierten Anlagen aus den eigenen Messungen abgeleitete branchenspezifische Ablaufkonzentrationen zugeteilt. Berücksichtigt wurden industrielle Direkteinleiter aus den Sektoren „Energie“, „Nahrungsmittel“, „Oberflächenbehandlung“, „Papier und Zellstoff“, „Petrochemische Industrie“ und „Stahlproduktion“. Die in EMREG-OW erfassten industriellen Direkteinleiter wurden soweit möglich den erhobenen Branchen zugeteilt. Dazu wurde zunächst auf die Branchenbezeichnung zurückgegriffen, wie „Wärme- und andere Verbrennungsanlagen“, die dem Sektor „Energie“ entsprechen. Bei weniger eindeutigen Bezeichnungen wurde unter Berücksichtigung der geltenden Abwasser-Emissions-Verordnung (AEV) eine Zuordnung durchgeführt. Für industrielle Direkteinleiter, die keiner der beprobten Branchen zugeordnet werden konnte, und für die im EMREG-OW keine Daten vorhanden sind, wurde der stoffspezifische Mittelwert der eigenen Messungen zur Berechnung der Abwasserfrachten herangezogen. Unter Nutzung der Abwassermengen wurden die Emissionsfrachten für jedes Jahr berechnet.

Bei Mikroschadstoffen ist bei Messwerten häufig das Problem, dass die Umweltkonzentrationen im Grenzbereich dessen liegen, was die Analytik erfassen kann: Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) oder Nachweisgrenze (NG) treten in den Datensätzen häufig auf, und der Umgang damit beeinflusst Ergebnisse, welche auf Grundlage dieser Datensätze berechnet werden. Um den Einfluss dieser und anderer Unsicherheiten auf die Modellergebnisse quantifizieren zu können, wurden 3 Varianten des Ist-Zustandes im Modell gerechnet:

- *Minimalvariante*: Wenn Messwerte unterhalb der BG vorlagen, wurde folgendermaßen gerechnet:
 - Für Werte $< NG$ wurde mit 0 gerechnet
 - Für Werte $< BG$ wurde mit der NG gerechnetWenn der Datensatz nicht durch Werte $< BG$ beeinflusst war, wurde das 25. Perzentil der Werte verwendet.
- *Maximalvariante*: Wenn Messwerte unterhalb der BG vorlagen, wurde folgendermaßen gerechnet:
 - Für Werte $< NG$ wurde mit der NG gerechnet
 - Für Werte $< BG$ wurde mit der BG gerechnetWenn der Datensatz nicht durch Werte $< BG$ beeinflusst war, wurde das 75. Perzentil der Werte verwendet.
- *Basisvariante*: Wenn Messwerte unterhalb der BG vorlagen, wurde mit dem Mittelwert von Minimal- und Maximalvariante gerechnet. Wenn der Datensatz nicht durch Werte $< BG$ beeinflusst war, wurde der Median oder der Mittelwert der Werte verwendet.

3 Ergebnisse

3.1 Stoffkonzentrationen in Umweltmedien

In Tabelle 1 werden die in den unterschiedlichen Varianten für die unterschiedlichen Eintragspfade genutzten Stoffkonzentrationen beispielhaft für PFOS dargestellt. Zudem werden in Abbildung 3 die Konzentration von PFOS und PFOA in unterschiedlichen Umweltkompartimenten (Eintragspfade und Gewässer) vergleichend dargestellt. PFOA ist dabei ein Beispiel für jene Stoffe, bei denen die Konzentrationen in der Deposition höher sind als in den Abläufen von Kläranlagen. Bei PFOS dagegen weisen die Abläufe der kommunalen Kläranlagen mit Ausnahme einzelner Industriesparten die höchsten Konzentrationen aller Eintragspfade auf.

Tabelle 1: Eingangsdaten für PFOS: Dort wo zeitlich oder räumlich variable Eingangsdaten erzeugt wurden ist der Mittelwert und in Klammern der Schwankungsbereich angegeben.

Eintragspfad	Basisvariante	Minimalvariante	Maximalvariante	Referenz
Kläranlagenablauf	6,2 ng/L	3,9 ng/L	13,0 ng/L	Zoboli et al. (2019)
Ablauf Industrie (direkt)*	0-253 ng/L	0-253 ng/L	0-253 ng/L	Zoboli et al. (2019)
Grundwasser/Dränagen	0,5 ng/L	0 ng/L	1 ng/L	Brielmann et al. (2018)
Erosion Acker	0,125 µg/kg	0,000 µg/kg	0,250 µg/kg	Zoboli et al. (2019)
Erosion Grünland	2,03 µg/kg	2,03 µg/kg	2,15 µg/kg	Zoboli et al. (2019)
Erosion Wald	3,04 µg/kg	3,02 µg/kg	3,16 µg/kg	Zoboli et al. (2019)
Atmosphärische Deposition/ Oberflächenabfluss	2,2 ng/L	0,0 ng/L	3,3 ng/L	Zoboli et al. (2019)
Außerurbane Straßen	57 mg/ha/a	34 mg/ha/a	75 mg/ha/a	Clara et al. (2014)
Regenwasserkanal Trennsystem	44 mg/ha/a	17 mg/ha/a	96 mg/ha/a	Clara et al. (2014)
Mischwasserüberläufe	5,0 (0,0-9,9) ng/L	3,0 (0,0-6,2) ng/L	9,8 (0,0-21,5) ng/L	Clara et al. (2014),

* Schwankungsbreite der betrachteten Branchen

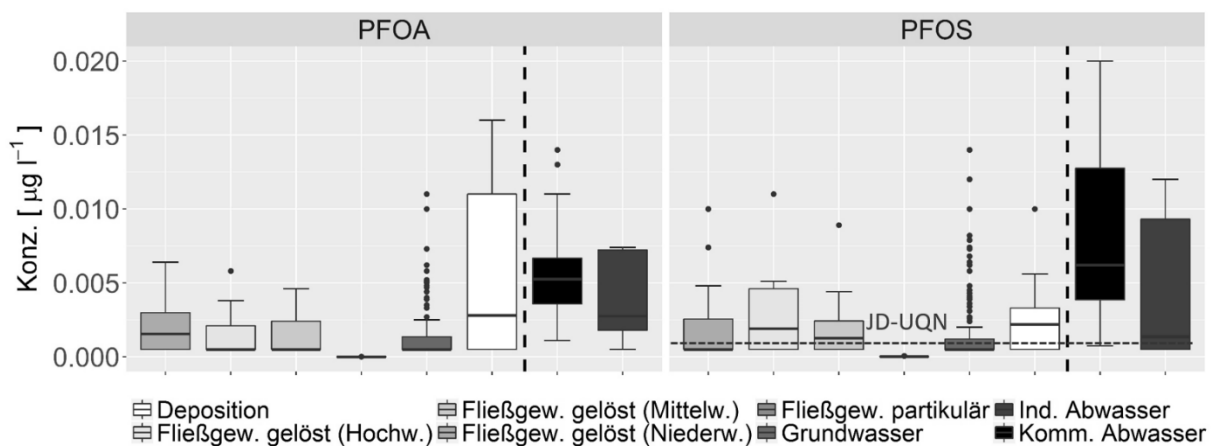


Abbildung 3: Konzentrationswerte von PFOA und PFOS in verschiedenen Umweltmedien; in Anlehnung an Zoboli und al. (2019). Werte unter „Fließgewässer-partikulär“ verstehen sich als partikulär gebundenen Anteil des jeweiligen Stoffes in den Fließgewässern. Diese wurden nicht direkt gemessen, sondern aus den Schadstoffkonzentrationen in den Schwebstoffen und den mittleren Schwebstoffkonzentrationen in den Gewässern berechnet.

3.2 Plausibilitätsprüfung des Modells

Die mit dem Modell MoRE berechneten Gewässerfrachten werden mit aus Gewässermessdaten berechneten Frachten verglichen, um die Qualität der Modellierung einschätzen zu können. Um dies durchzuführen, wurden einerseits die im Zuge der vorliegenden Untersuchungen in der Wasserphase und in Schwebstoffen der Untersuchungsgebiete (Mattig, Dornbirnerach, Raab, Salzach, Reichramingbach, Pram, Wulka und Ötztaler Ache,) gemessenen Konzentrationsdaten verwendet und andererseits aus den für die GZÜV erhobenen Messdaten, soweit sie aufgrund der verwendeten Analysengenauigkeit geeignet waren, Frachten berechnet. Zudem lagen Konzentrationen ausgewählter Stoffe für 6 weitere österreichische Gewässer (Donau, Drau, Mur, Zaya, Salzach, Inn) aus einem Sondermessprogramm des BMNT im Jahre 2017 vor (siehe auch Kapitel 2.2 und Abbildung 2). Um die Passgenauigkeit des Frachtvergleiches nicht nur visuell, sondern auch quantitativ vergleichen zu können, wurden jeweils zwei Modellgüteparameter berechnet. Die Nash-Sutcliffe-Modelleffizienz (NSE) berechnet sich folgendermaßen:

$$NSE = 1 - \frac{\sum (F_{mod_i} - F_{obs_i})^2}{\sum (\overline{F_{obs}} - F_{obs_i})^2}$$

Mit F_{mod_i} : modellierte Fracht an der Messstelle i , F_{obs_i} : „beobachtete“ Fracht an der Messstelle i , $\overline{F_{obs}}$: Mittelwert der „beobachteten“ Frachten. Die modifizierte NSE (mNSE) gewichtet dem gegenüber kleinere Werte stärker:

$$mNSE = 1 - \frac{\sum |F_{obs_i} - F_{mod_i}|}{\sum |F_{obs_i} - \overline{F_{obs}}|}$$

NSE und mNSE können in einem Wertebereich von $-\infty$ bis 1 liegen. Werte nahe 1 bedeuten eine gute Modellgüte, Werte ≤ 0 bedeuten, dass das Modell eine schlechtere Vorhersage liefert als der Mittelwert.

Abbildung 4 zeigt den Frachtvergleich für PFOS als Beispiel für einen Stoff, für den auf Basis vorhandener Gewässerdaten eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und modellierten Gewässerfrachten erzielt wurde. Für PFOS liegen allerdings keine Messdaten aus der GZÜV vor. Für den Pegelabgleich werden nur die in den Untersuchungsgebieten selbst erhobenen Gewässerfrachten sowie über die Konzentrationsmessungen eines Sondermessprogrammes des BMNT berechnete Frachten genutzt. Die Unsicherheitsbereiche (Beobachtung und Messung) schneiden bei fast allen Messstellen die 1:1-Linie. Damit ergibt sich kein Wider-

spruch zwischen beobachteten und modellierten Frachten. Allerdings ist die Unsicherheit bei beiden Vorgangsweisen hoch. Dies muss auch für die weitere Analyse beachtet werden.

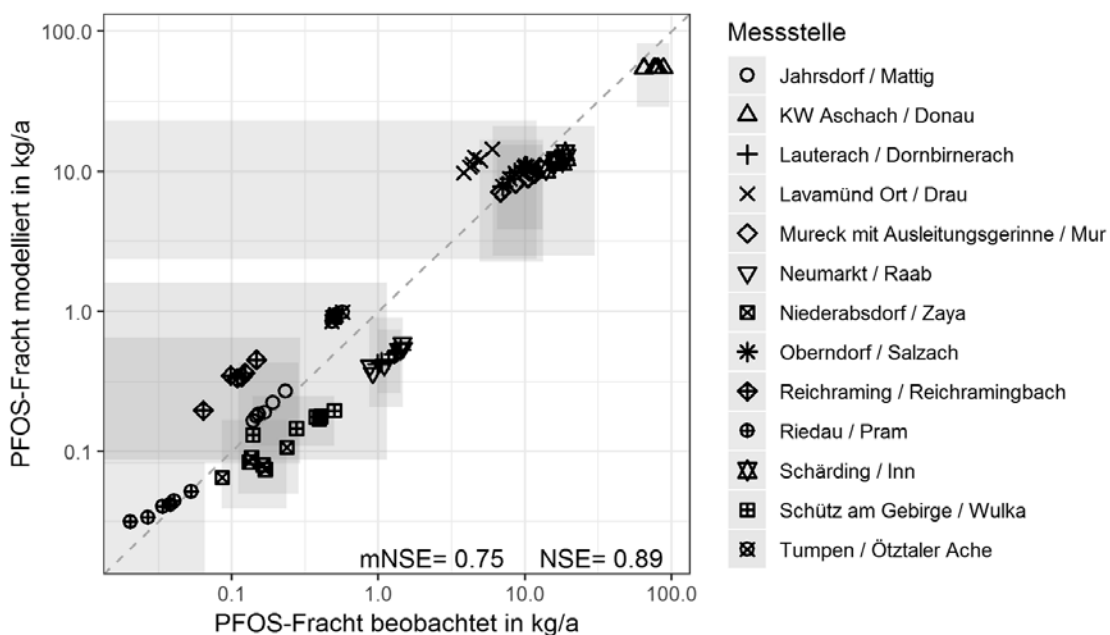


Abbildung 4: Frachtvergleich für PFOS: Die Punkte geben die modellierte und gemessene Fracht für jedes der 6 Modelljahre an. Die grau hinterlegten Bereiche sind die zugehörigen Unsicherheitsbereiche, welche sich aus Minimal- und Maximalauswertung der Konzentrationsdaten einerseits und den Modelvarianten andererseits ergeben. Gestrichelt ist die 1:1-Linie dargestellt.

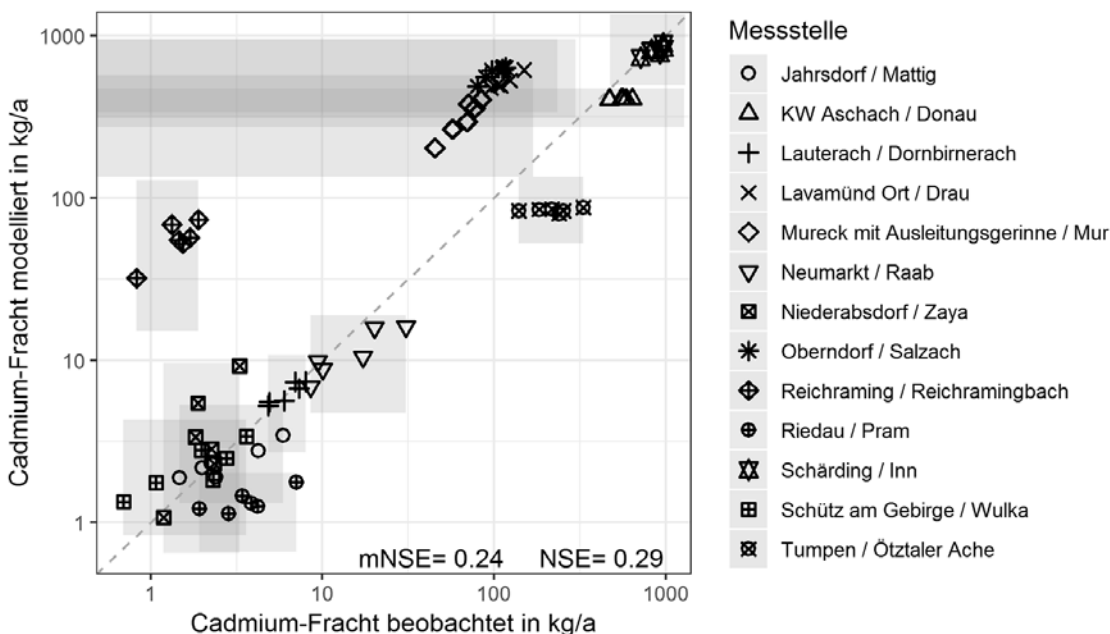


Abbildung 5: Frachtvergleich für Cadmium gesamt: Die Punkte geben die modellierte und gemessene Fracht für jedes der 6 Modelljahre an. Die grau hinterlegten Bereiche sind die zugehörigen Unsicherheitsbereiche, welche sich aus Minimal- und Maximalauswertung der Konzentrationsdaten einerseits und den Modelvarianten andererseits ergeben. Gestrichelt ist die 1:1-Linie dargestellt.

Cadmium wird als Beispiel für einen Stoff dargestellt bei dem der Pegelabgleich bei Nutzung der Messdaten aus den Untersuchungen in den eigenen Untersuchungsgebieten und dem Sondermessprogramm des BMNT deutlich weniger gut ausfällt (Abbildung 5). Zwar wird für eine ganze Reihe von Gebieten die Fracht gut nachgebildet, aber es gibt einige Gebiete für welche deutliche Abweichungen zwischen beobachteter und modellierter Fracht auftreten. Für Mur, Salzach, Drau und Reichramingbach werden deutlich höhere Frachten modelliert als aus den beobachteten Daten berechnet. Hier besteht einerseits die Möglichkeit, dass die Modellierung den Eintrag in alpin geprägten Einzugsgebieten (vorwiegend Erosion) nicht korrekt abbildet oder die Retention in den doch deutlich durch Stauhaltungen geprägten Gewässern unterschätzt. Andererseits können aber auch die „beobachteten Frachten“ zu gering angesetzt sein: Die Konzentrationen aus welchen die Frachten berechnet wurden, wurden in Jahresmischproben gemessen, die aus Stichproben generiert wurden. Wenn diese Stichproben nicht auch bei Hochwasser gewonnen wurden, unterschätzen sie den partikulär transportierten Frachtanteil, welcher überwiegend bei Hochwasser transportiert wird. Dies ist die aktuell wahrscheinlichere Erklärung, denn in der Ötztaler Ache, wo kontinuierliche Schwebstoffmessungen und Proben bei Hochwasser zur Verfügung standen, wird eine höhere Fracht beobachtet als modelliert.

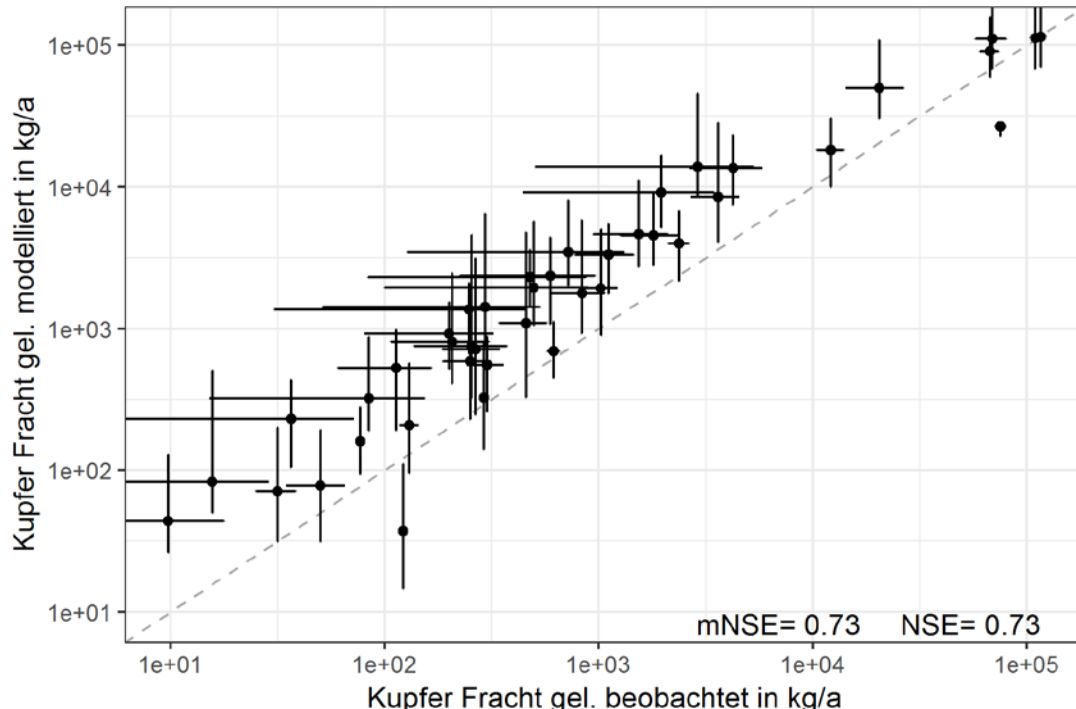


Abbildung 6: Frachtvergleich für Kupfer gelöst mit den aus den Konzentrationswerten der GZÜV berechneten Frachten. Hier wurden die Werte über alle Jahre gemittelt und jeder Punkt ist eine Messstelle. Die Balken geben die Unsicherheitsbereiche an, welche sich aus Minimal- und Maximalauswertung der Konzentrationsdaten einerseits und den Modelvarianten andererseits ergeben. Gestrichelt ist die 1:1-Linie dargestellt.

Als Beispiel für einen Frachtabgleich mit den Daten der GZÜV wird hier gelöstes Kupfer dargestellt (Abbildung 6). Man sieht, dass die Größenverhältnisse der Gewässerfrachten der Gewässer untereinander recht gut abgebildet werden können. Tendenzielle liegen jedoch die modellierten über den beobachteten Frachten, wobei die Minimalvariante der Modellierung den aus Messungen abgeleiteten Daten am ehesten entspricht.

Tabelle 2: Modellgüte für alle modellierten Stoffe beim Frachtvergleich mit einerseits den im Projekt gewonnenen Messdaten und andererseits den Konzentrationsdaten aus der GZÜV

	Phase	Messwerte-Sonderprogramm		GZÜV-Messwerte	
		mNSE	NSE	mNSE	NSE
Benzo(a)pyren (PAK)	gesamt	0,14	0,41		
Blei	gelöst	< 0	< 0	0,78	0,78
Blei	gesamt	0,30	0,10	< 0	< 0
Cadmium	gelöst	0,47	0,30		
Cadmium	gesamt	0,24	0,29		
Kupfer	gelöst	0,22	0,08	0,73	0,73
Kupfer	gesamt	0,46	0,36	0,71	0,79
Nickel	gelöst	0,62	0,63	0,62	0,62
Nickel	gesamt	0,59	0,56	< 0	< 0
Quecksilber	gelöst	0,09	< 0		
Quecksilber	gesamt	0,17	0,28		
Zink	gelöst	0,66	0,68	0,46	0,46
Zink	gesamt	0,54	0,51	0,18	< 0
Fluoranthen	gesamt	0,22	0,37		
Naphthalin	gesamt	0,11	< 0		
Summe PAK	gesamt	0,31	0,08		
Summe PBDE	gesamt	n.b.	n.b.		
Dibutylzinnverbindungen (PAK)	gesamt	0,15	< 0		
Tributylzinnverbindungen (PAK)	gesamt	0,52	0,72		
PFOA	gesamt	0,69	0,81		
PFOS	gesamt	0,73	0,89		

n.b.: nicht bestimmbar

Tabelle 2 zeigt die Modellgüte (mNSE und NSE) der Emissionsmodellierung für alle modellierten Stoffe. Als Referenz wurden einmal die im Zuge des Projektes STOBIMO-Spurenstoffe und des BMNT Sondermessprogrammes 2017 und einmal, soweit ausreichend Daten über Bestimmungsgrenze vorlagen, die GZÜV Messdaten herangezogen. Der Pegelabgleich zeigt vor allem bei Cadmium, Fluoranthen (PAK), Kupfer (GZÜV Messdaten), Nickel (gelöst), PFOA, PFOS, TBT und Zink (gelöst) recht gute Ergebnisse, während bei den anderen Parametern die

Modellierungen teilweise eine ungenügende Modellgüte aufweisen und daher bei den Modellaussagen größere Unsicherheiten zu berücksichtigen sind. Um diese entsprechend abzubilden, wird generell mit unterschiedlichen Modellvarianten gerechnet (siehe auch Kapitel 2.4). Speziell problematisch ist die Modellierung sowie die Frachtberechnung aus gemessenen Daten im Falle von PBDE, weil diese Stoffgruppe häufig nicht nachgewiesen wurde. Die Modellierung dieses Parameters konnte daher zu keiner weiteren Analyse herangezogen werden..

3.3 Risikoanalyse einer Zielverfehlung

Mit den modellierten Jahresfrachten und dem mittleren jährlichen Abfluss können für alle Einzugsgebiete mittlere Konzentrationen im Gewässer berechnet werden. Diese werden mit der Umweltqualitätsnorm ins Verhältnis gesetzt und ein Risikoquotient berechnet:

$$RQ = \frac{C}{JD_UQN}$$

mit RQ : Risikoquotient, C : mittlere Jahreskonzentration, JD_UQN : Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm. Für Quecksilber ist die Anreicherung über die Nahrungskette der kritische Expositionspfad und dementsprechend ist eine Biota-UQN vorgegeben. Verbruggen et al. (2015) haben aus der Biota-UQN eine Wasser-UQN von 0,07ng/L abgeleitet. Diese wurde hier für den Vergleich mit den modellierten herangezogen. Für PBDE wurde in ähnlicher Weise vorgegangen.

In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind beispielhaft die Risikoquotienten für PFOS für die Minimal- und Maximalvariante des Modells dargestellt.

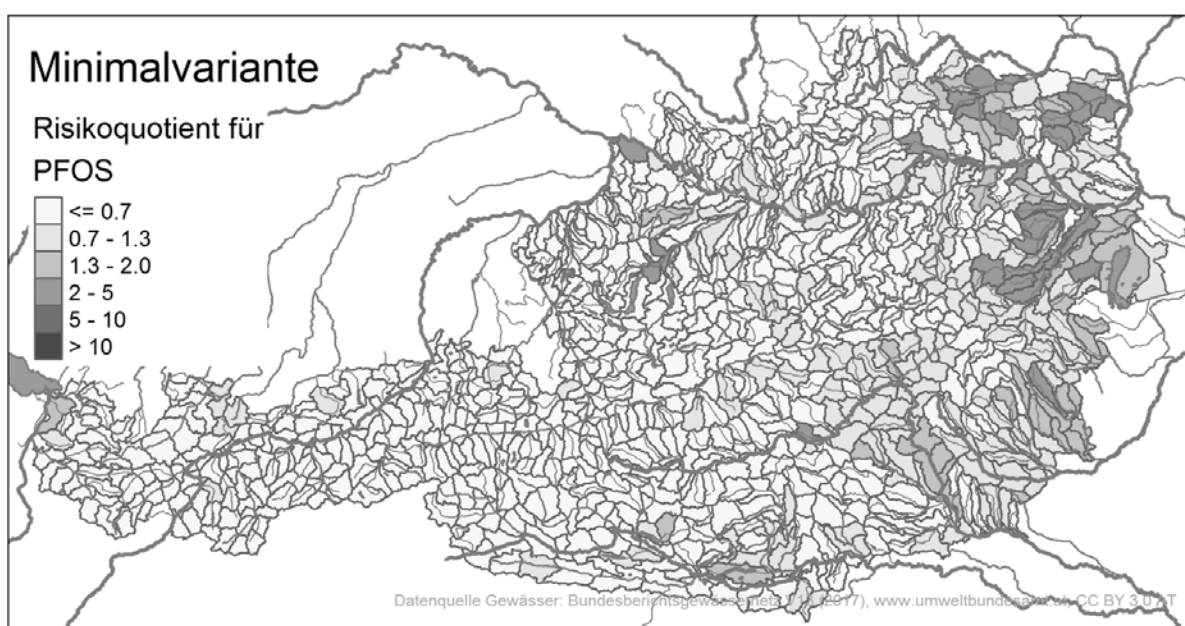


Abbildung 7: Risikoquotient für PFOS für die Minimalvariante (Best-Case)

Für die Minimalvariante zeigt sich in den meisten Einzugsgebieten ein Risikoquotient $< 0,7$ und daher kein Risiko. Anders verhält es sich für die die Maximalvariante, wo es flächendeckend zu einem Risikoquotienten $> 1,3$ kommt, und damit potentiell überall ein Risiko ausgewiesen wird. Übereinstimmend zeigen beide Varianten aber gewisse Hotspots, insbesondere im niederschlagsarmen Osten des Landes. Da hier auch die Minimalvariante einen Risikoquotienten > 1 zeigt, kann hier mit großer Sicherheit von einer Zielverfehlung ausgegangen werden. Auch für die restlichen Gewässer in Österreich kann ein gewisses Risiko einer Zielverfehlung nicht ausgeschlossen werden. Zu dieser Bewertung ist aber anzumerken, dass für die Risikobewertung die wasserbezogene UQN verwendet wurde, die aus der Biota UQN abgeleitet ist. Untersuchungen in Biota zeigten in etwa 30 % der untersuchten Messstellen eine Überschreitung der Biota UQN. Verschiedene Vergleiche deuten darauf hin, dass die wasserbezogene UQN im Vergleich zur Biota UQN kein vergleichbares, sondern ein strengeres Schutzniveau darstellt.

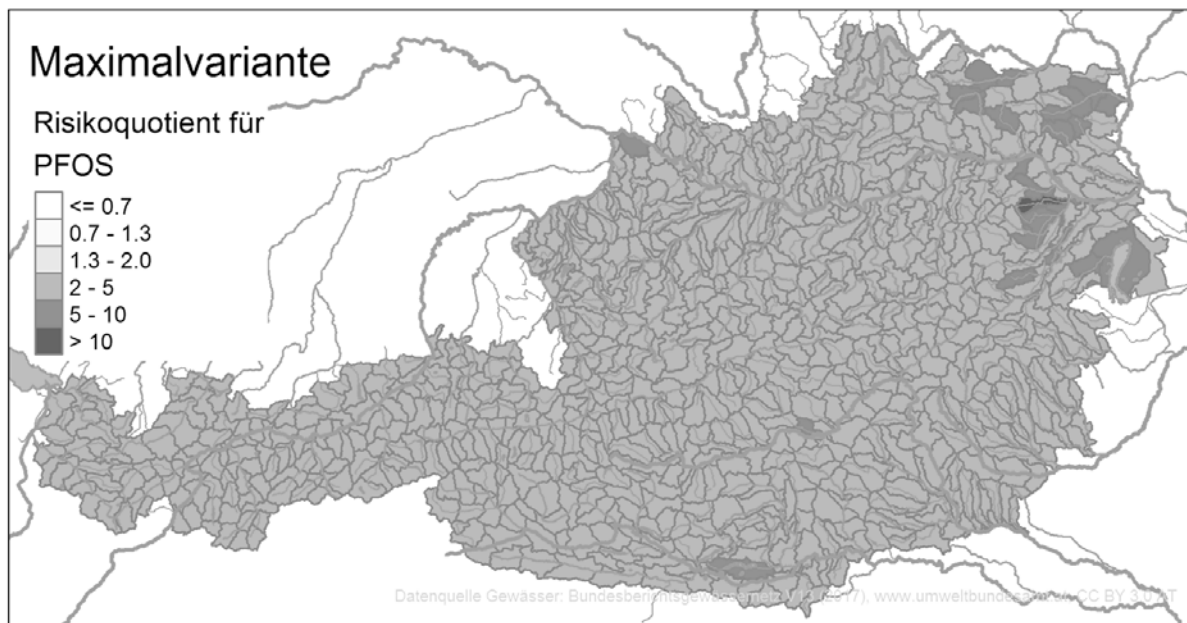


Abbildung 8: Risikoquotient für PFOS für die Maximalvariante (Worst-Case)

In Tabelle 3 ist die Verteilung der Risikoquotienten der verschiedenen Stoffe in den 3 Varianten des Modells dargestellt um einen Überblick über das Risiko einer Zielverfehlung für die unterschiedlichen Modellparameter zu erhalten. Generell als unkritisch werden Blei, Cadmium, DBT und Naphthalin, als überwiegend unkritisch bzw. nur in einzelnen Einzugsgebieten als kritisch werden Kupfer, Nickel, TBT und Zink ausgewiesen. Kritisch in Hinblick auf eine Gütezielverfehlung sind Fluoranthene, vor allem aber PFOS und Benzo(a)pyren anzusehen. Bei diesen Stoffen ist mit großer Wahrscheinlichkeit in einer beträchtlichen Anzahl von österreichischen Gewässern von einer Gütezielverfehlung auszugehen. Wie bereits

aus Monitoring in Biota bekannt, stellen die Σ PBDE und Quecksilber zwei Parameter mit flächendeckender Gütezielverfehlung dar.

Tabelle 3: Verteilung der Risikoquotienten der verschiedenen Stoffe in den 3 Varianten des Modells

Stoff	Modell-variante	RQ \leq 0,7	0,7<RQ \leq 1,3	1,3<RQ \leq 2	2<RQ \leq 5	5<RQ \leq 10	RQ>10
Blei	Basis	100	0	0	0	0	0
	Maximal	99,7	0,3	0	0	0	0
	Minimal	100	0	0	0	0	0
Cadmium	Basis	96,8	3,2	0	0	0	0
	Maximal	95,4	4,6	0	0	0	0
	Minimal	97,7	2,3	0	0	0	0
Kupfer	Basis	69,5	12,5	18	0	0	0
	Maximal	53,2	15	11	13,4	7,4	0
	Minimal	70,8	29,2	0	0	0	0
Nickel	Basis	91,1	8,9	0	0	0	0
	Maximal	83,6	14,9	1,6	0	0	0
	Minimal	99,9	0,1	0	0	0	0
Quecksilber	Basis	0	0	0	0	0	100
	Maximal	0	0	0	0	0	100
	Minimal	0	0	0	0	0	100
Zink	Basis	81,3	18,6	0,1	0	0	0
	Maximal	70,8	29	0,1	0	0	0
	Minimal	99,9	0	0,1	0	0	0
Benzo(a)pyren	Basis	0	0	0	0,4	29,8	69,8
	Maximal	0	0	0	0	15	85
	Minimal	1,5	0,9	2,5	20,4	41,4	33,3
Fluoranthren	Basis	42	41,5	8,8	6,5	1,1	0,1
	Maximal	6,2	69,6	15,1	7,8	1,1	0,1
	Minimal	69,1	18,6	5,4	5,7	1,2	0
Naphthalin	Basis	100	0	0	0	0	0
	Maximal	100	0	0	0	0	0
	Minimal	100	0	0	0	0	0
Dibutylzinn- verbindungen	Basis	100	0	0	0	0	0
	Maximal	100	0	0	0	0	0
	Minimal	100	0	0	0	0	0
Tributylzinn- verbindungen	Basis	90,5	7	0,8	1,5	0,3	0
	Maximal	16,8	71,9	8	2,8	0,5	0
	Minimal	99,9	0,1	0	0	0	0
Summe PBDE	Basis	0	0	0	0	0	100
	Maximal	0	0	0	0	0	100
	Minimal	0	0	0	0,1	0,3	99,6
PFOS	Basis	0	0	71,1	28,4	0,5	0
	Maximal	0	0	0	97,1	2,8	0,1
	Minimal	74,3	17,6	5	3,1	0	0

Das Risiko einer Zielverfehlung bei Fluoranthren tritt vor allem in Gebieten mit relevanter landwirtschaftlicher Erosion auf, dies kann in abflussärmeren Gebieten durch Einträge aus der Kanalisation (Mischwasserentlastung oder Regenkanäle) verstärkt werden. Bei PFOS kann bereits die Hintergrundbelastung zum Risiko einer Zielverfehlung führen, dieses wird dort deutlich verstärkt, wo der Anteil der Kläranlagenabläufe und in geringerem Ausmaß auch Emissionen aus der Kanalisation (Mischwasserentlastung oder Regenkanäle) am Gewässerabfluss hoch sind. Für Benzo(a)pyren und Quecksilber führen generell bereits die Hintergrundbelastungen zu einem hohen Risiko einer Zielverfehlung, regional kann die Situation durch landwirtschaftliche Erosion noch verschärft werden. Emissionen aus Siedlungsgebieten führen bei diesen Parametern dem derzeitigen Kenntnisstand zufolge höchstens in Einzelfällen zu einer weiteren Verschärfung der Situation.

3.4 Regionalisierte Pfadanalyse

Ein wesentliches Ergebnis der Emissionsmodellierung ist die Identifikation der Eintragspfade unterschiedlicher Stoffe. Eine entsprechende Analyse kann auf nationaler Ebenen, aber auch hinuntergebrochen auf einzelne Einzugsgebiete durchgeführt werden. Dabei ist es vor allem interessant jene Gebiete zu analysieren bei denen das Risiko einer Verfehlung der Umweltqualitätsnorm (UQN) besteht. Beispielhaft wird in Folge eine Analyse der Eintragspfade für PFOS dargestellt.

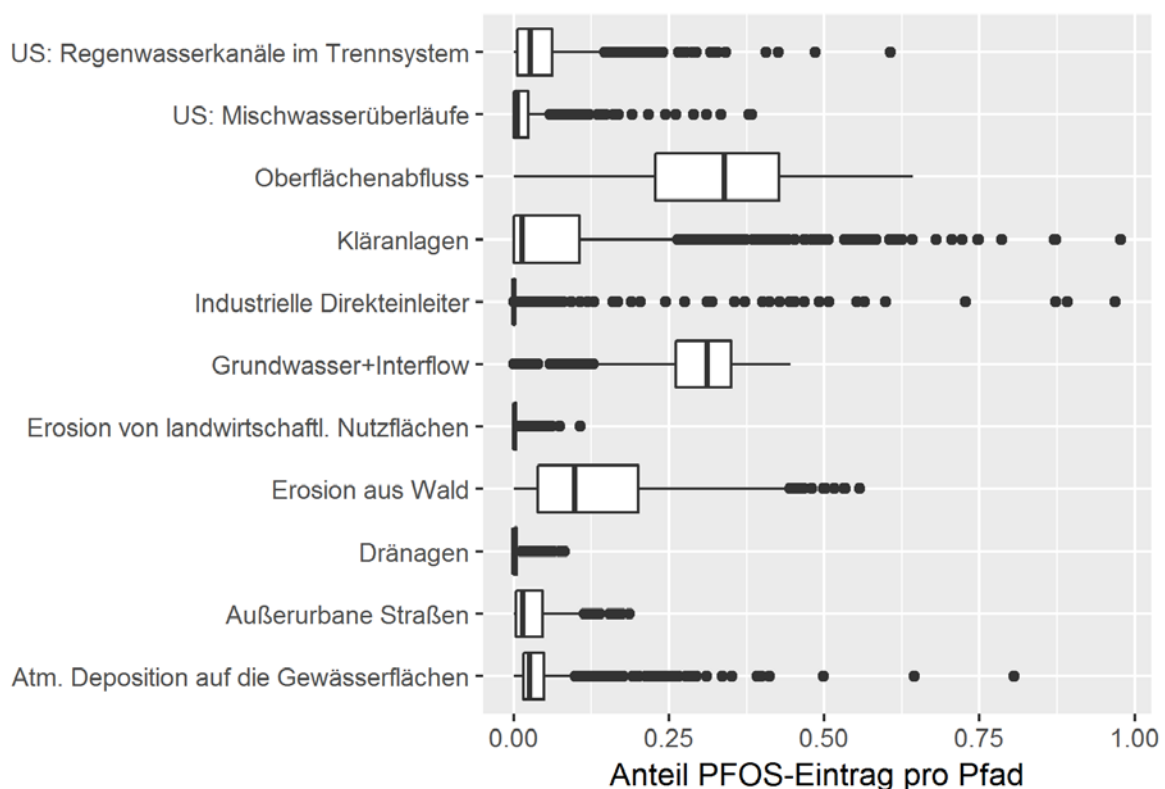


Abbildung 9: Boxplots der Anteile wesentlicher Eintragspfade für PFOS Emissionen in den Einzugsgebieten des Modellgebietes.

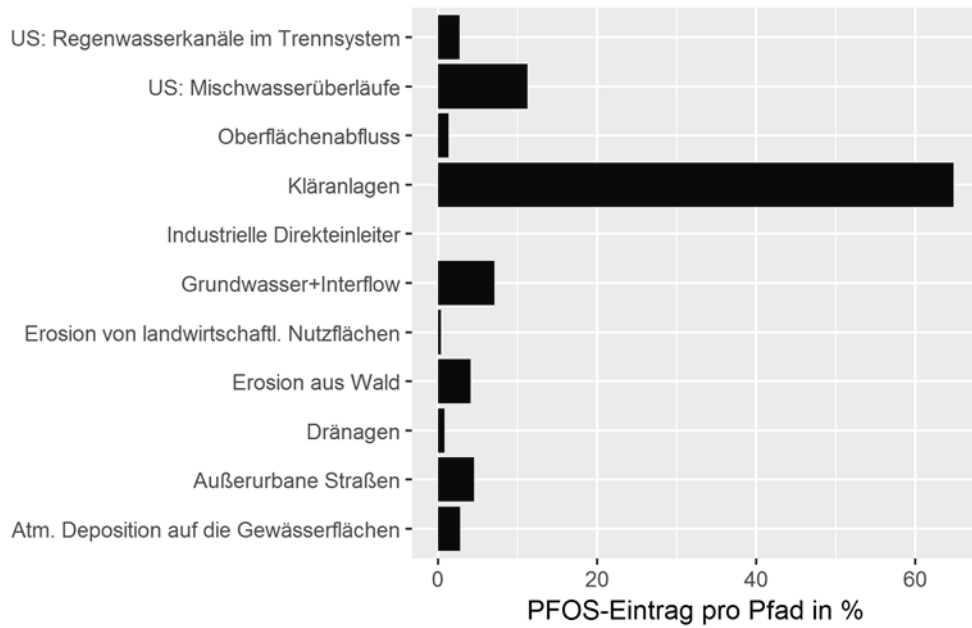


Abbildung 10: Prozentuale PFOS Verteilung der Emissionen über unterschiedliche Eintragspfaden im Einzugsgebiet der Wulka.

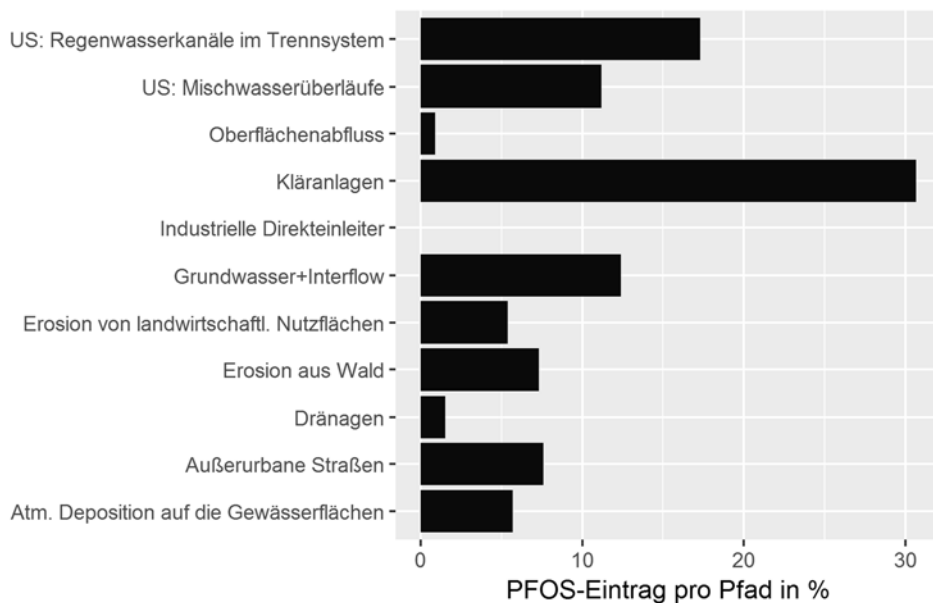


Abbildung 11: Prozentuale PFOS Einträge aus wesentlichen Eintragspfaden im Einzugsgebiet Zaya.

Die PFOS-Emissionen in Oberflächengewässer belaufen sich in Österreich auf jährlich ca. 75 kg. Dabei wird nach Modellergebnissen ein hoher Anteil von fast 37 % aus dem Oberflächenabfluss sowie 29 % über den unterirdischen Wasserzustrom von Grundwasser und Interflow verursacht. Weitere Eintragspfade mit hohen Anteilen sind bei einer nationalen Betrachtung die Erosion von natürlichen

Flächen (16 %) sowie der Eintrag aus kommunalen Kläranlagen mit 9 % (Abbildung 9). In Einzelfällen können auch industrielle Direkteinleiter eine relevante Rolle spielen.

Der Anteil der modellierten Einträge aus der Siedlungswasserwirtschaft (kommunale/industrielle Kläranlagen, Mischwasserüberläufe, Trennsysteme) sind im Mittel eher gering, weisen aber aufgrund der spezifischen Bedingungen in den Teileinzugsgebieten extreme Schwankungsbreiten auf. So ergibt sich ein komplett anderes Bild, wenn anstelle der Betrachtung der nationalen Ebene mehr ins Detail gegangen und der Fokus auf Gebiete gelegt wird, in denen aufgrund höherer modellierter Konzentrationen ein höheres Risiko einer nicht Erreichung der UQN indiziert wird. Für PFOS ist das speziell in Einzugsgebieten mit einem hohen Anteil des kommunalen oder industriellen Kläranlagenablaufs am Gesamtabfluss bzw. bei höherer Siedlungsdichte und geringeren Abflusshöhen der Fall. So können die Einträge von kommunalen Kläranlagen in einzelnen Teileinzugsgebieten auch Anteile von > 80 % erreichen (z.B. Wulka bei Schützen, Abbildung 10) oder der Anteil aus Kläranlagen sowie aus der Trennkanalisation und den Mischwasserüberläufen den Gesamteintrag deutlich dominieren, wie es in der Zaya der Fall ist (Abbildung 11).

4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des vom BMNT geförderten Projektes „Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe (STOBIMO-Spurenstoffe)“ wurde eine dem europäischen Leitfaden zum Emissionsinventar (EC, 2012) entsprechende pfadorientierte Emissionsmodellierung für ausgewählte Spurenstoffe durchgeführt. Vorerst wurde ein zielgerichtetes Monitoringprogramm umgesetzt, um bestehende Datenlücken zum Gehalt von Spurenstoffen in unterschiedlichen, für einen Gewässereintrag relevanten, Umweltkompartimenten, bestmöglich zu schließen. Gemeinsam mit anderen in Österreich laufenden Monitoringprogrammen und Literaturdaten konnte ein umfassendes Inventar der Konzentrationen ausgewählter Stoffe in diesen Umweltkompartimenten zusammengestellt werden (siehe Zoboli et al., 2019).

Bereits im Konzentrationsvergleich zeigt sich die Bedeutung diffuser Eintragspfade. So weisen höhere Konzentrationen in der atmosphärischen Deposition als in Abläufen kommunaler Kläranlagen auf die Bedeutung des Lufttransportes und die Relevanz von Einträgen über den Abfluss von Oberflächen hin. Dies wurde z.B. für Blei, Cadmium, Kupfer, PFOA und Zink ermittelt. Für Nickel und PFOS weisen Kläranlagenabläufe die höchsten Konzentrationen der verschiedenen Um-

weltkompartimente auf. Damit können diese bei einem relevanten Anteil am Abfluss in einem Einzugsgebiet zum dominanten Eintragspfad werden. Sehr geringe Konzentrationen in Böden und Schwebstoffen weisen darauf hin, dass Bodenerosion für PFOS und PFOA, DBT, TBT und PAKs mit niedrigem Molekulargewicht (z.B. Naphthalin, Phenanthren) keinen dominanten Eintragspfad darstellt. Dagegen deuten die Konzentrationsvergleiche auf eine erhebliche, obwohl variable, Relevanz der Erosion für alle übrigen untersuchten Stoffe hin.

Ausgehend von diesem Konzentrationsinventar konnte mit Hilfe des Modells MoRE eine regionalspezifische Emissionsmodellierung für die Parameter Blei, Cadmium, DBT, Kupfer, Nickel, PFOA, PFOS, Quecksilber, TBT, Zink und die PAKs Benzo(a)pyren, Fluoranthen und Naphthalin in Österreich auf Ebene von 754 Teileinzugsgebiete durchgeführt werden. Der Pegelabgleich zeigt vor allem bei Cadmium, Fluoranthen, Kupfer, Nickel, PFOA, PFOS, TBT und Zink recht gute Ergebnisse, während bei den anderen Parametern die Modellierung teilweise eine ungenügende Modelgüte aufweist. Speziell problematisch sind Modellierung sowie Frachtberechnung für PBDE, weil diese Stoffgruppe in den untersuchten Proben zumeist nicht nachweisbar war. Die Modellierung dieses Parameters konnte daher zu keiner weiteren Analyse herangezogen werden.

Über eine Risikoanalyse konnte, unter Berücksichtigung der Modellunsicherheiten, eine potentielle Gütezielverfehlung für alle betrachteten Teileinzugsgebiete durchgeführt werden. Generell als unkritisch in den österreichischen Gewässern erscheinen dabei Blei, Cadmium, DBT und Naphthalin. Als überwiegend unkritisch bzw. nur in einzelnen Einzugsgebieten kritisch wurden Kupfer, Nickel, TBT und Zink identifiziert. In Hinblick auf eine Gütezielverfehlung kritischer sind Fluoranthen, vor allem aber PFOS und Benzo(a)pyren anzusehen. Bei diesen Parametern besteht zwar das Problem, dass die Analytik in einigen der Umweltkompartimente und in den Gewässern selber an ihre Grenzen stößt und somit auch Monitoringergebnisse und Modellaussagen mit relevanten Unsicherheiten behaftet sind. Trotzdem ist speziell bei PFOS und Benzo(a)pyren mit großer Wahrscheinlichkeit in einer beträchtlichen Anzahl von österreichischen Gewässern von einer Gütezielverfehlung auszugehen. Wie bereits aus Monitoring in Biota bekannt, stellen PBDE und Quecksilber zwei Parameter dar, bei denen die UQN flächendeckend überschritten wird.

Aufgrund des großen alpinen Anteils am österreichischen Staatsgebietes werden in sehr vielen Einzugsgebieten die Gewässerkonzentrationen durch die Hintergrundbelastung aus der Deposition oder Geologie, welche über Grundwasser, Oberflächenabfluss und/oder Erosion aus alpinen Flächen und Waldstandorten in die Gewässer gelangt, dominiert. Stoffe, die wie PFOS, PFOA, DBT, TBT oder

Naphthalin, die nur in geringem Umfang an Feststoffen adsorbieren, gelangen dabei überwiegend über Oberflächenabfluss und Grundwasser in die Gewässer. Für Stoffe wie Benzo(a)pyren, Fluoranthen oder PBDEs, die gut an Feststoffe adsorbieren oder auch wie die Schwermetalle in den Feststoffen (Gesteinsmaterial) enthalten sein können, spielt auch der erosive Eintrag eine relevante Rolle.

In jenen Gebieten, in denen für Kupfer, Nickel oder Zink das Risiko einer Zielverfehlung am höchsten ist, ist dies in der Regel auf eine geologische Hintergrundbelastung zurück zu führen. Bei TBT tritt ein Risiko vermehrt in Einzugsgebieten mit Siedlungsbereichen und vergleichsweise geringer Vorflut sowie einem starken Einfluss über z.B. Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen auf, zudem ist ein zusätzlicher relevanter Eintrag über industrielle Direktleitungen möglich. Das Risiko einer Zielverfehlung bei Fluoranthen tritt vor allem in Gebieten mit relevanter landwirtschaftlicher Erosion auf. Dies kann in abflussärmeren Gebieten durch Einträge aus der Kanalisation (Mischwasserentlastung oder Regenwasserkanäle) verstärkt werden. Für PFOS kann bereits die Hintergrundbelastung zum Risiko einer Zielverfehlung führen, welches dort deutlich verstärkt wird, wo der Anteil der Kläranlagenabläufe (kommunal oder industriell) und in geringerem Ausmaß auch die Emissionen aus der Kanalisation (Mischwasserentlastung oder Regenwasserkanäle) hoch ist. Für Benzo(a)pyren und Quecksilber führen generell bereits die Hintergrundbelastungen zu einem hohen Risiko einer Zielverfehlung. Regional kann die Situation durch landwirtschaftliche Erosion noch verschärft werden. Emissionen aus Siedlungsgebieten führen den derzeitigen Kenntnisstand zufolge für diese Parameter höchstens in Einzelfällen zu einer weiteren Verschärfung der Situation.

Die Risikoausweisungen mit Hilfe der Modellierung stellen einen ersten Hinweis für mögliche Zielverfehlungen dar, können aber diesbezüglich Messdaten nicht ersetzen. So wurde die hier durchgeführte Risikoanalyse als eine Grundlage für die Planung der kommenden Schwerpunktmessungen im Rahmen der GZÜV (Gewässerzustandserhebungsverordnung) für das Jahr 2019 herangezogen. Weiters sind im Zuge des STOBIMO-Spurenstoff Projektes Szenario Analysen im Gange mit deren Hilfe Potentiale von Maßnahmenwirksamkeiten abgeschätzt werden sollen.

5 Danksagung

Wir möchten uns herzlich für die Förderung unserer Arbeiten beim österreichischen Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT) bedanken. Die hier präsentierten Ergebnisse stammen aus einer Reihe von Projekten, die

durch das BMNT finanziert oder mitfinanziert wurden. Das aufwändige Monitoring Programm in diesen Studien war eine große Herausforderung. Ohne die umfassende Unterstützung unterschiedlicher Partner vor Ort, wäre es nicht möglich gewesen. Vor allem bedanken wir uns bei Herrn Dr. Christian Skarits vom Amt der Burgenländischen Landesregierung, beim früheren Manager des Hydrological Open Area Laboratories (HOAL) in Petzenkirchen Dipl. Ing. Markus Oismüller und bei Mag. Klaus Niedertscheider und Herrn Daniel Pfurtscheller vom Amter der Tiroler Landesregierung. Bei Dr. Günter Gruber und dem Team des Sonnblick Observatoriums bedanken wir uns für die Probensammlung der atmosphärischen Deposition in Graz und am Sonnblick. Ebenso bedanken wir uns bei den Geschäftsführern und Klärwärtern der kommunalen und industriellen Kläranlagen, die uns Proben aus ihren Anlagen zur Verfügung gestellt oder uns Zugang zu ihren Probenahmeeinrichtungen gewährt haben. Zu guter Letzt bedanken die Autoren_innen sich bei den weiteren Kolleginnen und Kollegen des Umweltbundesamtes, des Institutes für Wassergüte und Ressourcenmanagement und des Umweltinstitut Vorarlberg, die uns in unterschiedlichen Phasen der Probennahme oder der Probenanalyse unterstützt haben.

6 Literatur

- BMLFUW (2017): Emissionen ausgewählter prioritärer und sonstiger Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien.
<https://www.bmnt.gv.at/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/Emissionen-ausgew-hter-priorit-rer-und-sonstiger-Stoffe.html>.
- BMNT (2019) Projektendbericht: Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe auf Einzugsgebietsebene (STOBIMO-Spurenstoffe), Autor_innen: Arabel Amann, Manfred Clara, Oliver Gabriel, Gerald Hochedlinger, Monika Humer, Franko Humer, Steffen Kittlaus, Sandra Kulcsar, Christoph Scheffknecht, Helene Trautvetter, Matthias Zessner, Ottavia Zoboli; Medieninhaber, Verleger und Herausgeber: Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Wien; in Vorbereitung.
- Brielmann, H., Legerer, P., Schubert, G., Wemhöner, U., Philippitsch, R., Humer, F. et al. (2018a). Hydrochemie und Hydrogeologie der österreichischen Grundwässer und deren natürliche Metall- und Nährstoffgehalte (Update Geohint 2018). Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT). Wien. Online verfügbar unter https://www.bmnt.gv.at/dam/jcr:d01709c8-d75a-42de-bc47-bd89aeae61e8/Update_GeoHint_Bericht_20180713.pdf
- Brielmann, H., Wemhöner, U., Clara, M., Scharf, S., Grath, J., Zieritz, I. et al. (2018): Spurenstoffe im Grundwasser – Untersuchungen zum Vorkommen von Quecksilber und 30 ausgewählten organischen Substanzen anthropogener Herkunft. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT). Wien. Online

- verfügbar unter
https://www.bmnt.gv.at/wasser/wasserqualitaet/grundwasser/spurenstoffe_gw_2018.html, zuletzt geprüft am 19.11.2018.
- Clara, M., Ertl, T., Giselbrecht, G., Gruber, G., Hofer, T., Humer, F., Kretschmer, F., Kolla, L., Scheffknecht, C., Weiß, S., Windhofer, G., (2014):
 Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien, Österreich.
<http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/wasser/abwasser/Spurenstoffemissionen-aus-Siedlungsgebieten-und-von-Verkehrsflaechen.html>.
- EC (2012). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EG), Guidance document No. 28: Technical Guidance on the Preparation of an Inventory of Emissions, Discharges and Losses of Priority and Priority Hazardous Substances. European Commission
- EmRegV-OW (2017): Verordnung über ein elektronisches Register zur Erfassung aller wesentlichen Belastungen von Oberflächenwasserkörpern durch Emissionen von Stoffen aus Punktquellen 2017 (Emissionsregisterverordnung 2017 – EmRegV-OW 2017), BGBl. II Nr. 207/2017.
- Fischer, A., Seiser, B., Stocker-Waldhuber, M., Abermann, J. (2015): The Austrian Glacier Inventory GI 3, 2006, in ArcGIS (shapefile) format. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.844985>, In supplement to: Fischer, A., Seiser, B., Stocker-Waldhuber, M., Mitterer, Ch., Abermann, J. (2015): Tracing glacier changes in Austria from the Little Ice Age to the present using a lidar-based high-resolution glacier inventory in Austria. *The Cryosphere*, 9(2), 753-766, <https://doi.org/10.5194/tc-9-753-2015>
- Fuchs, S., Scherer, U., Wander, R., Behrendt, H., Venohr, M. Opitz, D. et al. (2010): Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS. Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (TEXTE, 45/2010). Online verfügbar unter
<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4017.pdf>.
- Gusev, A., Rozovskaya, O., Shatalov, V., Vulykh, N., Aas, W., Breivik, K. et al. (2018): Persistent Organic Pollutants: assessment of transboundary pollution on global, regional, and national scales. EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) (Status report, 03/2018). Online verfügbar unter
http://en.msceast.org/reports/3_2018.pdf, zuletzt geprüft am 26.11.2018
- Fuchs, S., Kaiser, M., Kiemle, L., Kittlaus, S., Rothvoß, S., Toshovski, S. et al. (2017): Modeling of Regionalized Emissions (MoRE) into Water Bodies. An Open-Source River Basin Management System. In: *Water* 9 (4), S. 239. DOI: 10.3390/w9040239.
- Hiebl J., Frei C. (2017): Daily precipitation grids for Austria since 1961 – development and evaluation of a spatial dataset for hydro-climatic monitoring and modelling. *Theoretical and Applied Climatology*, doi:10.1007/s00704-017-2093-x
- Feststoffmessnetz verfügbar unter: <https://ehyd.gv.at/>
- Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Aas, W., Pfaffhuber, K. A. (2018): Assessment of heavy metal transboundary pollution on global, regional and national scales.

- EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) (Status report, 2/2018). Online verfügbar unter http://en.msceast.org/reports/2_2018.pdf.
- Österreichische Kommission für Glaziologie, Datensatz für Gletscherflächen, verfügbar unter: <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.844985>
- Parajka, Ralf Merz, Jon Olav Skøien, Alberto Viglione (2015): The role of station density for predicting daily runoff by top-kriging interpolation in Austria. J. Hydrol. Hydromech., 63, 2015, 3, 228–234. DOI: 10.1515/johh-2015-0024
- Schwarz Sigrid, Freudenschuß Alexandra (2004): Referenzwerte für Schwermetalle in Oberböden. Auswertungen aus dem österreichweiten Bodeninformationssystem BORIS. Wien, 2004 Monographien, Band 170, ISBN: 3-85457-758-3: 155 S.
- UMWELTBUNDESAMT/TU-WIEN/BMLFUW (2011): Stoffbilanzmodellierung für Nährstoffe auf Einzugsgebietsebene als Grundlage für Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme. Umweltbundesamt. Technische Universität Wien. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien
- UMWELTBUNDESAMT/TU-WIEN/BMLFUW (2016): Grenzüberschreitende Betrachtung des Inn-Salzach Einzugsgebietes als Grundlage für ein transnationales Gewässermanagement. Tätigkeitsbericht.
- Zoboli, O., Clara, M., Gabriel, O., Scheffknecht, C., Humer, M., Brielmann, H. et al. (2019): Occurrence and levels of micropollutants across environmental and engineered compartments in Austria. In: Journal of Environmental Management 232, S. 636–653. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.074.

Korrespondenz an:

Steffen Kittlaus

Technische Universität Wien

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Karlsplatz 13/226, 1040 Wien

Tel.: 01 58801 22636

Mail: skittlaus@iwag.tuwien.ac.at

und

Oliver Gabriel

Umweltbundesamt GmbH,

Spittelauer Lände 5, 1090 Wien

Tel.: 01 31304 3681

Mail: Oliver.Gabriel@umweltbundesamt.at

Organische Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Jahresfrachten und Vergleich mit Abwassereinträgen

Daniel Wicke, Andreas Matzinger, Pascale Rouault

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin

Abstract: Im Rahmen einer etwa zweijährigen Studie wurde für Berlin erstmals das Ausmaß der Belastung von Regenabfluss mit Spurenstoffen durch ein einjähriges Monitoringprogramm in Einzugsgebieten unterschiedlicher Stadtstrukturtypen (Altbau, Neubau, Gewerbe, Einfamilienhäuser, Straßen) untersucht. Insgesamt wurden über 90 volumenproportionale Mischproben auf etwa 100 Spurenstoffe analysiert (z.B. Phthalate, Pestizide/Biozide, Flammschutzmittel, PAK, Schwermetalle), von denen ein Großteil (> 70) detektiert wurde. Die höchsten Konzentrationen an organischen Spurenstoffen wurden für Phthalate gefunden (DIDP+DINP: Ø 12 µg/L), während Schwermetalle von Zink dominiert wurden (Ø 950 µg/L). Für die Mehrzahl der Stoffe gab es dabei signifikante Unterschiede zwischen den Stadtstrukturen. In einem Fließgewässer während Regenereignissen genommene Proben zeigen, dass für einige Substanzen (z.B. DEHP, Carbendazim, einige PAK) Umweltqualitätsnormen im Gewässer bei Regen überschritten werden können. Eine Hochrechnung der über das Regenwasser in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten für Gesamt-Berlin hat ergeben, dass Frachten regenwasserbürtiger Spurenstoffe in der gleichen Größenordnung wie schmutzwasserbürtige Spurenstoffe liegen können.

Key Words: Regenabfluss, Spurenstoffe, Frachtabschätzung, Abwasser

1 Einführung

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in urbanen Gewässern ist seit mittlerweile vielen Jahren bekannt. Jedoch liegt der Fokus bisher hauptsächlich auf Stoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, Industrie) und diffusen Quellen der Landwirtschaft (Reemtsma et al. 2006). Aktuelle Studien der letzten Jahre zeigen jedoch, dass urbaner Regenablauf eine weitere diffuse Quelle für organische Spurenstoffe wie beispielsweise Biozide, Weichmacher oder Flammschutzmittel sein kann, die ebenfalls in die Gewässer gelangen und die Gesamtfracht an Spurenstoffen weiter erhöhen (Clara et al. 2014, Zgheib et al. 2012, Gasperi et al.

2014). Dies trifft insbesondere auf Städte zu, dessen Regenwasserabfluss überwiegend über Trennkanalisation entwässert wird und so größtenteils unbehandelt in die Gewässer gelangt, wie zum Beispiel in Berlin (Trennkanalisation: 70 % von 69 Mio. m³ jährlichem Regenwasserabfluss).

Zu den regenwasserbürtigen Spurenstoffen, die in Studien der letzten Jahre in urbanem Regenabfluss gefunden wurden, gehören eine Vielzahl von Stoffgruppen und Einzelstoffen, die beispielsweise aus Baumaterialien (Biozide wie Diuron, Carbendazim oder Terbutryn in Dach- und Fassadenfarben [Burkhardt et al. 2012, Bollmann et al. 2014], Mecoprop in Bitumenbahnen [Bucheli et al. 1998], Flammschutzmittel wie Organophosphate in Dämmstoffen [Regnery und Püttmann 2010], Phthalate [Clara et al. 2010]) und durch den Verkehr (z.B. als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzte Benzothiazole in Reifenabrieb, PAK in Verbrennungsrückständen) in den Regenwasserablauf gelangen. Aber auch Pflanzenschutzmittel wie Glyphosat werden im urbanen Bereich eingesetzt und können während Regenereignissen über Regenwasserablauf in die Gewässer gelangen (Ramwell et al. 2014). Die genannten (Einzel-)Befunde erlauben aber weder ein Gesamtbild der in einem Gebiet zu erwartenden Spurenstoffe noch eine Abschätzung der über den Regenwasserpfad in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten. Dies ist jedoch notwendig, um die Bedeutung von Regenwasser als Eintragungspfad für Spurenstoffe bewerten zu können. Mit den in der Regel auf der Grundlage von einzelnen Stichproben durchgeführten behördlichen Überwachungsprogrammen kann die Belastung nicht adäquat erfasst werden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes OgRe wurde in Berlin erstmals das Ausmaß der Belastung von Regenabfluss mit Spurenstoffen sowie die Relevanz von Regenwasser als Eintragungspfad für Spurenstoffe in urbane Gewässer untersucht. Durch ein ereignisbezogenes, einjähriges Monitoring von Regenablauf in fünf Einzugsgebietstypen unterschiedlicher Stadtstrukturen (Altbau, Neubau, Einfamilienhäuser, Gewerbe, Straßenablauf) sowie eines Gewässerabschnittes eines regenwasserbeeinflussten Flusses (Panke) wurde eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Spurenstoffe vorgenommen sowie mit Hilfe eines im Projekt entwickelten Frachtmodells die jährlichen Frachten regenwasserbürtiger Spurenstoffe für das gesamte Berliner Stadtgebiet abgeschätzt (Wicke et al. (2017).

2 Methoden

Zur Beprobung des Regenwasserabflusses wurden fünf Messstellen in verschiedenen Einzugsgebieten (EZG) der Trennkanalisation mit unterschiedlicher Stadtstruktur ausgewählt (siehe Abbildung 1): Altbau (ALT – Block- und

Blockrandbebauung der Gründerzeit sowie der 20er und 30er Jahre), Neubau (NEU – hohe Bebauung der Nachkriegszeit wie Plattenbauten und Siedlungsbebauung seit 1990), Einfamilienhäuser (EFH – niedrige Bebauung mit Hausgärten), Gewerbe (GEW – Bebauung mit überwiegender Nutzung durch Gewerbe, Industrie, Handel) sowie Straßenablauf stark befahrener Straßen (STR – Straßen mit einer Verkehrsdichte > 7500 Kfz/Tag). An allen fünf Messstellen wurde jeweils ein automatischer Probenehmer (Modell Sigma SD 900 mit 8 Glasflaschen je 1,9 L, Hach-Lange) angesteuert durch ein Durchflussmessgerät (Nivus PCM4) installiert. Je Regenereignis wurde aus den einzelnen Probeflaschen eine volumenproportionale Mischprobe (max. 5 L) mit Hilfe der Durchflussdaten im Labor erstellt und anschließend auf ein umfangreiches Set von 106 Parametern analysiert (siehe Tabelle 1).

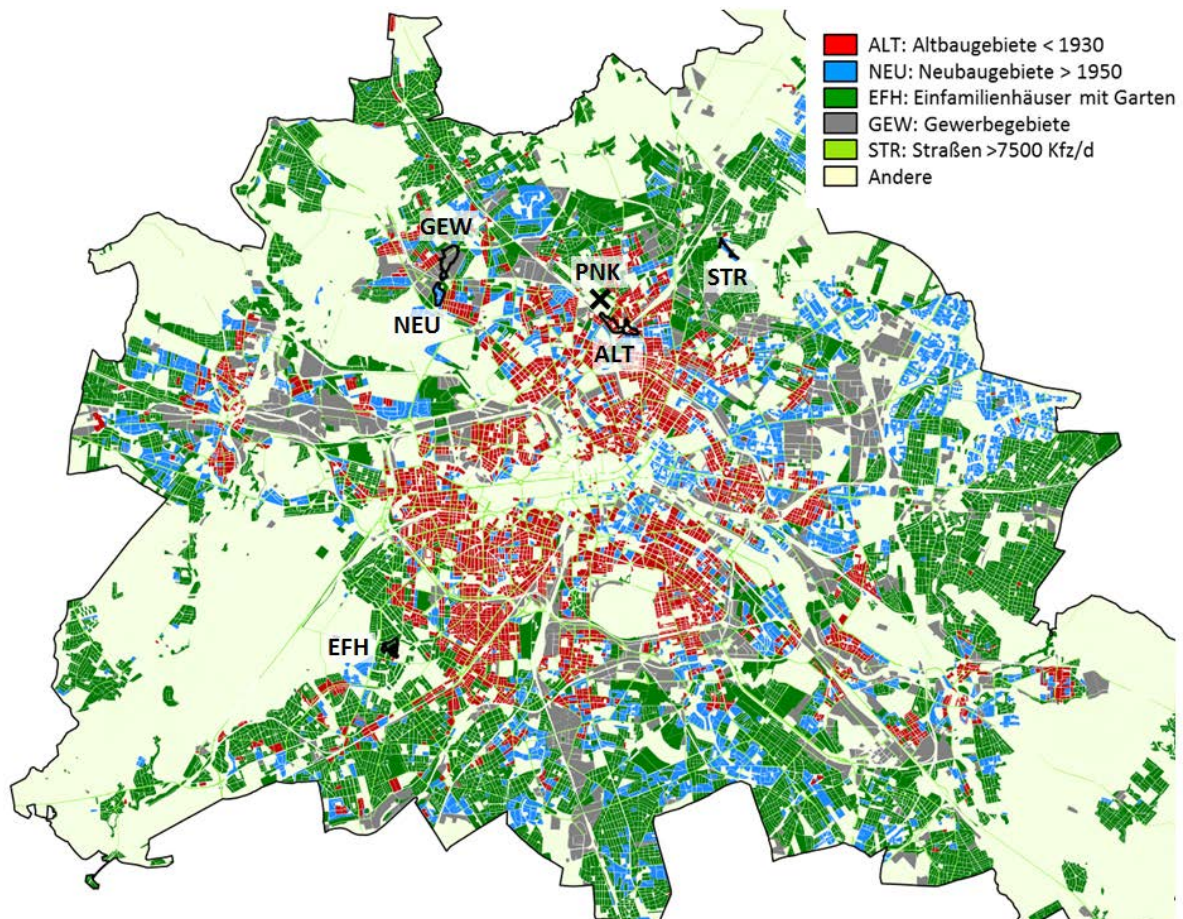


Abbildung 1: Verteilung der 5 Stadtstrukturtypen des Monitoring sowie Lage der Messstellen (Karte abgeleitet aus GIS-Daten von SenStadtUm Berlin). PNK-Gewässermessstelle an der Panke. Aus Wicke et al. (2017).

Tabelle 1: Übersicht über analysierte Parametergruppen und Einzelparameter.

Standardparameter (7)	AFS, AFS _{fein, <63µm} ^{1,2} , BSB ₅ , CSB, Orthophosphat, Gesamt-P, Ammonium ¹
Phthalate (8)	Benzylbutylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Diethylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylhexylphthalat (DEHP), Di-iso-decylphthalat + Di-iso-nonylphthalat
Organophosphate (6)	Tributylphosphate, Tris(2-chloroethyl)phosphat, Tris(2-chloro-propyl)phosphate, Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, Tris(2-butoxyethyl)-phosphat
Biozide / Pestizide (20)	Carbendazim, Cybutryn, Diazinon, Diuron, Tebuconazol, 2,4-D, Isoproturon, 2,6-Dichlorbenzamid, Glyphosat, AMPA, Mecoprop, Terbutryn, Thiaclopid, DEET, Imidaclopid ^{1,2} , Simazin ^{1,3} , Terbutylazin ^{1,3} , Desethylterbutylazin ^{1,3} , Benzisothiazolinon ^{1,3} , Octylisothiazolinon ^{1,3}
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – PAK (16 EPA-PAK)	Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Benzo[a]-anthracen, Benzo[b+k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Dibenz-[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen, Indeno[1,2,3-c,d]pyren
Polybromierte Diphenylether ⁴ (9)	BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, Heptabromdiphenylether, Decabromdiphenylether, Hexabromcyclododecan
Organozinnverb. ⁴ (5)	Monobutylzinn, Dibutylzinn, Tributylzinn, Tetrabutylzinn, Triphenylzinn
Polychlorierte Biphenyle ⁴ (7)	PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180
Industriechemikalien (15)	Benzothiazol, 2-Hydroxybenzothiazol, 2-Methylthiobenzothiazol, Benzotriazol, 4/5-Tolyltriazol, PFOS, PFOA, Nonylphenole, 2-Phenylphenol, 4-tert-Octylphenol, 4-tert-Butylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, MTBE ⁴
Schwermetalle (8)	Zink, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Titan, Vanadium, Blei
Tracersubstanzen (4)	Acesulfam, Formylaminoantipyrin (FAA), Carbamazepin, Koffein
Sonstige Spurenstoffe	Nikotin ^{1,3}

¹im Laufe des Messprogramms ergänzt ²nur Einzelwerte vorhanden ³rückwirkend quantifiziert
bzw. in Rückstellproben gemessen ⁴Analytik nach 3 Monaten auf Grund negativer Befunde eingestellt

Je Messstelle wurden bis zu 23 über das Jahr verteilte Regenereignisse unterschiedlicher Eigenschaften auf Spurenstoffe analysiert. An der Gewässermessstelle (Panke) wurde ein gekühlter Probenehmer (Hydreka) installiert, der durch eine Leitfähigkeitssonde (AquaTroll 100 an ConTroll Pro, InSitu) angesteuert wurde. Weitere Einzelheiten können in Wicke et al. (2017) nachgelesen werden.

3 Gemessene Konzentrationen im Regenwasserabfluss

In Abbildung 2 sind die Konzentrationsbereiche der untersuchten Spurenstoffgruppen (Summe aller Einzelsubstanzen je Parametergruppe) dargestellt. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen der Spurenstoffe zeigen die Schwermetalle mit Summenkonzentrationen (25%-75% Quartil) von etwa 500 bis 1500 $\mu\text{g/L}$, dominiert von Zink ($\bar{\mu}$ 950 $\mu\text{g/L}$). Um den Faktor 100 niedriger in einem Konzentrationsbereich von etwa 5 bis 15 $\mu\text{g/L}$ liegt die Summenkonzentration der Phthalate, die damit mit Abstand die Gruppe der höchsten Konzentrationen der organischen Spurenstoffe bildet (dominiert von DIDP+DINP mit $\bar{\mu}$ 12 $\mu\text{g/L}$). Die Summenkonzentrationen der Organophosphate (Flammenschutzmittel), Pestizide/ Biozide, Industriechemikalien, PAK16 sowie Sonstige (Nikotin) liegen jeweils bei etwa 0,5-2 $\mu\text{g/L}$, Einzelwerte teilweise deutlich darüber (siehe Whisker und Extrempunkte in Abbildung 2).

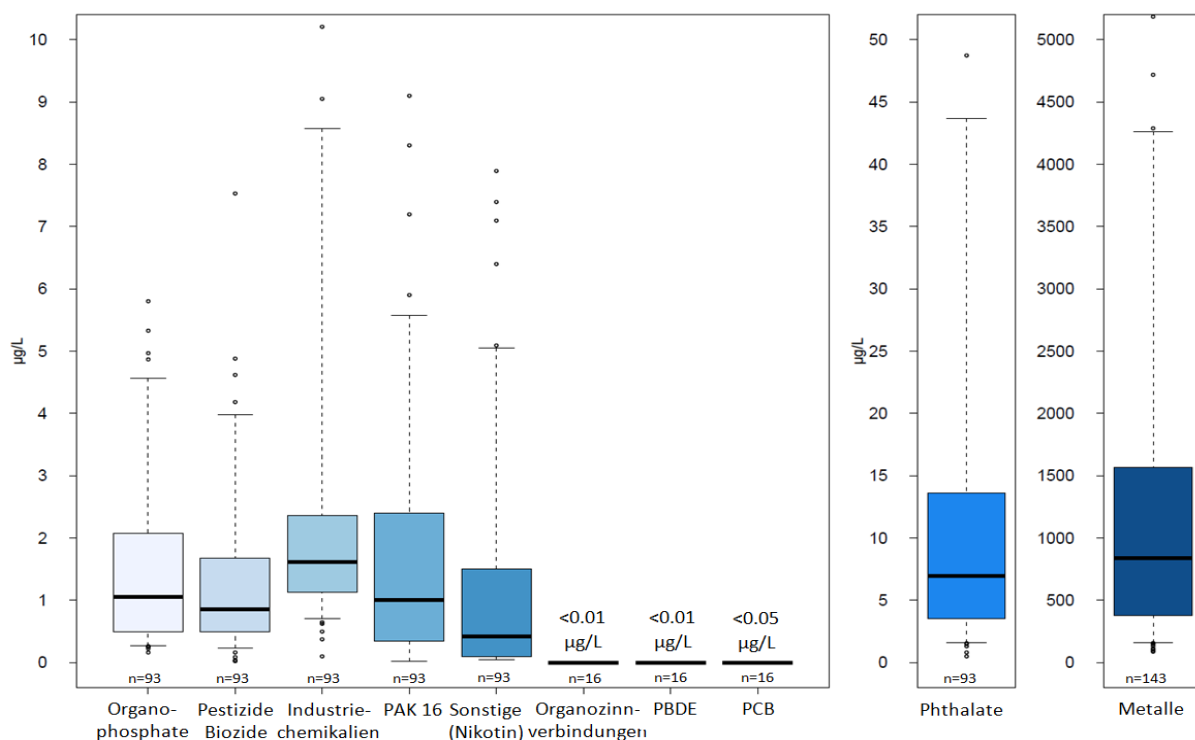


Abbildung 2: Konzentrationen der Summe aller Einzelsubstanzen je untersuchter Spurenstoffgruppe für alle analysierten Proben. Whisker zeigen 5% bzw. 95% Quantil.

Für die Mehrzahl der Stoffe gab es dabei signifikante Unterschiede zwischen den Stadtstrukturen (Abbildung 4). So zeigt beispielsweise das als Fungizid im Fassadenschutz und in Dichtmassen eingesetzte Carbendazim die höchsten Konzentrationen im EZG ALT. Insbesondere bei nachträglicher Gebäudedämmung von Altbauten (im EZG ALT durch Lage im ehemaligen Ostteil von Berlin verstärkt durchgeführt) werden fungizide Zusatzstoffe in Fassadenfarben bzw. Putzstoffen eingesetzt, da Feuchtigkeit durch die kältere Oberfläche der gedämmten Oberfläche schneller an der Außenseite der gedämmten Wand kondensiert und zu einer verstärkten Schimmelbildung führen kann. Für die Summe der 16 EPA-PAK wurden die höchsten Konzentrationen (Median $> 3 \mu\text{g/L}$) im Straßenablauf detektiert. Da der Verkehr über den Eintrag unvollständiger Verbrennungsprodukte eine bedeutende Quelle für PAK darstellt, war dies zu erwarten. Erhöhte Konzentrationen für PAK (Median PAK16: $\sim 1,5 \mu\text{g/L}$) wurden auch in ALT und GEW gefunden, die beide eine vielbefahrene Straße im Einzugsgebiet aufweisen.

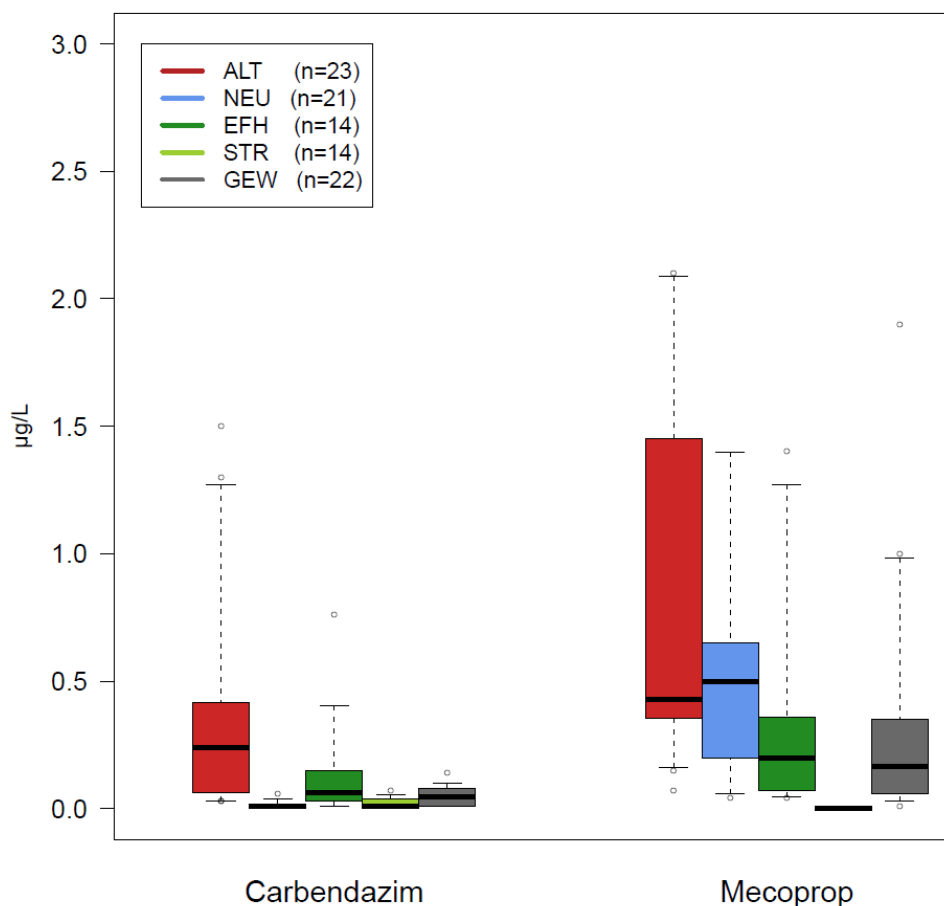


Abbildung 3: Konzentrationen ausgewählter Substanzen nach EZG-Typ (ALT – Altbau, NEU – Neubau, EFH – Einfamilienhäuser, STR – Straßen, GEW – Gewerbe). Whisker zeigen 5%/95% Quantil.

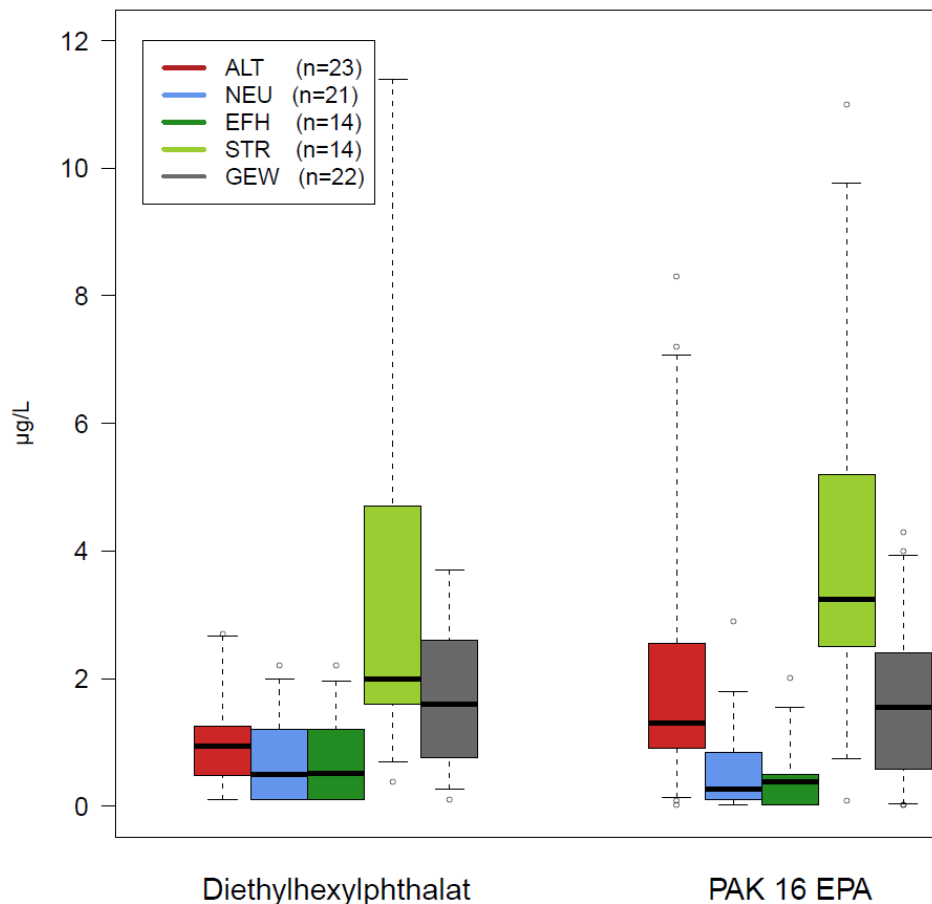


Abbildung 4: Konzentrationen ausgewählter Substanzen nach EZG-Typ (ALT – Altbau, NEU – Neubau, EFH – Einfamilienhäuser, STR – Straßen, GEW – Gewerbe). Whisker zeigen 5%/95% Quantil.

Ein Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN) für Gewässer hat gezeigt, dass für einige Substanzen (z.B. DEHP, Carbendazim, PAK) die UQN im Regenwasserabfluss überschritten wurden (Tabelle 2).

4 Gemessene Konzentrationen im Gewässer

Zur Einschätzung der Peakbelastung der Panke durch Einleitung von Regenabfluss aus Trenngebieten wurden Maximalkonzentrationen durch Beprobung der Regenwasserpeaks im Gewässer ermittelt. Im Vergleich zu Trockenwetterkonzentrationen lagen die Konzentrationen für viele Substanzen bei Regen etwa um den Faktor 10 höher (Abbildung 5). Mittlere sowie maximale Regenwetterkonzentrationen in der Panke sind in Tabelle 2 für die aufgrund ihres Konzentrationsbereiches oder ökotoxikologischen Potentials als relevant eingestuft Stoffe aufgelistet und in Bezug zu Umweltqualitätsnormen gesetzt. Dabei zeigt sich, dass für einige Substanzen (z.B. Carbendazim, Mecoprop, einige PAK) im Regenwetterfall Umweltqualitätsnormen auch im Gewässer

überschritten werden. Es ist bei der Bewertung zu berücksichtigen, dass die Panke verhältnismäßig große Mengen an Regenwasser ableitet und sich der Durchfluss bei Regen oft mehr als verdoppelt.

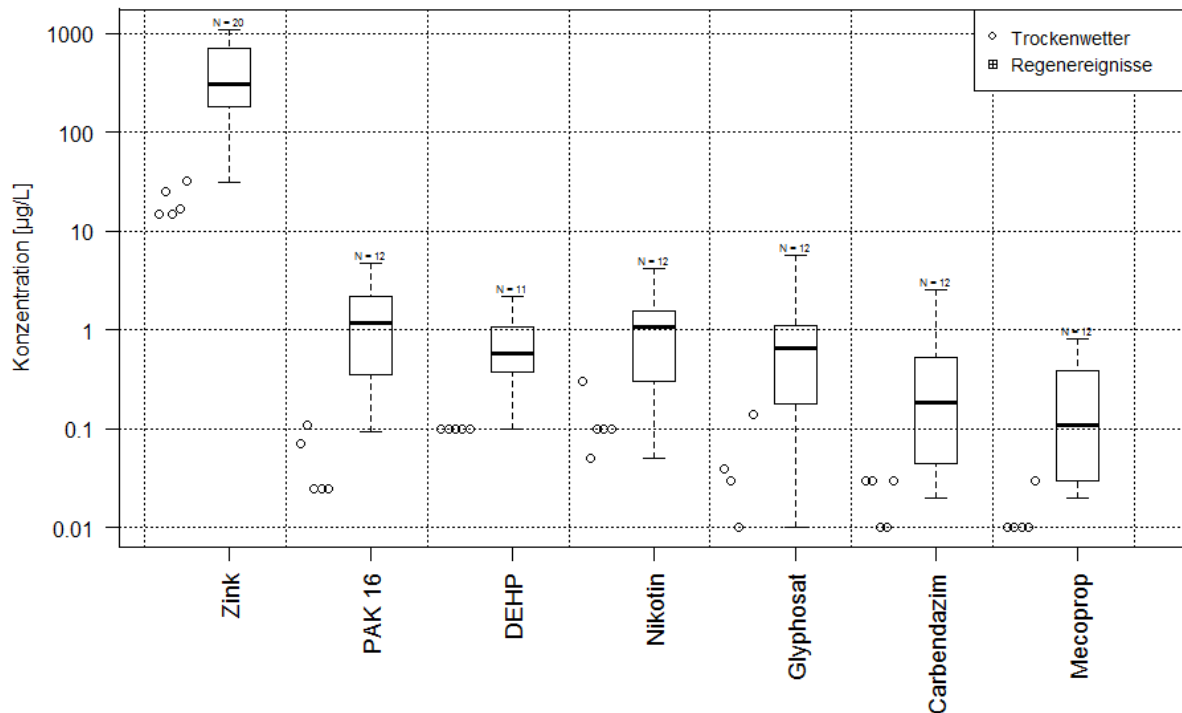


Abbildung 5: Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Regen- und Trockenwetterproben der Panke. Aus Wicke et al. (2017).

5 Frachtabschätzung für Berlin

Die gefundenen Spurenstoffsignaturen je Stadtstrukturtyp bildeten den Ausgangspunkt für die Hochrechnung der Stofffrachten, die insgesamt jährlich über Regenwasserabfluss in die Berliner Gewässer gelangen können. Dafür wurde ein Frachtmodell entwickelt, welches das Trennsystem, Mischsystem (über Kläranlagen) und Mischwasserüberläufe als Pfade für Regenwasserablauf in die Gewässer berücksichtigt. Die Ergebnisse der Frachtberechnung zeigen große Unterschiede nach Stoffgruppen (Tabelle 2). Standardparameter werden in einer Größenordnung von 10^4 t a^{-1} in die Gewässer eingetragen, Metalle folgen mit um 2 Zehnerpotenzen geringeren Frachten und die gesamte Fracht von organischen Spurenstoffen ist mit $1,5 \text{ t a}^{-1}$ noch einmal um 2 Zehnerpotenzen niedriger. Bei den organischen Spurenstoffen trägt das Phthalat DIDP+DINP mit $720 \pm 53 \text{ kg a}^{-1}$ die größten Frachten bei. Frachten $> 30 \text{ kg a}^{-1}$ werden zudem durch das Phthalat DEHP ($98 \pm 37 \text{ kg a}^{-1}$), die Flammschutzmittel TBEP ($83 \pm 104 \text{ kg a}^{-1}$) und TCP ($31 \pm 8 \text{ kg a}^{-1}$), die Genussmittelbestandteile Koffein ($60 \pm 14 \text{ kg a}^{-1}$, wahrscheinlich aus weggeworfenen Kaffeebechern) und Nikotin ($34 \pm 15 \text{ kg a}^{-1}$), das

Biozid Mecoprop ($34 \pm 2 \text{ kg a}^{-1}$) sowie die Stoffgruppen PAK EPA 16 ($95 \pm 31 \text{ kg a}^{-1}$), Benzotriazole ($104 \pm 83 \text{ kg a}^{-1}$) und Benzothiazole ($79 \pm 12 \text{ kg a}^{-1}$) erreicht.

Tabelle 2: Frachten im Regenwasserabfluss, aggregiert nach Stoffgruppe.

Stoffgruppe	Größter Einzelparameter	Gesamtfracht	STABW
		[kg a ⁻¹]	[kg a ⁻¹]
Standardparameter	Abfiltrierbare Stoffe	14.572.433	3.623.068
Metalle	Zink	68.621	28.471
Phthalate	DIDP + DINP	859	66
Industriechemikalien	Benzothiazol	159	22
Organophosphate	Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	128	104
Pestizide/Biozide	Mecoprop	106	21
PAK 16	Fluoranthen	95	12

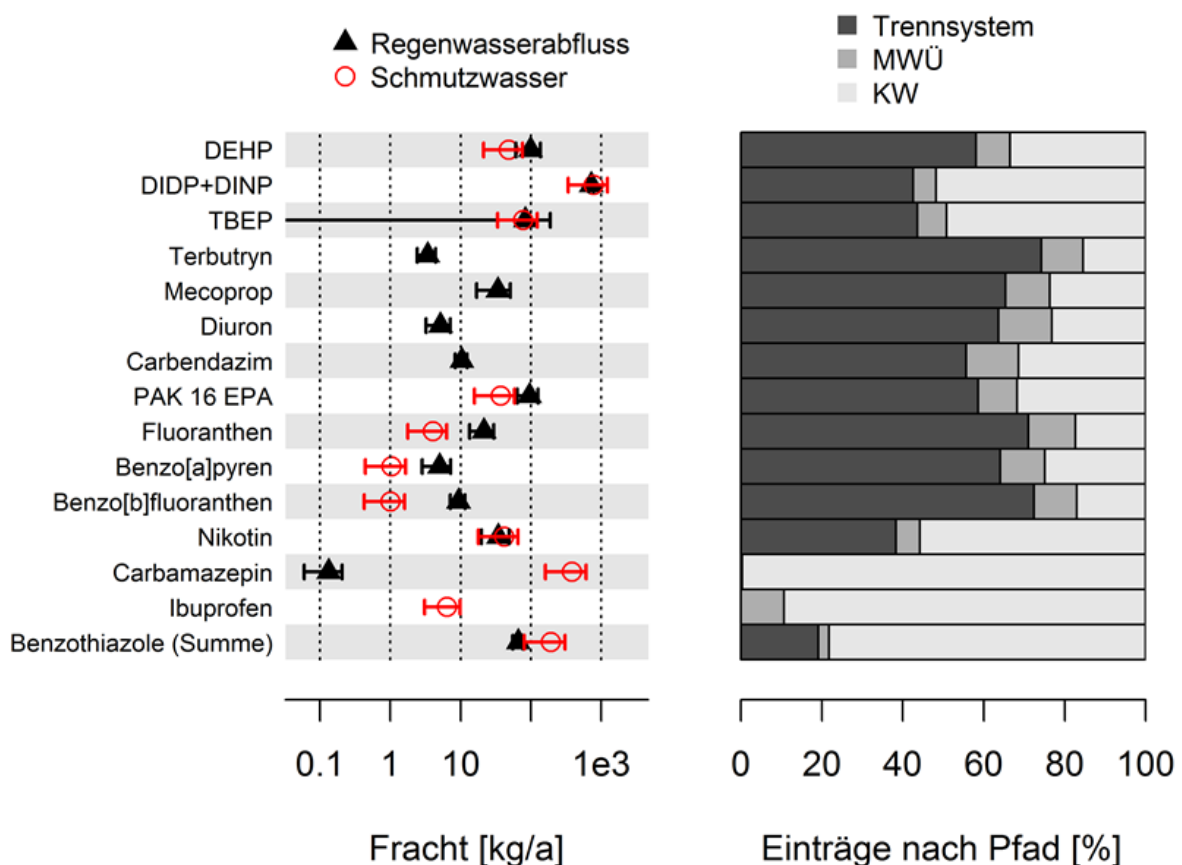


Abbildung 6: Links: Vergleich der Frachten in die Berliner Gewässer aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für ausgewählte organische Spurenstoffe. Rechts: Aufteilung nach Pfaden (MWÜ – Mischwasserüberläufe, KW – Klärwerke), kombiniert für Regenwasserabfluss und Schmutzwasser. Aus Wicke et al. (2017).

Ein Vergleich der Spurenstofffrachten aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für ausgewählte Stoffe zeigt, dass für mehrere Stoffe (Phthalate, TBEP, Nikotin, Benzothiazole) die Frachten aus Regen- und Schmutzwasser innerhalb derselben Größenordnung liegen (Abbildung 6). Für Biozide sowie PAK ist das Trennsystem der dominierende Pfad. Außerdem ist erkennbar, dass maximale Jahresfrachten regenwasserbürtiger organischer Spurenstoffe in der gleichen Größenordnung liegen wie kontinuierlich über Kläranlagen eingetragene abwasserbürtige Spurenstoffe wie Arzneimittelrückstände (z.B. Carbamazepin).

Tabelle 2: Liste der Stoffe, die hinsichtlich ihrer im Regenwassabfluss gemessenen Konzentrationen sowie im Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN) und Toxizitäten als relevant eingestuft werden im Vergleich mit Regenwetterkonzentrationen in der Panke.

	Regenwasserabfluss der Trennkanalisation				Panke		
	Konzentrationen		MW _{EZG} > JD-UQN	Toxizität ¹	Konzentrationen		UQN
	MW [µg/L]	Max > 10µg/L	EU-Richtlinie / OGewV (2016)	MW _{EZG} > PNEC	MW [µg/L]	Max [µg/L]	Max > ZHK- UQN
DEHP	1,7	x	x	x	0,84	2,2	(-) ²
DIDP+DINP	11,7	x		-	5,3	9,2	
TBEP	1,5	x		-	2,3	9,5	
Carbendazim	0,13		x	x	0,43	2,6	x
Mecoprop	0,51		x	-	0,24	0,81	x
Diuron	0,08		x	-	0,05	0,12	-
Terbutryn	0,05		x	x	0,05	0,1	-
Fluoranthen	0,40		x	x	0,35	1,1	x
Benzo[a]pyren	0,09		x	x	0,06	0,19	-
Benzo[b]fluoranthen	0,16		x	x	0,14	0,28	x
Benzo[ghi]perylen	0,06		x	x	0,05	0,15	x
Nikotin	1,3			x	1,2	4,2	x (PNEC)
Zink _{gelöst}	592	x	x	x	91	120	x
Kupfer _{gelöst}	49,5	x	x	x	3,8	5,0	x
Blei _{gelöst}	3,1	x	x	x	0,7	2,0	-
Cadmium _{gelöst}	0,15		x	x	< 0,05	< 0,05	-

¹Tabelle zu Grunde gelegter PNECs siehe Wicke et al. (2015)

²kein ZHK-UQN definiert, JD-UQN (1,3 µg/L) von Einzelwerten überschritten

6 Schlussfolgerungen

Aktuell wird im urbanen Bereich vor allem eine Reduktion der Belastung von Oberflächengewässern mit organischen Spurenstoffen durch weiterführende Behandlungsschritte an Klärwerken diskutiert und angestrebt. Die in dieser Studie erfolgte Gesamtbetrachtung der Spurenstoffeinträge (unter Berücksichtigung der Pfade Regenabfluss der Trennkanalisation, Mischwasserüberläufe sowie Klärwerkseintrag) zeigt jedoch, dass der Regenwasserpfad im Rahmen einer Gesamtstrategie für die relevanten organischen Spurenstoffe mitbetrachtet werden muss. Während im Mischsystem eine vierte Reinigungsstufe auch Belastungen von Regenablauf reduzieren kann, sind im Trennsystem andere Strategien notwendig, um den Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer weiter zu verringern (insbesondere auch Maßnahmen an der Quelle wie z.B. vorhandene Aktivitäten zu Bioziden in Bauprodukten).

7 Danksagung

Diese Studie wurde mit Mitteln des Umweltentlastungsprogramms II des Berliner Senats (kofinanziert vom Europäischen Fond für Regionale Entwicklung) und Veolia Wasser finanziert. Wir danken Simon Holsteijn, Mark Masch, Clara Eichler, Robert Dick und den Kollegen der Berliner Wasserbetriebe, ohne die das Monitoring nicht so erfolgreich gewesen wäre. Desweiteren danken wir Dörthe von Seggern (Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz) sowie Uwe Dünnbier und Bernd Heinzmann (Berliner Wasserbetriebe) für die Mitwirkung.

8 Literatur

- Bollmann, U.E. et al. (2014) Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research*, 56: 66-76.
- Bucheli, T. et al. (1998) Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R,S)-Mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwater and Surface Waters. *Environmental Science and Technology*, 32: 3465-3471.
- Burkhardt, M., et al. (2012) Leaching of biocides from Façades under natural weather conditions. *Environmental Science and Technology*, 46(10): 5497-5503.

- Clara, M., et al. (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78(9): 1078-1084.
- Clara, M., et al. (2014) Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wien. 1-354.
- Gasperi, J., et al. (2014) Micropollutants in urban stormwater: Occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(8): 5267-5281.
- Ramwell, C.T. et al. (2014) Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. *Society of Chemical Industry*, 70: 1823-1830.
- Reemtsma, T., et al. (2006) Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environmental Science & Technology*, 40(17): 5451-5458.
- Regnery, J. und W. Püttmann (2010) Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. *Chemosphere*, 78(8): 958-964.
- Wicke D. et al. (2017) Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. *KA - Abwasser, Abfall*, 5: 394-404.
- Wicke, D., A. Matzinger und P. Rouault (2015) Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins - Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.
- Zgheib, S., et al. (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46(20): 6683-6692.

Korrespondenz an:

Dr. Daniel Wicke

Kompetenzzentrum Wasser Berlin

Cicerostr. 24

10709 Berlin

Tel.: +49 30 43653 833

Mail: daniel.wicke@kompetenz-wasser.de

Hygienische Anforderungen für die Einleitung von Kläranlagenabläufen in Badegewässer

Regina Sommer^{1,5}, Alfred Paul Blaschke^{2,5}, Elisabeth Holzhammer^{1,5},
Sílvia Cervero-Arago^{1,5}, Gerhard Lindner^{1,2,5}, Thomas Haider³,
Andreas Farnleitner^{4,5}

¹ Medizinische Universität Wien, Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie,
Abteilung Wasserhygiene

² TU Wien, Institut für Wasserbau und Ingenieurhydrologie

³ HAI-SO Umweltgutachten und Umweltdokumentation

⁴ Karl Landsteiner Universität für Gesundheitswissenschaften, Krems, Fachbereich
Wasserqualität & Gesundheit, und TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

⁵ ICC Wasser & Gesundheit www.waterandhealth.at

Abstract: Badegäste und Wassersportler können einer Vielzahl von Krankheitserregern ausgesetzt sein, wenn Oberflächenbadegewässer mit Fäkalien, insbesondere mit humanen Fäkalien verunreinigt sind. Abläufe von Kläranlagen enthalten, selbst wenn sie nach dem Stand der Technik mechanisch und biologisch gereinigt sind, hohe Konzentrationen an Mikroorganismen, darunter auch pathogene Bakterien, Viren und Protozoen. Kläranlagenabläufe sind somit als infektiös anzusehen. Die Desinfektion von Wasser stellt ein effizientes Mittel zum Schutz der menschlichen Gesundheit vor Infektionskrankheiten dar. Allgemein anerkannte Anforderungen an Desinfektionsverfahren für Abwasser fehlen jedoch.

Die Fäkalindikatorbakterien (FIB) *Escherichia coli* (*E. coli*) und intestinale Enterokokken (in Folge Enterokokken genannt) werden weltweit standardmäßig zur Bewertung der hygienisch-mikrobiologischen Qualität von Oberflächenbadegewässern eingesetzt. Die Grenz- und Richtwerte für FIB in Oberflächenbadegewässern stellen keine geeignete Grundlage für die Bewertung einer Desinfektionsmaßnahme dar, da FIB gegenüber Umwelteinflüssen und vor allem auch gegenüber Desinfektionsmaßnahmen deutlich empfindlicher sind als Krankheitserreger. Dies gilt vor allem dann, wenn es sich um Viren und Parasiten handelt. In diesem Fall bietet die Bewertung auf Basis der Konzentrationen an FIB keine sichere Gefahrenabschätzung mehr. Zur Validierung der Desinfektionsleistung einer Abwasserdesinfektionsanlage und zur Festlegung der technischen Parameter für deren Betrieb sowie zur Untersuchung desinfizierter Kläranlagenabläufe ist der Einsatz zusätzlicher Fäkalindikator-Organismen (FIO) notwendig.

Key Words: kommunale Abwasserreinigungsanlagen, Desinfektion, Krankheitserreger, Fäkalindikator-Organismen, Oberflächenbadegewässer

1 Einleitung

In Europa hat die Desinfektion von kommunalen Abwässern im Gegensatz zu Nordamerika, wo diese seit etwa 100 Jahren etabliert ist, im Allgemeinen keine Tradition (Blatchley et al., 2007). Der Hauptgrund hierfür liegt sicherlich in der Tatsache, dass für die amerikanische Trinkwasserproduktion überwiegend Oberflächenwässer genutzt werden und mit der Abwasserdesinfektion die Emission von Krankheitserregern effizient reduziert werden kann. Allerdings werden aktuell auch in der Europäischen Union aufgrund des steigenden Wasserbedarfs, vor allem für die Bewässerung in der Landwirtschaft, und den regional limitierten Ressourcen die Abwassernutzung und daraus folgend die Abwasserbehandlung und -desinfektion diskutiert und einer Regelung zugeführt (Europäische Kommission, 2018).

Als unvermeidlich resultierender Teil des Wasserkreislaufs hat Abwasser in vielerlei Hinsicht ein hohes Gefährdungspotentials im Hinblick auf Infektionen des Menschen durch fäkalbürtige Krankheitserreger (Bakterien, Viren und Parasiten). Die Übertragungswege umfassen hierbei das Verschlucken, den Kontakt mit und die Inhalation von Wasser. Verunreinigungen der Wasservorkommen (Grundwasser und Oberflächengewässer) mit menschlichen oder tierischen Fäkalien, die humanpathogene Mikroorganismen enthalten, stellen die höchste Gefährdung dar. In Tabelle 1 sind jene Krankheitserreger angeführt, die bei wasser-assoziierten Infektionsgeschehen am häufigsten involviert sind. Die Auflistung umfasst Beispiele jener Krankheitserreger, die in den Jahren 1971 bis 2000 in den USA zu Ausbrüchen in Zusammenhang mit Oberflächenbadewasser geführt haben (Craun et al., 2005). Die Autoren berichten in dieser Studie von 260 Ausbrüchen, von denen 90 allein im Zeitraum von 1996 bis 2000 beobachtet wurden.

Die Abschätzung des Risikos für Magen-Darmerkrankungen durch die Exposition mit Fäkalindikatoren in Badegewässern ist naturgemäß mit einigen Unsicherheiten behaftet. Neben den methodischen Schwierigkeiten des Studiendesigns sind insbesondere das Verhältnis Krankheitserreger/Fäkalindikator, also der Zusammenhang der Konzentration der Fäkalindikatoren mit der Konzentration bzw. der Art der Krankheitserreger in einem Wasserkörper. Dieses Verhältnis ist variabel und hängt von der jeweiligen Infektionssituation der Fäkalausscheider (Mensch oder Tier) ab. Neben der zeitlichen und räumlichen Verteilung der Vielzahl an bakteriellen, viralen und parasitären Krankheitserregern sind auch die Virulenz der Krankheitserreger, also

deren Infektiosität, und die Immunitätslage des Wirtes (Mensch) von Bedeutung. Diese Problematik zeigte sich bereits in vielen früheren Untersuchungen, bei denen große Unterschiede bei den maximalen zusätzlichen Risiken an Magen-Darm-Erkrankungen durch die Exposition in Binnenbadegewässern von 0,4 bis 27,7 % festgestellt wurden (Prüss, 1998). Neuere Daten von zwei Epidemien mit Magen-Darm-Erkrankungen während Schwimmveranstaltungen in Großbritannien ergaben hohe Infektionsraten von 31 % (PHE, 2013; Hall et al., 2017) und sogar 85 % (Logan, 2013). Bei einem Triathlon in Kopenhagen im Jahr 2010 erkrankten 42 % der Teilnehmer an Gastroenteritis. Ursache war ein schweres Niederschlagsereignis, bei dem es zu Mischwasserentlastungen der Kanalisation kam. Beim Triathlon im Jahr darauf betrug der Prozentsatz an Erkrankten 8%, in dem Fall waren der Veranstaltung keine Regenfälle bzw. Abwassereinträge vorangegangen (Harder-Lauridsen et al., 2013).

Tabelle 1: Bedeutende Krankheitserreger, die über fäkales Abwasser auf den Menschen übertragen werden können (Auszug aus Craun et al., 2005)

Bakterien	Viren	Parasiten (Protozoen)	Parasiten (Helminthen)
<i>Salmonella</i> sp.	Norovirus	<i>Cryptosporidium</i> sp.	<i>Ascaris</i> sp.
<i>Campylobacter</i> sp.	Enteroviren	<i>Giardia lamblia</i>	
<i>Yersinia</i> sp.	Hepatitis A Virus	<i>Entamoeba histolytica</i>	
<i>Shigella</i> sp.	Hepatitis E Virus		
Pathogene <i>Escherichia coli</i>	Rotavirus		

Die unterschiedlichen Wasserressourcen und die vielfältigen Nutzungsarten von Wasser stehen in engem Zusammenhang, sodass diese eigentlich nicht voneinander getrennt betrachtet werden können. Die Übertragungswege von fäkal ausgeschiedenen Krankheitserregern über Wasser auf den Menschen können direkt oder indirekt erfolgen, wie z.B.:

- Einleitung von Abwasser in Oberflächengewässer, das zur Trinkwassergewinnung oder für Freizeitaktivitäten (Badegewässer) genutzt wird
- Verregung oder Versickerung von Abwasser, daraus resultierend eine Verunreinigung des Grundwassers (Trinkwassers)
- Bewässerung von landwirtschaftlichen Flächen (Gemüse, Früchte) oder von Grünflächen (Spielplätze, Golfplätze) mit Abwasserbelastetem Oberflächenwasser
- Tränken von Nutztieren mit abwasserbelastetem Oberflächenwasser
- Direkte und indirekte Aufbereitung von Abwasser zu Trinkwasser.

Betrachtet man unter diesem Aspekt die Oberflächenbadegewässer so sind Badegäste und Wassersportler einer Vielzahl von Krankheitserregern ausgesetzt, wenn Oberflächenbadegewässer mit Fäkalien, insbesondere mit humanen Fäkalien verunreinigt sind. Abläufe von Kläranlagen enthalten, selbst wenn sie nach dem Stand der Technik mechanisch und biologisch gereinigt sind, hohe Konzentrationen an Mikroorganismen, darunter auch pathogene Bakterien, Viren und Protozoen. Kläranlagenabläufe sind somit als infektiös anzusehen und können erst nach einer Desinfektion einer Verwendung zugeführt werden. Allgemein anerkannte Anforderungen an Desinfektionsverfahren für Abwasser fehlen jedoch.

2 Desinfektionsverfahren und Vorgaben

Die Desinfektion zählt zu den effektivsten Maßnahmen zum Schutz vor Infektionen durch Krankheitserreger, wie sie z.B. durch Abwasser oder eines mit Abwasser belasteten Oberflächengewässers oder Grundwassers hervorgerufen werden können. Konventionelle Abwasserreinigungsanlagen sind für eine Reduktion von Nährstoffen (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor) konzipiert, um die als Vorfluter dienenden (Fließ)Gewässer in ökologischer Hinsicht zu schützen (Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (BGBl. Nr. 210/1996)). Bei diesem Prozess werden zwar die Konzentrationen an Mikroorganismen, auch jene an Krankheitserregern zu einem gewissen Grad reduziert, jedoch nicht in einem ausreichenden Ausmaß, um bei Kontakt mit dem gereinigten Abwasser oder dessen Nutzung einen Infektionsschutz gewährleisten zu können.

Der Begriff „Desinfektion“ ist definiert als die Reduktion der Konzentrationen an Krankheitserregern (Bakterien, Viren und Parasiten) durch irreversible Inaktivierung (= unschädlich machen) auf eine Restkonzentration, bei der ein Infektionsrisiko vernachlässigbar klein ist. Es handelt sich also nicht um eine Sterilisation, bei der theoretisch alle Mikroorganismen abgetötet werden.

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (RL 2000/60/EG) und die österreichischen Abwasseremissionsverordnungen geben keine hygienisch-mikrobiologischen Anforderungen vor und somit auch keine Vorgaben für eine Abwasserdesinfektion. In der Europäischen Norm für die Desinfektion der Abläufe von Abwasserkläranlagen EN 12255-14:2004 (Kläranlagen Teil 14: Desinfektion) sind keine konkreten Anforderungen an die Desinfektionsleistung festgelegt. Die wesentlichen Bestimmungen darin lauten wie folgt:

- Das Desinfektionsverfahren muss Krankheitserreger bis zu einem Grad reduzieren, bei dem das Risiko, dass das desinfizierte Abwasser eine Infektionsquelle darstellt, minimiert ist.
- Desinfektionsverfahren muss nicht alle Mikroorganismen inaktivieren, und auch nicht alle Krankheitserreger.
- Der Grad der Desinfektion muss von den nationalen oder lokalen Behörden festgesetzt werden.

Somit ist es erforderlich, die Desinfektionsleistung für den Einsatz einer Desinfektionsmaßnahme für eine Abwasserreinigungsanlage individuell festzulegen. Allgemein sind für die Einleitung von Abwasser in Gewässer bzw. in die Kanalisation in Österreich keine Grenz- oder Leitwerte für mikrobiologische Parameter wie Bakterien, Viren oder Protozoen festgesetzt. Es gelten lediglich für Erzeuger von Abwasser mit besonderem Gefährdungspotential, wie pharmazeutische Betriebe oder Laboratorien, branchenspezifische Anforderungen.

Für die Wasserdesinfektion stehen chemische Verfahren (Chlor und Ozon) und das physikalische Verfahren der UV-Bestrahlung zur Verfügung. Die thermische Desinfektion wird für Abwässer aus Laboratorien eingesetzt. Weitere Verfahren für die Desinfektion von Abwasser oder Mischwässerentlastungen basieren auf der Verwendung von Peressigsäure oder Ameisensäure (Gehr et al., 2003; Tondera et al., 2016).

Im Folgenden werden die am häufigsten eingesetzten Methoden Chlorung, Ozonung und UV-Bestrahlung beschrieben.

2.1 Chlorung

Weltweit gesehen ist Chlor das am häufigsten eingesetzte chemische Desinfektionsmittel für Wasser und Abwasser. Es besitzt eine hohe Wirksamkeit gegenüber Bakterien, wie den bakteriellen Krankheitserregern Salmonellen oder *Campylobacter*. Hingegen werden Viren und Zysten bzw. Oozysten von Protozoen (*Giardia lamblia* und *Cryptosporidium*) sowie Bakteriensporen nur unzureichend inaktiviert (Blatchley et al, 2007). Das im Abwasser verbleibende freie Chlor muss vor der Einleitung in ein Gewässer weitgehend entfernt werden. Ein weiterer schwerwiegender Nachteil der Chlorung von Abwasser ist die Bildung toxischer Nebenprodukte, insbesondere von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die krebserregende Wirkung haben.

2.2 Ozonung

In den letzten Jahren wird die Ozonung verstärkt für die weitergehende Abwasserreinigung eingesetzt, wobei man gleichzeitig dessen mikrobizide Wirksamkeit ausnützen kann (Schaar und Kreuzinger, 2017; Zimmermann et al. 2011). Ozon ist wirksam gegenüber Bakterien und Viren, vermag Dauerformen von Protozoen (*Giardia lamblia* und *Cryptosporidium*) und Bakteriensporen aber nur in einem eingeschränkten Ausmaß zu inaktivieren. Schaar et al. (2013) haben bei einem spezifischen Ozonverbrauch von 0,6 und 0,9 g O₃/g gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) eine Reduktion der Konzentrationen an *E. coli* und Enterokokken um 2 log und an zudosiertem Testvirus (Bakteriophage MS2) um 4-5 log beobachtet. Bakteriensporen wurden hingegen unter diesen Testbedingungen nicht signifikant inaktiviert. Zimmermann et al. (2011) wiesen eine bakterizide Wirkung von 0,5-2,5 log für das Fäkalindikatorbakterium *E. coli* nach. Hinsichtlich toxischer Nebenprodukte ist bei Anwesenheit von Bromid die Bildung von toxischem Bromat zu beachten.

2.3 UV-Bestrahlung

Die UV-Bestrahlung mit Niederdrucklampen (Wellenlänge 254 nm) oder Mitteldrucklampen (Wellenlängen 240-280 nm) hat in den letzten beiden Jahrzehnten immens an Bedeutung zugenommen. Hierfür ist die hohe Wirksamkeit bei der Inaktivierung von (Oo)Zysten von *Giardia lamblia* und *Cryptosporidium*, die sehr widerstandsfähig gegenüber chemischen Desinfektionsmitteln sind, verantwortlich. Ein weiterer großer Vorteil des physikalischen Verfahrens der UV-Bestrahlung ist, dass kein Einsatz von Chemikalien erfolgt und dass keine toxischen Nebenprodukte im Abwasser gebildet werden.

Die Wirksamkeit der UV-Strahlung hängt von der Empfindlichkeit der zu inaktivierenden Mikroorganismen und der Fluenz ab. Letztere ist einerseits durch die technischen Eigenschaften der UV-Anlage und andererseits durch die Zusammensetzung des zu bestrahlenden Abwassers bestimmt. Die auf die Mikroorganismen wirkende Bestrahlung wird durch UV-absorbierende Substanzen im Wasser und durch im Abwasser suspendierte Partikel vermindert. Bei den Partikeln kann es sich einerseits um suspendierte Stoffe oder um Aggregate mit darin eingeschlossenen Mikroorganismen handeln. Die Überwachung dieser Einflüsse erfolgt im laufenden Betrieb durch die Messung der UV-Transmission bei einer Wellenlänge von 254 nm, die eine Kombination der Einflüsse von Trübung und Absorption darstellt. Bei der physikalisch-

chemischen Untersuchung des zu bestrahlenden Wassers werden zur Beurteilung die Parameter Trübung (alternativ abfiltrierbare Stoffe) und die UV-Transmission bzw. die UV-Absorption bei 254 nm herangezogen. Im zu bestrahlenden Abwasser sind auch Substanzen enthalten, die eine Belagsbildung der Strahlerhüllrohre oder des Messfensters des Anlagenradiometers bewirken und auf diese Weise die Bestrahlungsstärke reduzieren (z. B. Huminsäuren, Eisen-, Mangan- oder Aluminiumverbindungen). Daher müssen die Quarzhüllrohre, in denen sich die UV-Strahler befinden, und die Messfenster regelmäßig mechanisch von Belägen gereinigt werden. UV-Desinfektionsanlagen für Abwasser sind daher meist mit automatischen Reinigungsvorrichtungen ausgestattet.

Der Überwachung der Bestrahlungsstärke mit einem Anlagenradiometer und der regelmäßigen Reinigung der Strahlerhüllrohre kommt eine große Bedeutung beim Betrieb von UV-Anlagen zu. Für einen zuverlässigen Betrieb einer UV-Desinfektionsanlage sind folgende Parameter zu überwachen:

- der Durchfluss des Wassers
- die UV-Transmission (254 nm) des Wassers
- Bestrahlungsstärke (W/m^2)
- Trübung des Wassers (NTU)

Bei der Abwasserdesinfektion mittels UV-Bestrahlung ist darüber hinaus zu beachten, dass viele Bakterien über einen enzymatischen Mechanismus verfügen, mit dessen Hilfe UV-Schädigungen repariert werden können, sodass der angestrebte Desinfektionseffekt zunichte gemacht wird. Dieser Mechanismus, Photoreaktivierung genannt, wird ausgelöst, wenn Bakterien nach deren UV-Bestrahlung dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Erzeugt eine UV-Anlage eine ausreichend hohe UV-Fluenz, kann dieser Mechanismus unterbunden werden und die Bakterien werden nachhaltig inaktiviert (Sommer et al., 2000; 2012; Hallmich and Gehr, 2010).

Die Anforderungen an UV-Anlagen für Abwasser müssen daher auch die Photoreaktivierung berücksichtigen. Dies wurde z.B. in der Vorschreibung für die Abwasserreinigungsanlage in Montreal, Quebec, Kanada, durch die Festlegung eines strengeren Grenzwertes für fäkalcoliforme Bakterien umgesetzt (Gehr et al., 2003). Die Photoreaktivierung wird auch in der Arbeit von Antonelli et al. (2008) behandelt. Die Autoren kommen zum Schluss, dass eine Mindest UV-Fluenz von $400 \text{ J}/\text{m}^2$ erforderlich ist, um die Photoreaktivierung von Bakterien zu unterbinden. Dies deckt sich mit eigenen Untersuchungen für pathogene *E. coli*-Stämme in Trinkwasser, die bei einer Fluenz von $400 \text{ J}/\text{m}^2$ keine Photoreaktivierung mehr zeigen (Sommer et al., 2000). In Untersuchungen mit

Abwasser war jedoch einen Fluenz von 400 bis 600 J/m² notwendig, um die Photoreaktivierung auszuschließen (Beltran und Jimenez, 2008; Sommer et al., 2012).

3 Mikrobiologisch-hygienische Anforderungen an Oberflächenbadegewässer

Zur hygienisch-mikrobiologischen Bewertung und Überwachung der Badegewässerqualität sind international unterschiedliche Konzepte etabliert:

(1) Zum einen wird eine Klassifizierung der Fäkalbelastung auf Basis eines Datensatzes der Konzentrationen der beiden Fäkalindikatorbakterien *E. coli* und Enterokokken und einer statistischen Berechnung (Perzentil-Werte) vorgenommen. Dieses Konzept wird z.B. durch die WHO (2003), in der EU-Badegewässerrichtlinie (2006) und in der darauf aufbauenden Österreichischen Badegewässerverordnung (2009) angewendet. Da es für die Verantwortlichen von EU-Badestellen schwierig ist, auf Basis der Einzelergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen während der Badesaison die jeweilige Einstufung abzuschätzen, wurde ein einfach zu bedienendes Auswerteprogramm entwickelt (Blaschke et al., 2018), das vom ICC Water & Health als Tool allen Interessenten kostenfrei zur Verfügung gestellt wird (www.waterandhealth.at).

(2) Zum zweiten werden auf Basis von Daten aus epidemiologischen Studien Schwellenwerte für Magen-Darm-Erkrankungen und Aktionswerte zum Infektionsschutz der Badenden definiert (z.B. US-EPA, 2012; No Observed Adverse Effect Levels, NOAEL, Wiedenmann, 2007). Diese Bewertung ist mit aufwändigen Untersuchungen verbunden.

(3) Da die aufwändige epidemiologische Vorgangsweise auf praktische Grenzen stößt, hat sich in den letzten Jahren international eine dritte Methode etabliert, die quantitative mikrobielle Risikoabschätzung (QMRA). Diese Methode beruht auf der statistisch-mathematischen Betrachtung ausgewählter Krankheitserreger, deren Dosis-Wirkungsbeziehung bekannt sein muss, sodass daraus die jeweils im Wasser tolerierbare Konzentration abgeleitet werden kann (Stalder et al., 2011). Diese Methode wurde beispielsweise angewandt, um die hygienisch-mikrobiologische Auswirkung von Versickerung und Verrieselung der Abläufe von Kleinkläranlagen abzuschätzen (Farnleitner et al., 2006) und erfolgreich für Fluss- und Ausysteme eingesetzt (Derx et al., 2016; Timm et al., 2016).

Unter den vielfältigen möglichen Infektionen durch Krankheitserreger in Badegewässern sind die Expositions-Wirkungsbeziehungen von

Fäkalindikatororganismen (in erster Linie von Enterokokken) zu Magen-Darm-Erkrankungen in epidemiologischen Studien wissenschaftlich am besten dokumentiert. Magen-Darm-Infektionen treten am häufigsten auf und können für eine gesundheitliche Risikoabschätzung (Bewertung) und zur Entwicklung von Qualitätskriterien für Badegewässer herangezogen werden. Insbesondere bei der Badeexposition in Binnengewässern konnte eine signifikante, quantitative Konzentration-Wirkungsbeziehung zwischen der Konzentration an Fäkalindikatoren und Magen-Darm Erkrankungen dargestellt werden (US-EPA 2012; Wiedenmann et al., 2004; 2006; 2007; WHO 2003; 2009).

In Tabelle 2 sind die Konzentrationen an *E. coli* und Enterokokken gegenübergestellt, wie sie in internationalen Regulativen und in epidemiologischen Studien für die mikrobiologisch-hygienische Bewertung von Oberflächenbadegewässern herangezogen werden. Die Zunahme des relativen Risikos für eine Erkrankung mit Gastroenteritis (GI) ist den Schwellenwerten der Konzentrationen von Enterokokken bzw. *E. coli* zugeordnet.

Unabhängig von der Art der Bewertung der Wasserqualität ist es eine grundlegende Tatsache, dass der Schutz der Gesundheit der Nutzer von Badegewässern nur erreicht werden kann, wenn ein effizientes Qualitätsmanagement erfolgt. Dieses muss auf der Erhebung von Verschmutzungseinträgen in das jeweilige Badegewässer (Zustandserhebung, „sanitäre Inspektion“), deren hygienischer Bewertung und darauf aufbauend zu Maßnahmen zur weitgehenden Reduktion dieser Einträge führen. Um diesbezüglich die richtigen Maßnahmen treffen zu können, ist es notwendig die Quellen der Fäkaleinträge (Mensch, Tier, Tierart) zu kennen. Die Entwicklung der hierfür notwendigen, innovativen Methodik zur fäkalen Herkunftsbestimmung beruht auf genetischen Fäkalmarkern und hat in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt (Reischer et al., 2006) und wurde bereits für ein Oberflächenbadegewässer erfolgreich eingesetzt (Blaschke et al., 2018).

Die z.B. in der EU-Richtlinie zur Qualität von Badegewässern für die Klassifizierung der fäkalen Belastung von Oberflächenbadegewässern festgelegten Perzentil-Werte eignen sich nicht zur Dimensionierung von Desinfektionsverfahren für Abwasser. Dies gilt auch für die zur Bewertung von Einzelproben definierten Konzentrationen. Die EU-Richtlinie sieht vor, dass jeder Mitgliedstaat individuell Eingriffswerte festlegen kann. Wie Tabelle 3 entnommen werden kann, unterscheiden sich diese drastisch.

Tabelle 2: Konzentrationen an Enterokokken und *E. coli* zur Bewertung der hygienisch-mikrobiologischen Qualität von Oberflächenbadegewässern (Süßwasser) in internationalen regulativen und epidemiologischen Studien P (Perzentil); GI (Risiko für Gastroenteritis), BAV (Beach Action Value, Aktionswert), NOAEL (no observed adverse effect level)

Parameter Methode	Konzentration pro 100 ml	Bewertung	Regulativ bzw. epidemiologische Studien
Intestinale Enterokokken			
ISO 7899-1 ISO 7899-2	200 (95-P) 400 (95-P) 330 (90-P)	ausgezeichnet gut ausreichend	EU-Richtlinie 2006/7/EG und BGewV (2009)
ISO 7899-1	100 400	Richtwert Grenzwert	BGewV (2009)
keine Angabe	≤ 40 (95-P) 41-200 (95-P) 201-500 (95-P) > 500 (95-P)	sehr gut (<1% GI) gut (1-5% GI) ausreichend (5-10% GI) nicht ausreichend (>10% GI)	WHO-Richtlinie (2003, 2009)
US EPA 1600	30 (geom. Mittelwert) 60 (Einzelprobe, Aktionswert-BAV)	3,2 % GI	US EPA (2012)
ISO 7899-1	25 (geom. Mittelwert; NOAEL) 250 (Einzelprobe, Aktionswert/Infektionsschutz)	1,9 -3,6% GI 8-9% GI	Wiedenmann et al (2007)
E. coli			
ISO 9308-3 ISO 9308-1	500 (95-P) 1000 (95-P) 900 (90-P)	ausgezeichnet gut ausreichend	EU-Richtlinie 2006/7/EG
ISO 9308-3	100 1000	Richtwert Grenzwert	BGewV (2009)
-	E. coli ist nicht als Parameter vorgesehen	-	WHO-Richtlinie (2003, 2009)
US EPA 1603	100 (geom. Mittelwert) 190 (Einzelprobe, Aktionswert-BAV)	3,2 % GI	US EPA (2012)
ISO 9308-3	100 (geom. Mittelwert; NOAEL) 1000 (Einzelprobe Aktionswert/Infektionsschutz)	1,9 -3,6% GI 8-9% GI	Wiedenmann et al (2007)

Das Ziel der Desinfektion ist nicht die Eliminierung der Fäkalindikatorbakterien sondern die ausreichende Reduktion der Konzentrationen an Krankheitserregern (Bakterien, Viren und Parasiten). Speziell bei desinfizierten Wässern kann die Bewertung auf alleiniger Basis der Fäkalindikatorbakterien zu Missinterpretationen und zu einer folgenschweren Unterschätzung des Infektionsrisikos führen (WHO, 2003, 2009). Der Grund liegt in der deutlich höheren Empfindlichkeit dieser Indikatorbakterien gegenüber Umwelteinflüssen und vor allem auch gegenüber Desinfektionsmaßnahmen im Vergleich zu jener von Krankheitserregern. Dies gilt speziell, wenn es sich um Viren und Parasiten handelt. So kann es vorkommen, dass ein Wasser zwar den in den Regelwerken, z.B. für Trinkwasser oder Badewasser, festgelegten bakteriologischen Anforderungen entspricht, dennoch aber Krankheitserreger in gesundheitsschädlichen Konzentrationen enthält und eine Infektionsquelle darstellt.

Tabelle 3: Internationale Vorgaben zur Bewertung von Einzelproben von Oberflächenbadegewässern

Bezeichnung	Enterokokken/100 ml	<i>E. coli</i> /100 ml	Referenz
NOAEL ¹⁾	25	100	Wiedenmann et al., 2007
Aktionswert für Infektionsschutzmaßnahmen	250	1.000	Wiedenmann et al., 2007
BAV ²⁾	60	190	US EPA, 2012
Richtwert Grenzwert ³⁾	100 400	100 1.000	Beurteilung von Einzelwerten; Badegewässerverordnung, BGBl. II Nr. 349/2009 (Österreich)
Richtwerte Grenzwerte ³⁾	100 / 300 300 / 700	100 / 1.000 300 / 3.000	Beurteilung von Einzelwerten; EU Richtlinie Badegewässer 2006/7/EC (EU Mitgliedstaaten) niedrigste / höchste Werte

¹⁾ No Observed Adverse Effect Level für Magen-Darm-Erkrankungen (NOAEL)

²⁾ Beach Action Value, Vorsorgewert für amtliche Kundmachung (BAV)

³⁾ Grenzwert, Verlautbarung von Badeverbot bei kurzzeitigen Verschmutzungen

Allgemein ist festzuhalten, dass das Baden in natürlichen Gewässern aufgrund der zahlreichen und nicht uneingeschränkt beherrschbaren Einflüsse immer mit einem gewissen Risiko für eine Erkrankung, am häufigsten einer Magen-Darm-Erkrankung, behaftet ist. Um negative gesundheitliche Auswirkungen möglichst gering zu halten, ist neben umfassenden Managementmaßnahmen vor allem eine zweckmäßige Information der Badegäste die Basis der Prävention von Infektionen. Aus diesem Grund ist es in der EU Badegewässer-Richtlinie festgelegt, dass dem Nutzer einer Badestelle ausreichende Information zur Verfügung gestellt wird, die es ihm erlaubt eine fundierte Entscheidung („informed choice“) treffen zu können. Hierfür ist in der BGewV vorgesehen, dass an einer leicht zugänglichen Stelle in nächster Nähe der Badestelle ein Aushang mit den wichtigsten Qualitätskriterien angebracht wird. Weiters wird in Österreich der Informationsfluss durch eine frei im Internet zugängliche Badegewässerdatenbank unterstützt, die von der Agentur für Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz (AGES) erstellt und durch das Bundesministerium für Arbeit, Soziales, Gesundheit und Konsumentenschutz (BMASGK) veröffentlicht wird ([Badegewässerdatenbank BMASGK](#)). Die der aktuellen Badegewässerqualität wird auch grafisch dargestellt, hierfür sind in der BGewV Piktogramme festgelegt.

4 Fallstudie Einsatz von UV-Bestrahlung für einen Kläranlagenablauf

Wir untersuchten und optimierten die mikrobizide Leistungsfähigkeit einer UV-Anlage einer kommunalen Abwassereinigungsanlage (ARA), deren Ablauf in ein Oberflächenbadegewässer eingeleitet wird (Blaschke et al., 2018). Zu den Standardparametern Enterokokken und *E. coli* wurden somatische Coliphagen als viraler Indikator und Sporen von *Clostridium perfringens* als Surrogat für Dauerformen von Protozoen (Zysten von *Giardia lamblia* und Oozysten von *Cryptosporidium parvum*) in die Untersuchung miteinbezogen. Da viele Bakterien das Enzym Photolyase besitzen, das UV-induzierte DNA-Schäden rückgängig macht und so die Infektiosität der Bakterien wieder herstellt, wurde auch die Photoreaktivierung untersucht. Hierfür haben wir ein standardisiertes Protokoll zur Photoreaktivierung entwickelt. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wurden die Betriebsbedingungen des UV-Systems und die physikalischen und chemischen Parameter des Kläranlagenablaufs für einen sicheren Desinfektionsbetrieb festgelegt.

Das Validierungskonzept umfasste folgende Schritte:

- Untersuchung der UV-Empfindlichkeit der vier Fäkalindikator-Organismen Enterokokken, *E. coli*, somatische Coliphagen und Sporen von *Clostridium perfringens* unter kontrollierten Bestrahlungsbedingungen in der Laborbestrahlungsapparatur zur Bestimmung der Reduktionsäquivalenten UV-Fluenz (Austrian Standards International, 2001)
- Durchführung eines Langzeit-Monitorings
 - der Konzentrationen der vier Fäkalindikator-Organismen vor und nach der UV-Anlage in der Kläranlage
 - der Betriebsparameter Bestrahlungsstärke (W/m^2) und Durchfluss des Wassers
 - der UV-Transmission (254 nm) und der Trübung des Wassers (NTU)

Der Multi-Parameter-Ansatz ermöglichte es uns, aussagekräftige mikrobizide Leistungsziele und geeignete Betriebsparameter für die Auslegung, Überwachung und Bewertung von UV-Systemen für Kläranlagenabläufe zu definieren.

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse des dreijährigen Untersuchungszeitraums zur Betriebsoptimierung der UV-Anlage anhand der geometrischen Mittelwerte der Konzentrationen der Testorganismen dargestellt. Die Zielwerte der Konzentrationen nach UV-Bestrahlung orientierten sich an den epidemiologisch begründeten Konzentrationen (Wiedenmann, 2007). Als besonders aussagekräftiger Parameter erwiesen sich die Sporen von *C. perfringens*. Unter den erarbeiteten Betriebsbedingungen trat keine Photoreaktivierung von *E. coli* und Enterokokken auf. Die Reduktionsäquivalente Fluenz lag im Bereich von 400-600 J/m^2 . Die Betriebsüberwachung erfolgt über die im Rahmen der Studie ermittelten Mindestbestrahlungsstärken und dem maximalen Durchfluss. Als Parameter für die Qualität des Wassers des Ablaufs der Kläranlage wurden für die Trübung 2 NTU (maximal 5 NTU) und für die UV-Transmission (254 nm; 10 mm) 75 % (mindestens 60 %) eruiert. Als Zielwerte für eine erfolgreiche Desinfektion wurden die Konzentrationen an *E. coli*, Enterokokken und somatische Coliphagen mit jeweils ≤ 20 KBE bzw. PFU/100 ml und Sporen von *C. perfringens* mit ≤ 50 KBE/100 ml festgelegt.

Abbildung 2 zeigt die Frachten der Fäkalindikator-Organismen (Anzahl pro Stunde) im Zulauf und im Ablauf der ARA sowie im Ablauf nach UV-Bestrahlung.

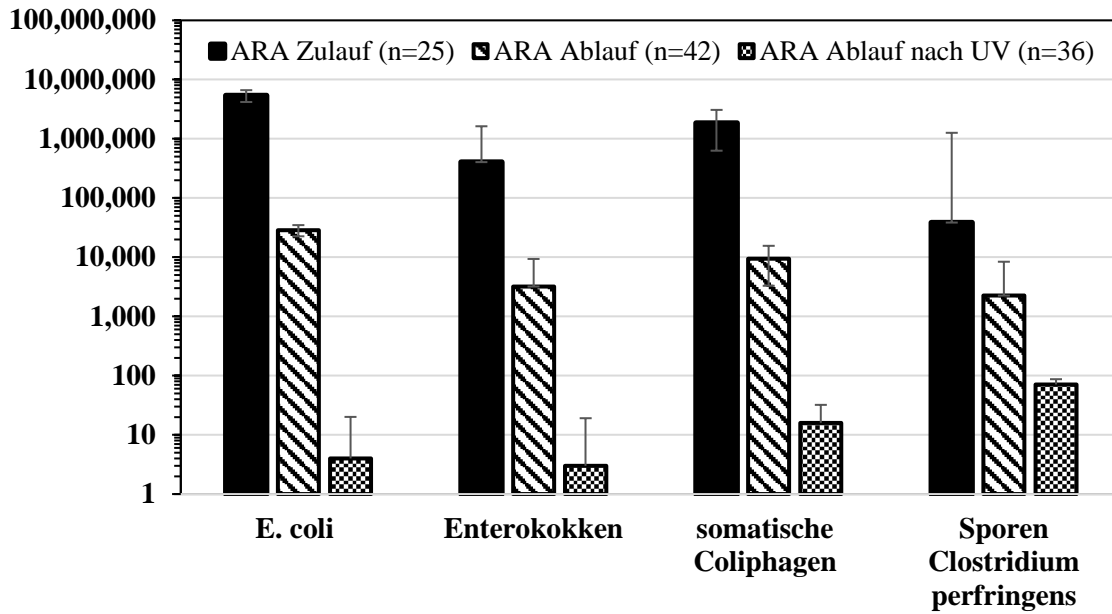


Abbildung 1: Konzentrationen (geometrische Mittelwerte) an *E. coli*, Enterokokken, somatischen Coliphagen und Sporen von *Clostridium perfringens* in den Proben des Zulaufs und des Ablaufs der Kläranlage und des Ablaufs Kläranlage nach UV-Bestrahlung (Blaschke et al., 2018)

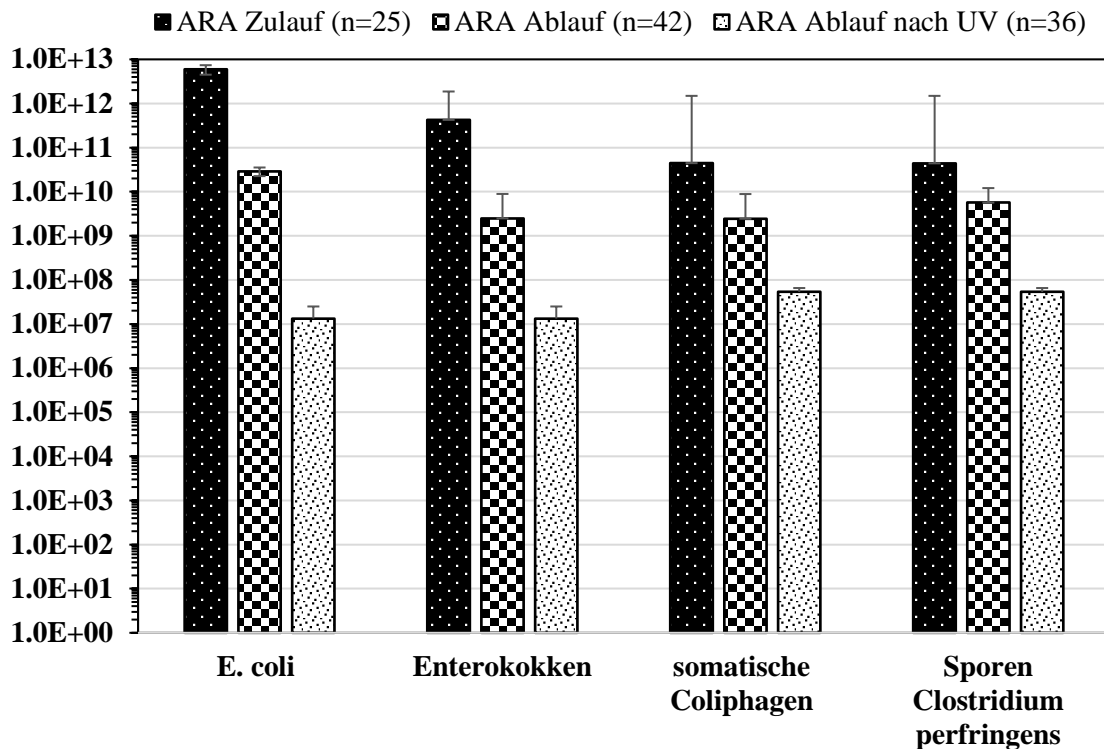


Abbildung 2: Frachten (Anzahl / h; Mediane) an *E. coli*, Enterokokken, somatischen Coliphagen und Sporen von *Clostridium perfringens* in den Proben des Zulaufs und des Ablaufs der Kläranlage und des Ablaufs Kläranlage nach UV-Bestrahlung (Blaschke et al., 2018)

In Tabelle 4 sind die in der ARA erzielten log Reduktionen der Fäkalindikator-Organismen durch die UV-Bestrahlung und über den gesamten Reinigungs- und Desinfektionsbetrieb der ARA als Mittelwerte und Mediane bei korrekten Betriebsbedingungen zusammengestellt.

Tabelle 4: Erzielte log Reduktionen durch die UV-Bestrahlung und über den gesamten Reinigungs- und Desinfektionsbetrieb der ARA

	ARA, Reduktion UV-Anlage vor UV / nach UV (log)				ARA, Gesamtreduktion (log) Zulauf / nach UV (log)			
	<i>E. coli</i>	Entero- kokken	somatische Coliphagen	Sporen <i>Clostridium perfringens</i>	<i>E. coli</i>	Entero- kokken	somatische Coliphagen	Sporen <i>Clostridium perfringens</i>
korrekte Bedingungen								
Mittelwert	4,29	3,26	> 2,80*	1,75	6,89	5,64	> 5,33*	3,16
Median	4,30	3,34	> 2,91*	1,68	6,95	5,57	> 5,42*	3,12
Anzahl Proben	17	17	17	17	12	12	12	12

* Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze der Methode

Eine Desinfektion von Kläranlagenabläufen kann nur erfolgreich sein, wenn relevante weitere Abwassereinträge, insbesondere Mischwasserentlastungen bei Starkregenereignissen verhindert bzw. weitgehend eingeschränkt werden (Tondera et al., 2016, Blaschke et al., 2018). Um dies zu erreichen hat sich der Einsatz von real-time Systemen bewährt, die es ermöglichen, das Abwassersystem so zu optimieren und zu steuern, dass es möglichst zu keinen Mischwasserentlastungen kommt (Weyand, 2002).

5 Schlussfolgerungen

Für einen sicheren Betrieb einer Abwasserdesinfektionsanlage sind eine ausreichende mikrobizide Leistung (bezogen auf wasserhygienisch relevante Mikroorganismen) sowie validierte und in der laufenden Betriebspraxis kontrollierbare Betriebsparameter erforderlich. Bei chemischen Verfahren sind das die Konzentrationen der Desinfektionsmittel und die Reaktionszeit, bei der UV-Desinfektion der Durchfluss des Wassers und die Bestrahlungsstärke. Für die Dimensionierung und den erfolgreichen Einsatz von Desinfektionsverfahren muss auch die physikalische und chemische Beschaffenheit des Wassers berücksichtigt und definiert werden. Hierbei sind die wichtigsten Parameter der Wasserqualität die Trübung (suspendierte Partikel) und die UV-Transmission bei 254 nm, die Konzentration an organischen Substanzen (gesamter organischer Kohlenstoff TOC bzw. gelöster organischer Kohlenstoff DOC) und die Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Für die Dimensionierung von Desinfektionsanlagen für Abwasser sind die Fäkalindikatorbakterien aufgrund ihrer deutlich höheren Empfindlichkeit gegenüber Desinfektionsmaßnahmen und die Perzentilwerte, die zur Klassifizierung des Ausmaßes der fäkalen Belastung eines Oberflächenbadegewässers - wie sie in der EU-Richtlinie für Badegewässer festgeschrieben sind, nicht geeignet.

Das Ziel der Desinfektion von Abwasser ist die ausreichende Reduktion der Konzentration von Krankheitserregern auf eine Restkonzentration, bei der eine Infektionsgefahr nicht zu befürchten ist. Die hierfür erforderlichen Kenntnisse stammen einerseits aus aufwändigen epidemiologischen Studien oder werden mit der Methode der quantitativen mikrobiellen Risikoabschätzung (QMRA) gewonnen.

6 Literatur

- Antonelli, M., Mezzanotte, V. and Nurizzo, C. (2008) Wastewater disinfection by UV irradiation: short and long-term efficiency. *Environ Eng Sci* 25 (3): 363-373
- Austrian Standards International (2001) ÖNORM M 5873-1 Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett-Strahlen Anforderungen und Prüfung. Teil 1: Anlagen mit Quecksilberdampf-Niederdruckstrahlern
- Badegewässerverordnung-BGewV (2009) BGBl. II Nr. 349/2009, Verordnung des Bundesministers für Gesundheit über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung
- Beltran, N.N. and Jimenez, B.E. (2008) Faecal coliforms, faecal enterococci, Salmonella Typhi and Acanthamoeba spp. UV inactivation in three different biological effluents. *Water SA* 34 (2): 1-9
- Blaschke, A.P., Farnleitner, A.H., Kirschner, A.K.T., Sommer, R. (2018): Nachhaltiges Gesamtkonzept zum Management des mikrobiologisch-hygienischen Zustandes des Neusiedler Sees unter Berücksichtigung der Siedlungswasser-Wirtschaft der Umlandgemeinden, Phase 1: "Pilotstudie". Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Wien.
- Blatchley, E.R. III, Gong, W., Alleman, J.E., Rose, J.B., Huffman, D.E., Otaki, M. and Lisle, J.T. (2007) Effects of Wastewater Disinfection on Waterborne Bacteria and Viruses. *Water Environ Res* 79 (1), 81-92
- Craun GF, Calderon RL, Craun MF (2005) Outbreaks associated with recreational water in the United States. *International J Environ Health Res.* 15 243-262
- Derx, J., Schijven, J., Sommer, R., Zoufal-Hruza, C.M., van Drietzum, I.H., Reischer, G., Ixenmaier, S., Kirschner, A., Frick, C., de Roda Husman, A.M., Farnleitner, A.H. and Blaschke, A.P. (2016) QMRACatch: Human-associated faecal pollution and infection risk modelling for a river/floodplain environment. *Journal of Environmental Quality*, 45(4): 1205-1214

- Directive 2006/7/EC concerning the management of bathing water quality (2006) EU Parliament and Council Richtlinie 2006/7/EG über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung (2006) Europäisches Parlament und Rat
- European Commission (2018) Regulation of the European Parliament and of the Council on Requirements for Water Reuse COM(2018) 337 final 2018/0169 (COD)
- Europäisches Normungsinstitut (2003) EN 12255-14:2003 Kläranlagen. Teil 14: Desinfektion
- Farnleitner, A.H., Strelie, H., Mach, R., Kavka, G.G. (2006) Hygienisch - mikrobiologische Aspekte bei der Versickerung von mechanisch – biologisch gereinigtem Abwasser in dezentralen Lagen. In Kroiss et al; Auswirkung von Versickerung und Verrieselung von durch Kleinkläranlagen mechanisch biologisch gereinigtem Abwasser in dezentralen Lagen, Endbericht; Phase 2; Im Auftrage des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P. and Payment, P. (2003) Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research* 37: 4573-4586
- Hall V., Taye, A., Walsh, B., Maguire, H., Dave, J., Wright, A., Anderson, C. and Crook, P. (2017). A large outbreak of gastrointestinal illness at an open-water swimming event in the River Thames, London. *Epidemiology and Infection*, 145(6), 1246–1255
- Hallmich, C. and Gehr, R. (2010) Effect of pre- and post-UV disinfection conditions on photoreactivation of fecal coliforms in wastewater effluents. *Water Research* 44: 2885-2893
- Harder-Lauridsen, N.M., Gaardbo Kuhn, K., Erichsen, A.C., Mølbak, K. and Ethelberg, S. (2013) Gastrointestinal illness among triathletes swimming in non-polluted versus polluted seawater affected by heavy rainfall, Denmark, 2010–2011. *PLoS ONE* 8(11) e78371, 1-8
- Logan, J. (2013). The Strathclyde Loch norovirus outbreak. NHS Lanarkshire Public Health 2012/2013. The annual report of the Director of Public Health
- Prüss, A. (1998) Review of epidemiological studies on health effects from exposure to recreational water. *Int. J. of Epidemiology* 27, 1-9
- Public Health England, PHE (2013). Epidemiological investigation of an outbreak of gastrointestinal illness following a mass participation swim in the River Thames London October 2012
- Reischer, GH., Kasper, DC., Steinborn, R., Mach, RL. and Farnleitner, AH. (2006) Quantitative PCR method for sensitive detection of ruminant fecal pollution in freshwater and evaluation of this method in alpine karstic regions. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(8), 5610-5614.
- Schaar, H. und Kreuzinger N. (2017) 4. Reinigungsstufe auf Kläranlagen zur weitergehenden Behandlung kommunaler Abwässer. *Österr Wasser- und Abfallw* 69:340–345 DOI 10.1007/s00506-017-0406-z
- Schaar, H., Sommer, R., Schürhagl, R., Yillia, P. and Kreuzinger, N. (2013) Microorganism inactivation by an ozonation step optimized for micropollutant removal from tertiary effluent.

- Sommer, R., Lhotsky, M., Haider, Th. and Cabaj, A. (2000) UV Inactivation, Liquid-Holding Recovery, and Photoreactivation of *Escherichia coli* O 157 and other pathogenic *E. coli* strains in water. J. Food Prot. Vol 63 (8): 1015–1020.
- Sommer, R., Kirschner, AKT., Schürhagl, R., Cabaj, A., Hirschmann, G., Reischer, G. und Farnleitner, AH. (2012) Untersuchung und Bewertung der Leistung einer UV-Desinfektionsanlage für Abwasser. Medieninhaber, Herausgeber Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III Landwirtschaft und Ernährung, Stubenring 12, 1010 Wien. Abschlussbericht Forschungsprojekt GZ B000880.
- Stalder, G.L, Sommer, R., Walzer, C, Mach, R.L., Beiglböck, C., Blaschke, A.P., Farnleitner, A.H. (2011) Hazard- and risk based concepts for the assessment of microbiological water quality - part 1. Wien. Tierärztl. Mschr. - Vet. Med. Austria 98: 9 - 24
- Timm, C. Luther, S., Jurzik, L, Hamz, I.A., Kistemann, T. (2016) Applying QMRA and DALY to assess health risks from river bathing. International Journal of Hygiene and Environmental Health 219: 681–692
- Tondera, K., Klaer, K., Roder, S., Brueckner, I., Strathmann, M., Kistemann, T., Schreiber, C. and Pinnekamp, J. (2016) Developing an easy-to-apply model for identifying relevant pathogen pathways into surface waters used for recreational purposes International Journal of Hygiene and Environmental Health 219, 662–670
- Tondera, K., Klaer, K., Koch, Ch., Hamzac, I.A. and Pinnekampa, J. (2016) Reducing pathogens in combined sewer overflows using performicacid. International Journal of Hygiene and Environmental Health 219: 700–708
- US-EPA (2012) Recreational Water Quality Criteria. US-EPA 820-F-12-058
- Weyand, M. Real-time control in combined sewer systems in Germany - some case studies Urban Water 4 (2002) 347–354
- WHO (2003) Guidelines for safe recreational-water environments, volume 1, coastal and fresh-waters. Geneva: World Health Organization
- WHO (2009) Addendum to the WHO Guidelines for safe recreational water environments, volume 1, coastal and fresh waters. List of agreed updates. Geneva: World Health Organization
- Wiedenmann, A., Krüger, P., Gommel, S., Eissler, A., Hirlinger, M., Paul, A., Jüngst, K., Sieben, E., Dietz, K. (2004) Epidemiological Determination of Disease Risks from Bathing. Final Report. UFOPLAN 298 61 503. Umweltbundesamt.
- Wiedenmann, A., Krüger, P., Dietz, K., López-Pila, J.M., Szewzyk, R. and Botzenhart, K. (2006) A randomized controlled trial assessing infectious disease risks from bathing in fresh recreational waters in relation to the concentration of *Escherichia coli*, intestinal enterococci, *Clostridium perfringens*, and somatic coliphages. Environmental Health Perspectives, 114:228-236
- Wiedenmann, A. (2007) Gesundheitliche Bewertung einzelner mikrobiologischer Messergebnisse bei der Kontrolle von Badegewässern auf der Grundlage neuer epidemiologischer Erkenntnisse. Umweltmed Forsch Prax 12 (6) 351-365
- Yates, M. 2017. Persistence of Pathogens in Sewage and Other Water Types. In: J.B. Rose and B. Jimenez-Cisneros, (eds) Global Water Pathogens Project, <http://www.waterpathogens.org> Part 4 Management of risk from extretra and waste water. Michigan State University, E. Lansing, MI, UNESCO.

Zimmermann, S.G., Wittenwiler, M., Hollender J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H. and von Gunten, U. (2011) Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection water reseach 45, 605-617

Danksagung Wichtige Erkenntnisse zu dieser Thematik konnten durch das Projekt „Nachhaltiges Gesamtkonzept zum Management des mikrobiologisch-hygienischen Zustandes des Neusiedler Sees unter Berücksichtigung der Siedlungswasser-Wirtschaft der Umlandgemeinden, Phase 1: Pilotstudie“ gewonnen werden, das durch das Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, das Amt der Burgenländischen Landesregierung, die Gemeinde Podersdorf und weitere Gemeinden im burgenländischen Seewinkel unterstützt wurde (Projektnummer B401184).

Korrespondenz an:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Regina Sommer
Medizinische Universität Wien
Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie
Wasserhygiene
Kinderspitalgasse 15
1090 Wien

Tel.: +43 -1 -40160-33051

Mail: regina.sommer@meduniwien.ac.at

Baden in der Ruhr

Susanne Zander-Hauck, Annika Schönfeld

Ruhrverband, Kronprinzenstr. 37, 45128 Essen

Abstract: Im Mai 2017 wurde nach mehr als 40 Jahren, in denen das Baden in der Ruhr nicht erlaubt war, eine offizielle Badestelle am Baldeneysee in Essen (Nordrhein-Westfalen) eröffnet. Möglich wurde die Einrichtung der Badestelle durch die wasserwirtschaftlichen Erfolge der letzten Jahrzehnte, die auch zu einer Verbesserung der hygienischen Beschaffenheit der Ruhr geführt haben.

Die EU-Badegewässerrichtlinie aus dem Jahr 2006 sieht die Bewirtschaftung einer Badestelle vor und akzeptiert die Ausweisung von kurzzeitigen Verschmutzungen, vor denen die Badenden durch geeignete Maßnahmen zu schützen sind. Untersuchungen des Ruhrverbands auf die Überwachungskenngrößen *Escherichia coli* und intestinale Enterokokken hatten gezeigt, dass bei Trockenwetter in der unteren Ruhr Badegewässerqualität erreicht wird, während nach Regenereignissen eine Erhöhung der Keimzahlen und teilweise eine Überschreitung der Überwachungswerte festzustellen ist.

Im Zeitraum von 2012 bis 2015 wurde das Thema als Gegenstand des BMBF-Forschungsprojekts „Sichere Ruhr – Badegewässer und Trinkwasser für das Ruhrgebiet“ wissenschaftlich bearbeitet. Die Ergebnisse des Forschungsprojekts bestätigen, dass das Gesundheitsrisiko beim Baden in der Ruhr in einem akzeptablen Bereich liegt. Als Maßnahme zum Schutz der Badenden vor Verschmutzungsereignissen wurde ein Frühwarnsystem basierend auf Niederschlagssummen zur stundenaktuellen Vorhersage von Grenzwertüberschreitungen entwickelt.

Die Planung und Realisierung der Badestelle „Seaside Beach“ am Baldeneysee sowie der Aufbau des Frühwarnsystems wurden von der Interessengemeinschaft „IG Baden in der Ruhr“ aktiv begleitet. Das Baden am Seaside Beach war das Leuchtturmprojekt der Auszeichnung „Grüne Hauptstadt Europas – Essen 2017“.

Gemäß Frühwarnsystem war das Baden 2017 an 47 Tagen erlaubt und 7.700 Badende nutzten die Badestelle. Nach der tatsächlichen hygienischen Situation hätte an rund 100 Tagen gebadet werden dürfen, denn der in Nordrhein-Westfalen gültige Grenzwert für *Escherichia coli* von 1.800 KBE/100 ml wurde nur an zehn Messtagen überschritten. Daher wurde das Frühwarnsystem für die Badesaison 2018 optimiert. An 89 von 135 Tagen konnte 2018 gebadet werden.

Key Words: Ruhr, Gewässerhygiene, EU-Badegewässerverordnung, Badegewässerüberwachung, Frühwarnsystem

1. Entwicklung der hygienischen Beschaffenheit der Ruhr

Die vielfältigen Nutzungen der Ruhr, insbesondere auch als Rohwasserlieferantin für die Trinkwassergewinnung, machen Informationen zum hygienischen Gewässerzustand unverzichtbar. Der Ruhrverband untersucht daher seit vielen Jahrzehnten in Kooperation mit der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) die Ruhr regelmäßig an ausgewählten Stellen auf coliforme Bakterien als Indikatoren für eine fäkale Belastung. Die Tatsache, dass im Einzugsgebiet der Ruhr sowohl intensive landwirtschaftliche Nutzung auf gewässernahen Flächen stattfindet als auch die Notwendigkeit besteht, behandelte kommunale und industrielle Abwässer aus dicht besiedelten Gebieten abzuleiten, macht Schwankungen der hygienischen Beschaffenheit zu einem Charakteristikum der Ruhr. Die seit 1994 nahezu wöchentlich ermittelten Daten von einer Messstelle in Essen-Rellinghausen dokumentieren die durchgängige Unterschreitung des von der AWWR als Zielwert definierten geometrischen Jahresmittels von 15.000 KBE/100 ml. Darüber hinaus ist eine Verbesserung der hygienischen Gewässerqualität ab dem Jahr 2003 in Folge der konsequenten Umsetzung wesentlicher Maßnahmen der Siedlungsentwässerung zu erkennen (Abbildung 1).

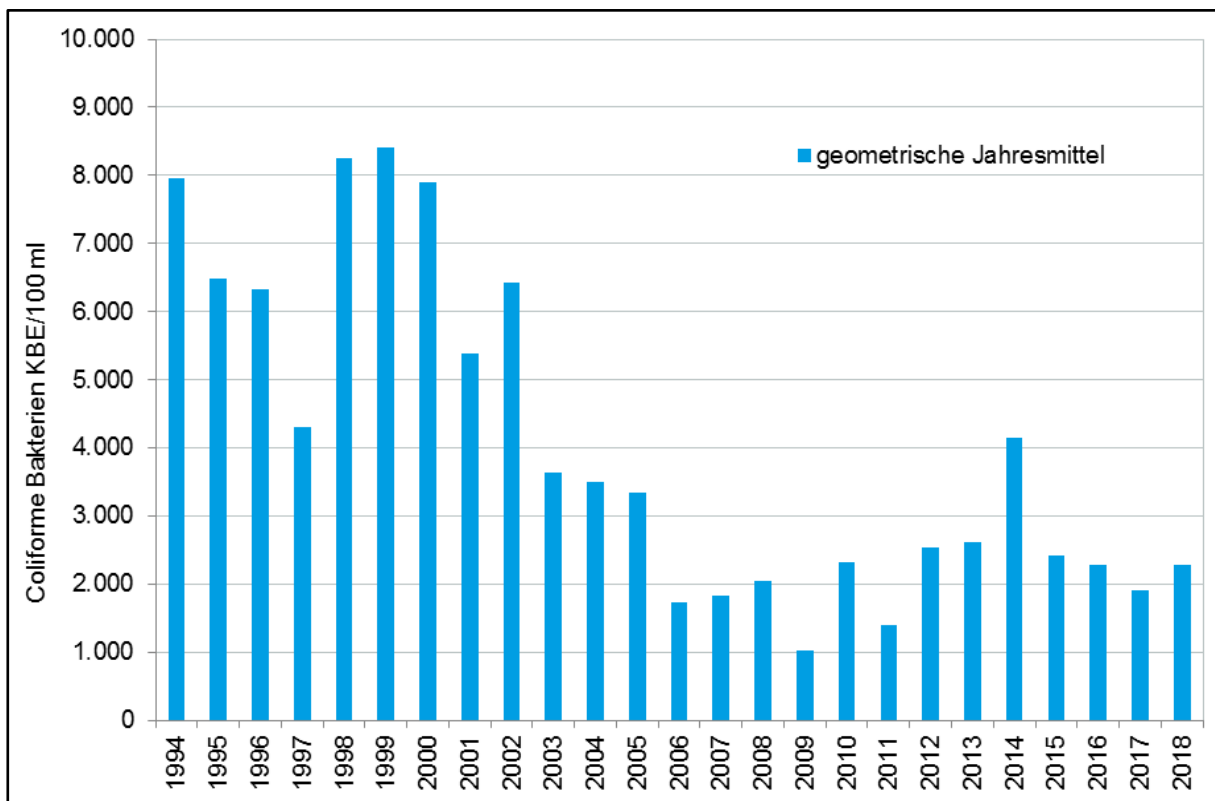


Abbildung 1: Coliforme Bakterien in der Ruhr bei Essen-Rellinghausen in den Jahren 1994 bis 2018

Die durch die Steigerung der Reinigungsleistung der Kläranlagen und den Ausbau der Niederschlagswasserbehandlung erzielten Erfolge sowie das Inkrafttreten der novellierten europäischen Badegewässerrichtlinie im Jahr 2006 [1] waren Anlass für den Ruhrverband, die hygienischen Untersuchungen im Hinblick auf eine mögliche Eignung der Ruhr für das Baden zu intensivieren. Die untere Ruhr und hier insbesondere der Baldeneysee in Essen werden daher seit 2007 in den Sommermonaten regelmäßig auf die für die Badegewässerqualität entscheidenden Kenngrößen *Escherichia coli* (*E. coli*) und intestinale Enterokokken untersucht. Die Auswertung der Daten zeigte, dass wiederholt in Abhängigkeit von Niederschlägen mit entsprechenden Entlastungen aus der Niederschlagswasserbehandlung temporär erhöhte Keimzahlen auftraten, die die Grenzwerte der Badegewässerverordnung von Nordrhein-Westfalen (NRW) überschritten und daher einen Badebetrieb ohne weitere Maßnahmen nicht zuließen [2; 3].

2. Das Forschungsprojekt „Sichere Ruhr“

Im Jahr 2012 ergab sich im Rahmen des Förderschwerpunkts „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ (RiSKWa) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) die Möglichkeit, das Forschungsprojekt „Sichere Ruhr – Badegewässer und Trinkwasser für das Ruhrgebiet“ zu initiieren und so dem Thema „Baden in der Ruhr“ eine wissenschaftliche Grundlage zu geben. Mit Partnern von verschiedenen Universitäten und Forschungseinrichtungen wurde an der Ruhr zwischen Essen und Mülheim in den Jahren 2012 bis 2014 intensiv und interdisziplinär geforscht. Auf der Grundlage umfassender mikrobiologischer Untersuchungen wurden eine Gefährdungsanalyse und eine Risikobewertung für das Baden in der Ruhr vorgenommen sowie ein Realisierungskonzept entwickelt und ein Handlungsleitfaden geschrieben [4; 5; 6; 7]. Das Untersuchungsgebiet erstreckte sich über ca. 50 Flusskilometer zwischen Bochum und Mülheim an der Ruhr und erfasste damit auch den größten der fünf Ruhrstauseen, den Baldeneysee in Essen.

Das über achtzehn Monate an acht Probenahmestellen durchgeführte mikrobiologische Untersuchungsprogramm umfasste Indikatorbakterien, obligat und fakultativ pathogene Bakterien, Viren und Parasiten (Tabelle 1). Die meisten der untersuchten Krankheitserreger zeigten eine große Schwankungsbreite der Konzentrationen und Befundhäufigkeiten (Abbildung 2). Mit *Campylobacter* spp. und *Salmonella enterica* wurden zwei häufige Erreger von bakteriell verursachten Gastroenteritiden, mit Noro- und Rotaviren zwei häufige Erreger von viral verursachten Gastroenteritiden sowie mit *Cryptosporidium* spp. und *Giardia lamblia* zwei pathogene parasitische Protozoen nachgewiesen. Der Zusammenhang

zwischen erhöhter hygienischer Belastung im Gewässer einerseits und Niederschlägen mit entsprechenden Entlastungsereignissen aus der Niederschlagswasserbehandlung andererseits konnte hergestellt werden. Daraus folgte die Notwendigkeit, für eine Badestelle an der Ruhr in jedem Fall Bewirtschaftungsmaßnahmen zu erarbeiten.

Tabelle 1: Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen im Projekt „Sichere Ruhr“ (Quelle: Projekt „Sichere Ruhr“, Universität Bonn, Universität Duisburg-Essen, Ruhruniversität Bochum, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung Mülheim)

	Einheit	Min	25er-Perzentil	Median	75er-Perzentil	Max	n ges	n positiv	% positiv
Gesamtzellzahl	1/ml	$3,8 \times 10^5$	$2,4 \times 10^6$	$3,4 \times 10^6$	$4,3 \times 10^6$	$1,5 \times 10^7$	184	184	100
Koloniezahl 22°C	KBE/ml	$1,2 \times 10^2$	$5,1 \times 10^2$	$7,9 \times 10^2$	$1,2 \times 10^3$	$4,5 \times 10^4$	184	184	100
Koloniezahl 36°C	KBE/ml	$4,1 \times 10^1$	$3,5 \times 10^2$	$5,0 \times 10^2$	$9,1 \times 10^2$	$4,0 \times 10^4$	184	184	100
Coliforme Bakterien	MPN/100 ml	$2,0 \times 10^1$	$1,3 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$6,5 \times 10^4$	184	184	100
Escherichia coli	MPN/100 ml	0	$7,7 \times 10^1$	$2,0 \times 10^2$	$7,2 \times 10^2$	$3,5 \times 10^4$	183	173	95
Intestinale Enterokokken	KBE/100 ml	0	$1,0 \times 10^1$	$2,3 \times 10^1$	$5,8 \times 10^1$	$1,6 \times 10^3$	183	180	98
Clostridium perfringens	KBE/100 ml	$1,1 \times 10^1$	$3,7 \times 10^1$	$7,4 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$8,1 \times 10^2$	184	184	100
Aeromonas spp.	MPN/100 ml	$1,4 \times 10^2$	$1,0 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	$7,7 \times 10^5$	183	183	100
Pseudomonas aeruginosa	MPN/100 ml	0	4×10^{-1}	$1,6 \times 10^0$	$7,2 \times 10^0$	$3,6 \times 10^2$	176	144	82
Campylobacter spp.	MPN/100 ml	0	0	0	0	$8,0 \times 10^0$	168	56	33
Salmonella enterica	MPN/100 ml	0	0	0	0	$3,7 \times 10^1$	176	52	28
Cryptosporidien	1/100 l	0	0	0	$1,0 \times 10^0$	$2,7 \times 10^1$	178	53	30
Giardien	1/100 l	0	$1,0 \times 10^0$	$5,0 \times 10^0$	$1,4 \times 10^1$	$1,6 \times 10^2$	178	143	80
Rotaviren	GU/l	0	0	0	0	$6,6 \times 10^5$	184	18	9,8
Noroviren	GU/l	0	0	0	$1,7 \times 10^3$	$4,1 \times 10^5$	183	53	29
Enteroviren	GU/l	0	0	0	0	$4,2 \times 10^4$	184	41	22
Polyomaviren	GU/l	0	0	$8,7 \times 10^2$	$5,5 \times 10^3$	$7,6 \times 10^4$	184	107	58
Adenoviren	GU/l	0	$9,6 \times 10^2$	$2,6 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$	$8,3 \times 10^6$	180	166	90
Coliphagen	1/100 ml	$3,0 \times 10^0$	$4,6 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$2,8 \times 10^2$	$1,7 \times 10^3$	176	176	100

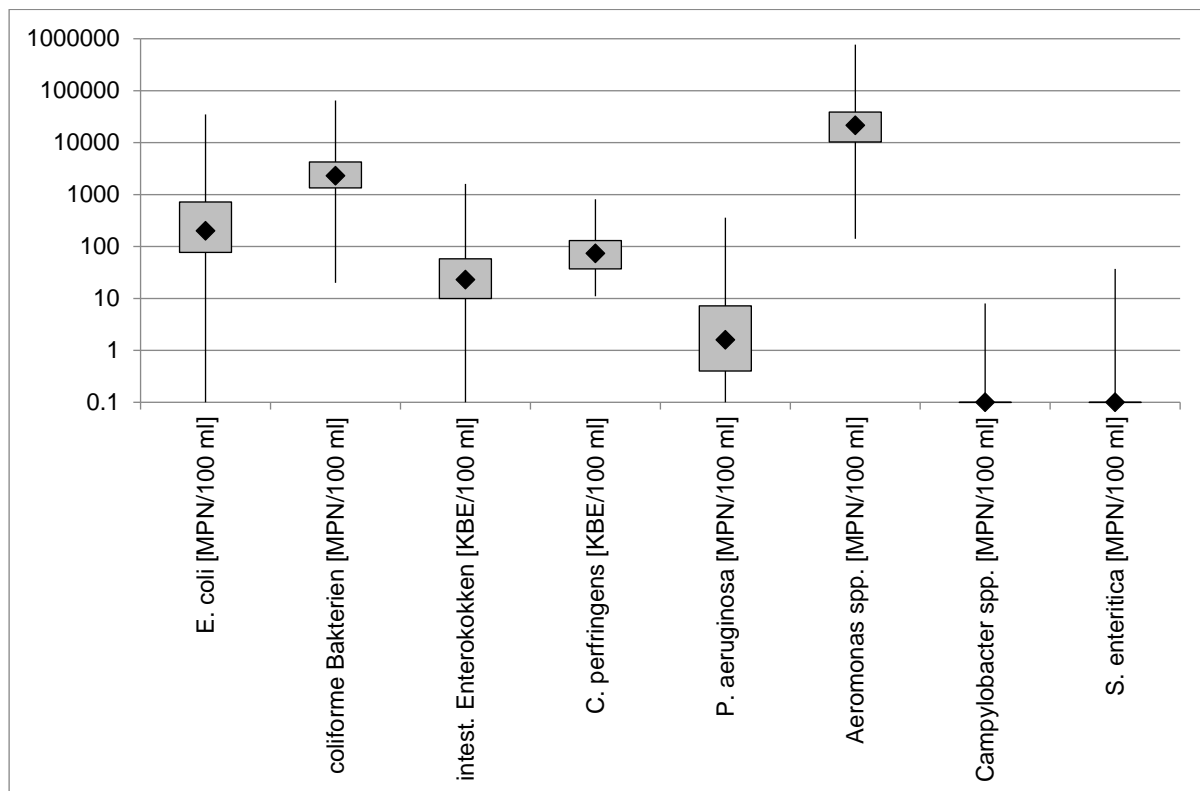


Abbildung 2: Boxplot-Diagramm (Min, 25er-, 50er-, 75er-Perzentil, Max) der Bakterienkonzentrationen (Quelle: [9], verändert)

3. Einrichtung und Überwachung einer Flussbadestelle

Die Überwachung der Badegewässerqualität erfolgt europaweit nach den Vorgaben der EU-Badegewässerrichtlinie [1]. Darin werden regelmäßige Untersuchungen der hygienischen Wasserqualität gefordert, um Badende vor gesundheitlichen Risiken durch erhöhte Keimbelastungen so weit wie möglich zu schützen. Die Bewertung der Badegewässerqualität stützt sich auf die mikrobiologischen Parameter *E. coli* und intestinale Enterokokken, für die Grenzwerte benannt sind, die eine 90- bzw. 95-Perzentil-Bewertung auf der Datenbasis von vier aufeinanderfolgenden Badesaisons zur Grundlage haben. Mit der aktuellen Fassung der EU-Badegewässerrichtlinie (2006) besteht erstmals die Möglichkeit, eine Badestelle aktiv zu managen. Die Richtlinie enthält die Option, „kurzzeitige Verschmutzungen“ zu definieren und erlaubt in diesem Fall die Verschiebung eines vor Saisonstart festgelegten Probenahmetermins um maximal 72 Stunden. Die Erstellung eines Badegewässerprofils mit umfangreichen Informationen zur Badestelle, Beschreibungen und Bewertungen hygienischer Verschmutzungen und deren Quellen sowie die Benennung von Maßnahmen zur Verringerung eines hygienischen Risikos für die Badenden sind weitere Anforderungen. Zu den Bewirtschaftungsmaßnahmen gehört auch die Information der Öffentlichkeit,

durch die die Badenden vor etwaigen gesundheitlichen Risiken gewarnt werden sollen.

In Deutschland sind die Bundesländer für die Überwachung der Badegewässer verantwortlich. Für Nordrhein-Westfalen (NRW) regelt die Badegewässerverordnung von 2007 mit nachfolgenden Änderungsverordnungen den Betrieb und die Überwachung einer Badestelle [3]. Danach muss in NRW ein zeitweiliges Badeverbot ausgesprochen werden, sobald bei der Badegewässerüberwachung für den Parameter *E. coli* ein Einzelwert von mehr als 1.800 KBE/100 ml oder für den Parameter intestinale Enterokokken ein Einzelwert von mehr als 700 KBE/100 ml gemessen wurde und sich dies in einer umgehend erforderlichen Nachmessung bestätigt. Eine Aufhebung des Badeverbots erfolgt erst, wenn die Unterschreitung der o. g. Grenzwerte durch eine weitere Messung nachgewiesen werden kann.

Eine unter privater Leitung seit vielen Jahren betriebene Freizeiteinrichtung am Baldeneysee in Essen, das „Seaside Beach“ schien geeignet, den behördlichen Anforderungen an eine Flussbadestelle nachkommen zu können und bot bereits wesentliche Infrastruktureinrichtungen [10]. Das Interesse des Betreibers an der Einrichtung einer Flussbadestelle lag vor und eine 2015 gegründete Interessengemeinschaft verschiedener Stakeholder, die „IG Baden in der Ruhr“, war bereit, die erforderlichen Schritte von der Anmeldung bis hin zum Betrieb einer Flussbadestelle zu koordinieren und zu begleiten. Maßgeblich beteiligt wurden das städtische Gesundheitsamt als Überwachungsbehörde sowie weitere Ämter und Institutionen der Stadt Essen, das Büro der „Grünen Hauptstadt Europas - Essen 2017“, das Essener Systemhaus, das Rheinisch-Westfälische Institut für Wasserforschung Mülheim (IWW) sowie der Ruhrverband.

Parallel zu den administrativen Vorbereitungen, die für die Anmeldung der Flussbadestelle beim Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz erforderlich waren, musste das Planungs- und Genehmigungsverfahren für den Bau und Betrieb der Flussbadestelle gestartet werden. Neben wasserrechtlichen und naturschutzrechtlichen Genehmigungen war hier auch eine Prüfung der Rechtmäßigkeit der Stadtverordnung erforderlich [11], da das Baden in öffentlich zugänglichen Gewässern in Essen verboten ist. Die Deutsche Gesellschaft für das Badewesen e.V. listet in ihren Richtlinien weitere für den Badebetrieb geltende Verkehrssicherungs- und Kontrollpflichten auf [12; 13].

Das steile Ufer des Baldeneysees am Seaside Beach erforderte für den Wasserzugang die Errichtung einer Steganlage mit Steigleitern, da sich hier der ca. fünf Meter tiefe Altarm der Ruhr befindet. Mit drei fünf Meter breiten Holzstegen von 15 Metern Länge und zwei Wasserflächen von jeweils 10 mal 20 Metern, die mit

einer Bojenkette zum See hin begrenzt sind, wurde ein Schwimmbereich ausschließlich für SchwimmerInnen realisiert. Eine weiter seewärts parallel zum Badebereich montierte Bojenkette hält den Bootsverkehr von der Flussbadestelle fern (Abbildung 3).

Die Erarbeitung eines genehmigungsfähigen Konzepts zur Überwachung der Badegewässerqualität war in Anbetracht der wetterabhängig zu erwartenden Schwankungen der Wasserqualität die zentrale Herausforderung.



Abbildung 3: Steganlage an der Flussbadestelle Seaside Beach am Baldeneysee in Essen

4. Die Entwicklung eines Frühwarnsystems

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Sichere Ruhr“ wurde ein auf Niederschlagshöhen basierendes Frühwarnsystem zur stundenaktuellen Vorhersage von hygienischen Grenzwertüberschreitungen an der Badestelle entwickelt (Abbildung 4 und Abbildung 5). Dazu wurden sechs Niederschlagsmessstationen im Umfeld der Badestelle gewählt, die hochaufgelöste Daten liefern. Basierend auf statistischen Auswertungen umfangreicher Messdaten aus den Jahren 2012 bis 2016 wurde ein Grenzniederschlag von $N_{\min} = 5 \text{ mm/d}$ und ein Bewertungszeitraum von drei Tagen einschließlich des Bewertungstags definiert.

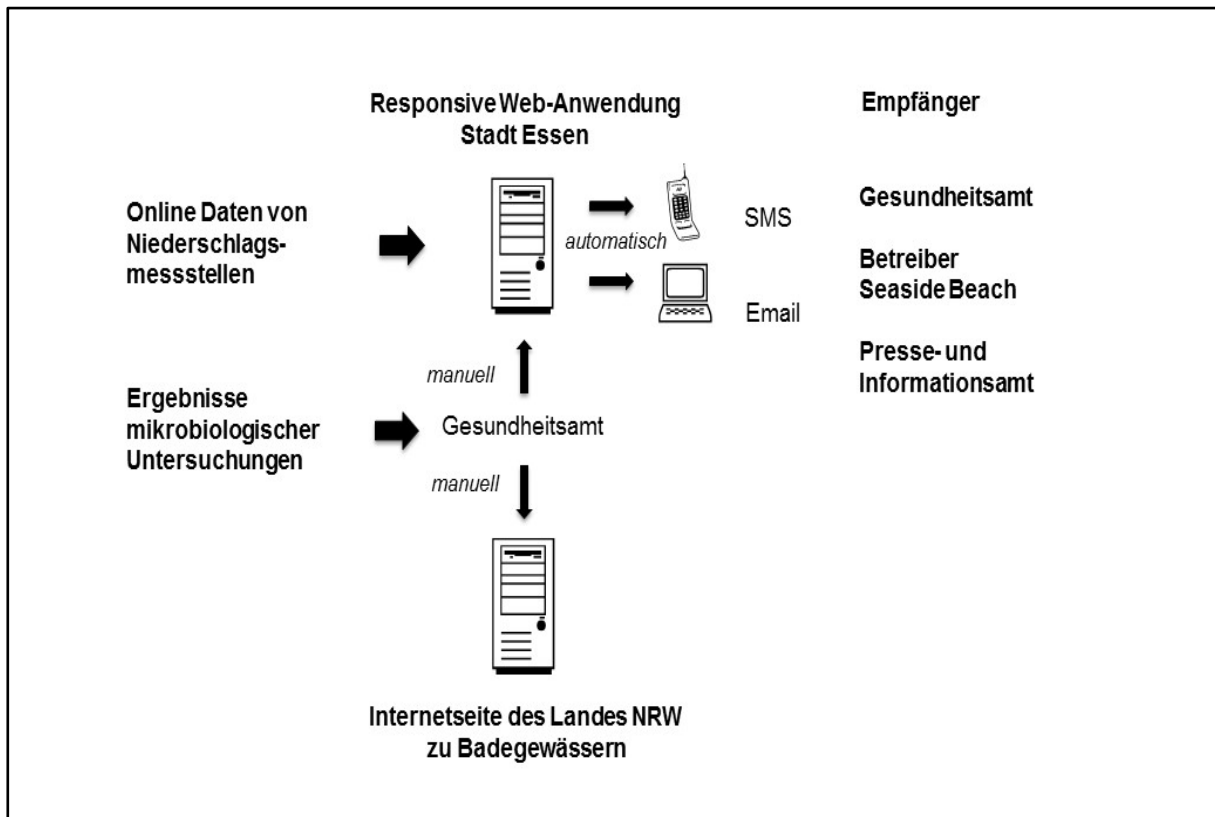


Abbildung 4: Funktionsweise des Frühwarnsystems (Quelle: [14])

Die Niederschlagsdaten werden in einer eigens dafür entwickelten Software stündlich von den Messstellen abgefragt, summiert und bewertet. Sollte der Niederschlagswert von 5 mm/d an den vorangegangenen zwei Tagen sowie am Bewertungstag selbst überschritten sein, so ist mit einer Überschreitung der Grenzwerte für *E. coli* und intestinale Enterokokken zu rechnen. In einem solchen Fall werden das Gesundheitsamt sowie das Presse- und Informationsamt der Stadt Essen und der Betreiber des Seaside Beach automatisch durch das System wahlweise per SMS und/oder E-Mail über ein temporäres Badeverbot benachrichtigt. Der Betreiber schließt daraufhin unverzüglich die Badestelle. Die Badegäste werden am Seaside Beach selbst über Beschilderungen aber auch über das Internet (Homepages der Stadt Essen und des Seaside Beach) informiert. Das Gesundheitsamt nimmt manuell Änderungen des Badestatus auf der Badegewässer-Informationssseite des Landes NRW vor.

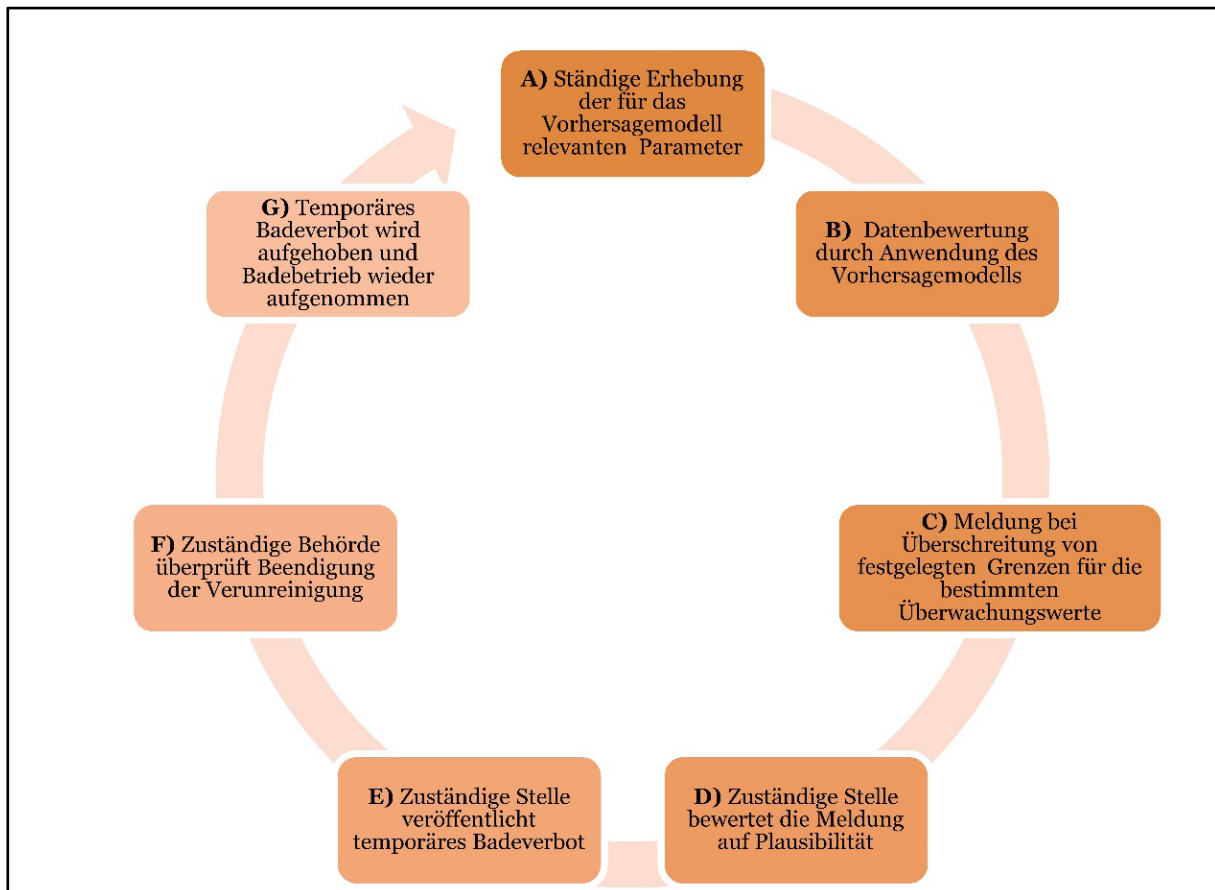


Abbildung 5: Prozessablauf des Frühwarnsystems (Quelle: [5])

Ist der Grenzniederschlag wieder unterschritten, ist eine erneute Freigabe der Flussbadestelle erst nach mikrobiologischen Analysen, die eine Unterschreitung der Grenzwerte für *E. coli* und intestinale Enterokokken zum Ergebnis haben müssen, möglich. Die endgültige Bewertung der hygienischen Situation erfolgt durch das Essener Gesundheitsamt. Bei Aufhebung des Badeverbots erfolgt eine automatische Benachrichtigung an das Presse- und Informationsamt der Stadt Essen und an den Betreiber, die wiederum die Badegäste über ihre Homepages informieren. Die Badestelle kann daraufhin durch den Betreiber wieder geöffnet werden.

Bei der Entwicklung des Frühwarnsystems wurden unterschiedliche Ausfallszenarien der Messstationen betrachtet. Je nach Lage und Anzahl der ausgefallenen Messstationen wurden Ausfalltoleranzen definiert, die zu einer Herabsetzung des Grenzwerts für die maximal zulässige Niederschlagssumme führen können.

Die Vorgehensweise bei der Entwicklung des Frühwarnsystems lässt sich grundsätzlich auf andere Bereiche der Ruhr sowie andere Flüsse übertragen, sofern die Überschreitungen der Badegewässerqualität durch Niederschläge und damit verbundene Entlastungen aus Niederschlagswasserbehandlungsanlagen verursacht werden. Aufgrund der flussspezifischen Eintrags- und Transportbedingungen für die Indikatororganismen *E. coli* und intestinale Enterokokken ist jedoch für jedes Badegewässer der Aufbau eines individuellen Frühwarnsystems zwingend erforderlich.

5. Die Badesaison 2017

Am 15. Mai 2017, sechs Tage vor dem geplanten Beginn der Badesaison am Baldeneysee, starteten die Untersuchungen der Wasserqualität sowie das Frühwarnsystem. Die Messung von Niederschlägen von mehr als 5 mm/d und die darauf basierende Auslösung des Badeverbots durch das Frühwarnsystem am 18. Mai 2017 machten eine Verschiebung des vorgesehenen Starttermins um zwei Tage erforderlich. Am 23. Mai 2017 konnte die offizielle Eröffnung der Badesaison 2017 am Seaside Beach in Anwesenheit geladener Gäste und unter großer Aufmerksamkeit der Essener Bevölkerung stattfinden. Damit hatte das Frühwarnsystem bereits seine erste Bewährungsprobe bestanden.

In der gesamten Badesaison wurde die Gewässerqualität arbeitstäglich auf *E. coli* und intestinale Enterokokken untersucht. Die mikrobiologischen Ergebnisse wurden mit einem methodisch bedingten Zeitversatz von zwei Tagen an das Gesundheitsamt berichtet. Diese Messungen lieferten als Kontrollmessungen für das Frühwarnsystem wertvolle Informationen. Sechs Probenahmetermine, gleichmäßig über die Saison verteilt, waren im Vorfeld als offizielle Überwachungstermine festgelegt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zeitnah dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz übermittelt und dort auf der Homepage veröffentlicht.

In der Badesaison 2017 wurde der Grenzwert für *E. coli* an zehn Messtagen überschritten, wovon sechs in den Hochsommermonat Juli fielen (Abbildung 6) [15]. Nur an zwei Tagen, dem 18. und 26. Juli, wurden zeitgleich auch Grenzwertüberschreitungen für die intestinalen Enterokokken festgestellt (nicht abgebildet). Tage, an denen nur die intestinalen Enterokokken Grenzwertüberschreitungen aufwiesen, gab es in der Badesaison 2017 nicht. Das entsprach den Erfahrungen aus den Hygieneuntersuchungen an der Ruhr in den vorhergehenden Jahren, dass sich in der Ruhr die Badegewässerqualität nach EU-Badegewässerrichtlinie in der Regel an der *E.-coli*-Belastung entscheidet.

Für neun der zehn mikrobiologisch auffälligen Tage hatte das Frühwarnsystem eine Überschreitung des maximal zulässigen Niederschlags im Bewertungszeitraum gemeldet, und es war daher ein temporäres Badeverbot ausgesprochen worden. Nur am 18. Juli 2017, einem Tag ohne relevante Beeinflussung durch Niederschläge oder Beckenentlastungen war dies nicht der Fall. Auch an den vorangegangenen Tagen war es zu keinen Entlastungsereignissen an den Becken gekommen. Der erhöhte *E. coli*-Wert am 18. Juli 2017 ist somit nicht auf eine Gewässerbelastung in Folge von Niederschlägen zurückzuführen, sondern möglicherweise auf Reinigungsarbeiten, die vor dem Zeitpunkt der Probenahme an der Steganlage durchgeführt worden waren (Kotverschmutzung Gänse).

Eine statistische Auswertung der tatsächlichen Badetage, d.h. der Tage, an denen eine Badeerlaubnis laut Frühwarnsystem und eine Freigabe durch das Gesundheitsamt vorlagen, hat ergeben, dass in der Badesaison 2017 eine gute Badegewässerqualität nach EU-Badegewässerrichtlinie erreicht wurde. Somit hat das Frühwarnsystem gute Dienste geleistet.

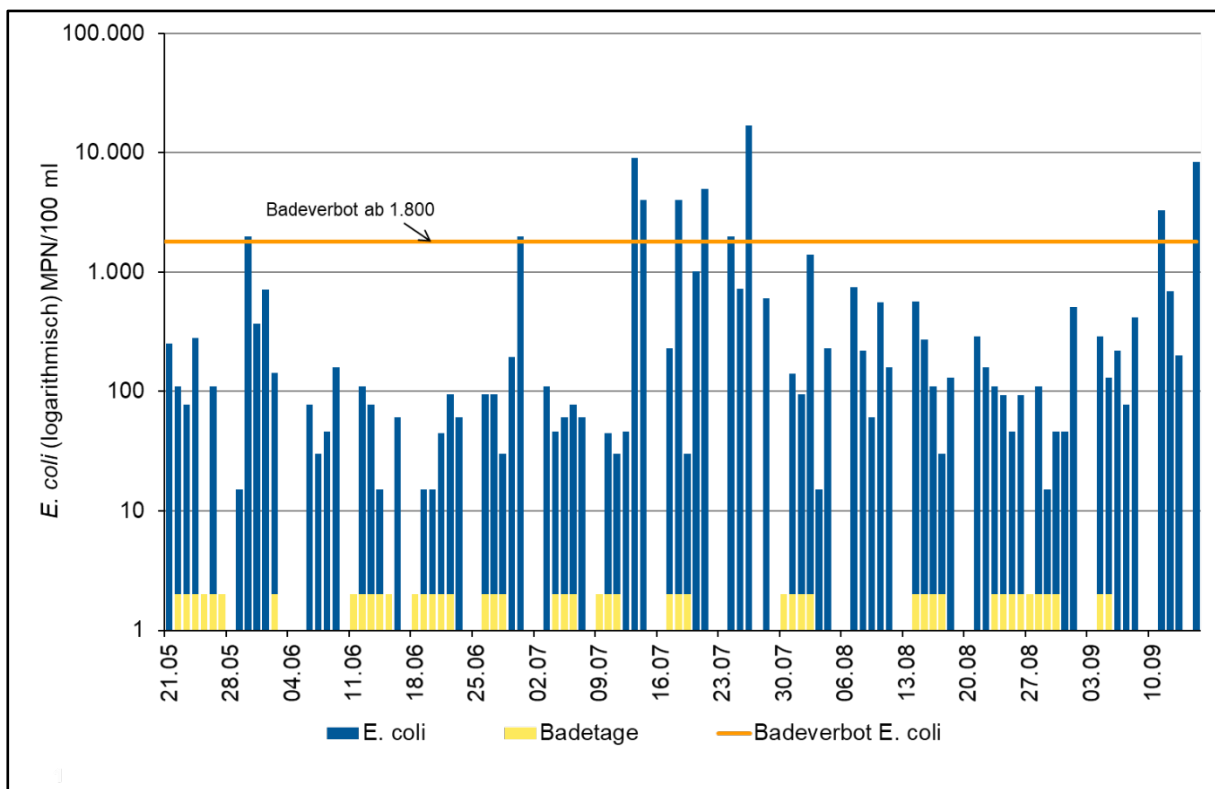


Abbildung 6: Ergebnisse der Badesaison 2017 am Seaside Beach, Messwerte für *E. coli*, Überschreitungen und offizielle Badetage

Über die gesamte Badesaison 2017 wies das Frühwarnsystem 71 von 118 Tagen als nicht badetauglich aus. An nur 47 Tagen durfte in der Badesaison 2017 gebadet werden. Die jeweils erst zwei Tage später vorliegenden mikrobiologischen Untersuchungsergebnisse lassen im Nachhinein erkennen, dass die zu kurzzeitigen Badeverboten geführten Regenereignisse (ab 5 mm/d) mehrheitlich keine hygienisch relevanten Verschmutzungen verursacht hatten. Wäre nur die tatsächlich vorhandene mikrobielle Belastung für das Badeverbot am Seaside Beach ausschlaggebend gewesen, hätte in der Saison 2017 an rund 100 Tagen gebadet werden dürfen.

6. Die Badesaison 2018 – Weiterentwicklung des Frühwarnsystems

Im ersten Jahr der Erprobung (2017) erfüllte das sehr konservativ ausgelegte Frühwarnsystem, dessen vorrangiges Ziel der Gesundheitsschutz der Badenden ist, seine Aufgabe in vollem Umfang, gab jedoch häufig „falschen Alarm“. Ziel für die Badesaison 2018 war es, das Frühwarnsystem dahingehend weiterzuentwickeln, dass mehr Badetage resultieren, ohne dass die Prognosegenauigkeit für Badeverbote dadurch reduziert wird - entsprechende Wetterverhältnisse vorausgesetzt.

Das gelang im Jahr 2018 durch eine Erhöhung des Grenzwerts für die Tagesniederschlagssumme an den sechs relevanten Niederschlagsmessstellen im Einzugsgebiet der Badestelle von fünf auf sieben Millimeter, ab dem ein Badeverbot erteilt wird. Betrachtet wird dabei der Bewertungstag selbst und zwei Tage zuvor. Anders als im Jahr 2017 muss der Grenzniederschlag an mindestens drei Stationen überschritten sein. Um lokale Starkregenereignisse zu erfassen, wurde zusätzlich ein Starkregenkriterium eingeführt, das ab einer Tagesniederschlagssumme von neun Millimetern an mindestens einer Station im Untersuchungsgebiet ein Badeverbot ausgibt.

Zusätzlich wurde untersucht, ob Wasserstandsmessungen zur Bestimmung des Zeitpunkts und der Dauer von Entlastungsereignissen an den Regenüberlaufbecken und Stauraumkanälen, die in den Baldeneysee entlasten, gute Prognoseergebnisse für hygienische Überschreitungen liefern und somit im Frühwarnsystem berücksichtigt werden sollten. Anfang 2018 sind erstmalig die technischen Voraussetzungen geschaffen worden, die es ermöglichen, die aktuellen Daten der Wasserstandsmessungen jederzeit abrufen zu können. Die Datenauswertungen haben gezeigt, dass die Erfassung der Entlastungsereignisse für ein

Frühwarnsystem zur Voraussage von Überschreitungen der hygienischen Überwachungswerte ein hohes Potenzial aufweist. Eine Fortsetzung der Untersuchungen ist daher für das Jahr 2019 vorgesehen [17].

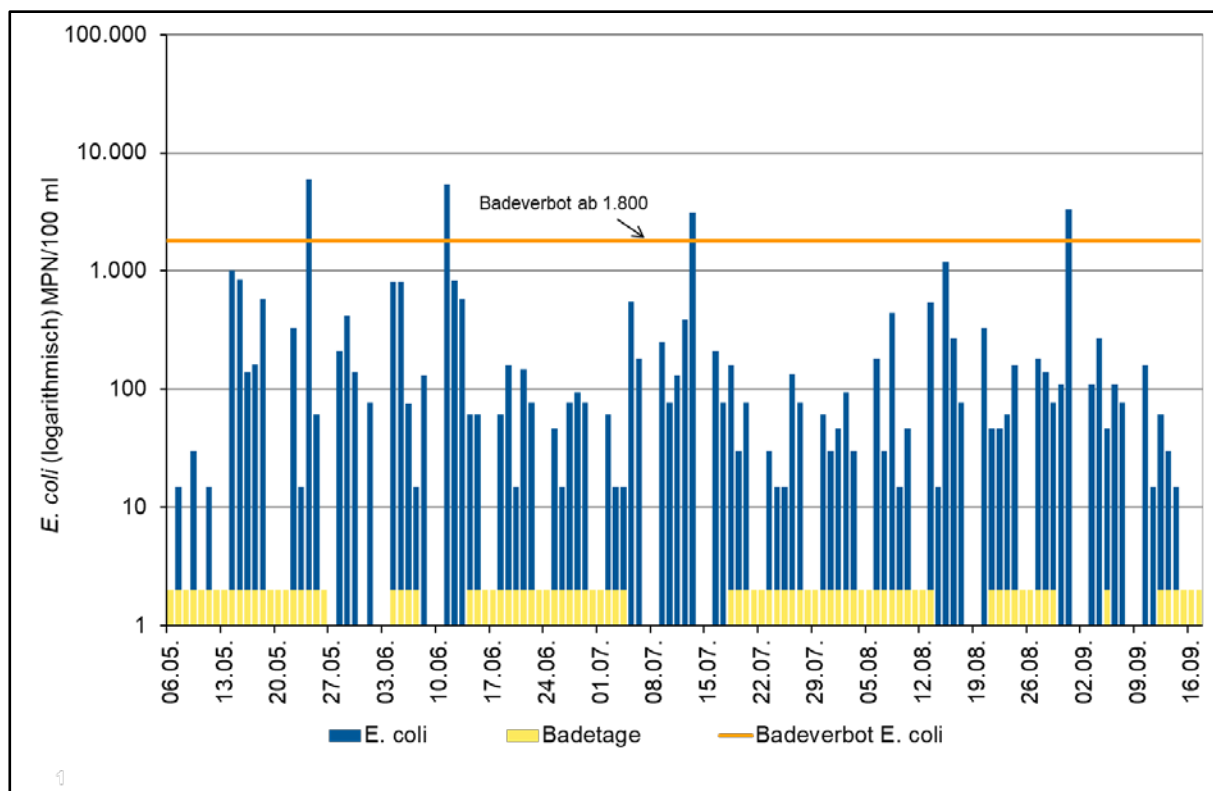


Abbildung 7: Ergebnisse der Badesaison 2018 am Seaside Beach, Messwerte für *E. coli*, Überschreitungen und offizielle Badetage

Diese Weiterentwicklung des Frühwarnsystems hatte zur Folge, dass in der Badesaison 2018 lediglich an 46 von 135 Tagen ein Badeverbot verhängt wurde (Abbildung 7). Die hygienischen Messungen hatten nur an sechs Tagen Überschreitungen der Grenzwerte angezeigt. Zwei der hygienischen Überschreitungen betrafen ausschließlich die intestinalen Enterokokken, nicht aber *E. coli*, was eine Abweichung der Charakteristik von hygienischen Überschreitungen in der Vergangenheit darstellt. In der Badesaison 2018 durfte an 89 von 135 Tagen gebadet werden. Bei Anwendung des Frühwarnsystems aus 2017 auf die Badesaison 2018 wäre es an weiteren 20 Tagen zu einem Badeverbot gekommen [16]. Im Jahr 2018 konnten mit der aktuellen Frühwarnstrategie zwei hygienische Überschreitungen nicht prognostiziert werden, die Frühwarnstrategie aus 2017 hätte nur eine Überschreitung nicht voraussagen können. Vermutlich sind auch in der Badesaison 2018 Ausscheidungen von Wasservögeln oder andere nicht

niederschlagsassoziierte Ereignisse die Ursache. Eine der hygienischen Überschreitungen trat nach einer Trockenwetterperiode von 29 Tagen auf und konnte folglich nicht durch ein niederschlagsbasiertes Frühwarnsystem vorhergesagt werden [17].

Sicherlich hat das modifizierte Frühwarnsystem zur Steigerung der Badetage beigetragen. Allerdings war diese Badesaison auch geprägt von vielen Trockenwettertagen, die ebenfalls die Erhöhung der Anzahl der Badetage begünstigten. Auch für 2018 hat die statistische Auswertung für die realisierten Badetage ergeben, dass Dank des Frühwarnsystems eine gute Badegewässerqualität nach EU-Badegewässerrichtlinie [1] eingehalten wurde [17].

Das in der Badesaison 2017 erkannte Potenzial der Wasserstandsmessdaten zur Erfassung von Entlastungsereignissen aus Regenbecken und damit zur Vorhersage konnte 2018 bestätigt werden, so dass diese Informationen in die zukünftige Frühwarnstrategie aufgenommen werden. Eine weitere Erkenntnis war, dass die Wasserführung der Ruhr und die daraus resultierende Fließzeit zwischen der Einleitungsstelle von Entlastungen aus Regenbecken und dem Badegewässer Seaside Beach mitberücksichtigt werden sollte. So ergaben die Auswertungen der meteorologischen Daten, der Abflüsse der Ruhr und der Konzentrationen von *E. coli* und intestinalen Enterokokken aus dem vergleichsweise trockenen und abflussarmen Jahr 2018, dass bei geringen Abflüssen der Betrachtungszeitraum des Frühwarnsystems auf drei Tage vor dem Bewertungstag erweitert werden sollte. Geringe Abflüsse führen zu überdurchschnittlich langen Fließzeiten, was einerseits mehr Zeit für die Keimreduktion im Gewässer bedeutet (Abbau, Grazing), aber andererseits auch eine geringere Verdünnung der Konzentrationen hygienisch relevanter Mikroorganismen an den Einleitungsstellen zur Folge hat. Auswertungen von Tracerversuchen des Ruhrverbands zur Ermittlung der Fließzeit zwischen dem Einlauf Baldeneysee und der Badestelle Seaside Beach haben ergeben, dass bei einem sehr niedrigen Abfluss von rd. 20 m³/s (ca. MNQ) die Fließzeit ca. 4,4 Tage beträgt [4]. Dies spricht dafür, den Betrachtungszeitraum des Frühwarnsystems in Zukunft von der Wasserführung der Ruhr abhängig zu machen [17].

7. Ausblick

Die erfolgreich verlaufenen Badesaisons 2017 und 2018 haben zur Folge, dass die Flussbadestelle Seaside Beach am Baldeneysee in Essen eine hohe Strahlkraft entwickelt und die Nachbarkommunen großes Interesse zeigen, ebenfalls rechtskonforme Flussbadestellen an der Ruhr zu ermöglichen. Für die Einrichtung

weiterer Badestellen an der Ruhr und für die erforderlichen Anpassungen des Frühwarnsystems wird der Ruhrverband weiterhin seine wasserwirtschaftliche Kompetenz im Einzugsgebiet der Ruhr zur Verfügung stellen. In Essen ist es das gemeinsame Ziel aller beteiligten Stellen, auf der Grundlage der Daten der amtlichen Überwachungsuntersuchungen aus vier aufeinanderfolgenden Jahren die offizielle Bestätigung der EU-Richtlinien-konformen Badegewässerqualität an der Flussbadestelle Seaside Beach zu erhalten.

8. Literatur

- [1] Richtlinie 2006/7/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG, in: Amtsblatt der Europäischen Union vom 04.03.2006, L 64/37
- [2] Ruhrverband: Untersuchungen zur hygienischen Beschaffenheit des Baldeneysees. In: Ruhrgütebericht 2009, Essen, S. 126 - 130
- [3] Verordnung über die Qualität und die Bewirtschaftung der Badegewässer (Badegewässerverordnung) vom 11. Dezember 2007, in: GV. NRW. 2008 S. 138, in Kraft getreten am 16. Februar 2008; geändert durch 1. ÄndVO vom 30. März 2012 (GV. NRW. S. 161), in Kraft getreten am 17. April 2012; 2. ÄndVO vom 25. Oktober 2013 (GV. NRW. S. 641), in Kraft getreten am 28. November 2013
- [4] Merkel, W. u.a. (Hrsg.) (2015): Sichere Ruhr: Gemeinsamer Abschlussbericht aller Verbundprojektspartner, Förderkennzeichen 02WRS1283A bis J inkl. Ergänzungen zur Weiterförderung
- [5] Schoenemann, B., Jardin, N.: Baden in Fließgewässern. Ein Handlungsleitfaden am Beispiel des Baldeneysees & der Unteren Ruhr im Rahmen des BMBF-Projekts Sichere Ruhr (2015), Essen
- [6] Ruhrverband: Baden in der Ruhr – Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt „Sichere Ruhr“. In: Ruhrgütebericht 2015, Essen, S. 112 - 122
- [7] Special Issue: Safe Ruhr, International Journal of Hygiene and Environmental Health, Volume 2019/7 Part B, pp. 627-708, October 2016
- [8] Timm, C., Luther, S., Jurzik, L., Hamza, I.A., Kistemann, T.: Applying QMRA und DALY to assess health risks from river bathing; in [7] pp. 681-692
- [9] Strathmann, M., Horstkott M., Koch, C., Gayer, U., Wingender, J.: The River Ruhr – an urban river under particular interest for recreational use and as a raw water source for drinking water: The collaborative research project “Safe Ruhr“ – microbial aspects; in [7] pp. 643-661
- [10] Raber, W., Bösche, U., Schön, S.: Eröffnung neuer Flussbadestellen - Praxisleitfaden am Beispiel der Berliner Vorstadt Spree (Entwurf), BMBF-Forschungsprojekt FLUSSHYGIENE, Stand April 2018
- [11] Ordnungsbehördliche Verordnung zur Aufrechterhaltung der öffentlichen Sicherheit und Ordnung im Stadtgebiet Essen vom 28.02.2017, Essen

- [12] Deutsche Gesellschaft für das Badewesen e. V. (DFfdB), Richtlinie R 94.12 „Verkehrssicherungs- und Aufsichtspflicht in öffentlichen Naturbädern während des Badebetriebes“, August 2011
- [13] Deutsche Gesellschaft für das Badewesen e. V. (DFfdB), Richtlinie R 94.13 „Verkehrssicherungspflicht an Badestellen an Gewässern“, August 2011
- [14] Mälzer, H.-J., Merkel, W. (2018): Baden in der Ruhr. Unikate, 51, S. 94 - 105
- [15] Ruhrverband: Baden in der Ruhr. In: Ruhrgütebericht 2017, Essen, S. 107 - 115
- [16] Bachmann-Machnik, A., Dittmer, U. (2018): Schlussbericht zum Projekt Baden in der Ruhr, (Ruhrverband - internes Dokument), unveröffentlicht
- [17] Schönfeld, A., Schneider, Y., Mälzer, H.-J., Bachmann-Machnik, A. (2019): Frühwarnsystem zur Bewirtschaftung von Badestellen in Fließgewässern. In: Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 250, Aachen (im Druck)

Korrespondenz an:

Susanne Zander-Hauck

Ruhrverband, Kooperationslaboratorium
Kronprinzenstr. 37
45128 Essen

Tel.: +49 201 1782756

Mail: Zander-Hauck.Susanne@kl-rv-eglv.de

Nachgeschaltete Membranfiltration zur Entfernung antibiotikaresistenter Bakterien und Gene aus Kläranlagenabläufen

Daniela Reif, Katarzyna Slipko, Jörg Krampe, Norbert Kreuzinger

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, TU Wien

Abstract:

Die zunehmende Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien (ARBs) und Genen (ARGs) wird als eines der größten Risiken im Human- und Veterinärmedizinischen Bereich angesehen. In der 2016 von der WHO veröffentlichten politischen Deklaration (A/RES/71/3/2016) ist eine gesamtheitliche Strategie zur Bekämpfung von Antibiotikaresistenzen verankert, die klinische, agrarische aber auch Umweltaspekte im Sinne des „One Health Approach“ vereint. Im Wesentlichen ist dort die Reduktion des Einsatzes an Antibiotika sowie eine Minimierung der Emissionen in die Umwelt gefordert. Nicht nur der Eintrag von ARBs und ARGs durch Kläranlagen oder Gülleausbringung in die Umwelt, sondern auch deren Rückführung zum Menschen im Zuge der Trinkwasseraufbereitung oder Wiederverwendung von gereinigtem Abwasser für die landwirtschaftliche Bewässerung nehmen in dieser gesamthaften Betrachtungsweise eine zentrale Rolle ein. Antibiotikaresistenzen können nicht nur durch lebende Bakterien, sondern auch durch freie, extrazelluläre DNA übertragen werden. Während der Rückhalt von Bakterien durch technische Filtrationssysteme etabliertes Know-How darstellt, gibt es über das Retentionsvermögen von freier extrazellulärer DNA keine Informationen. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb zehn Membrantypen mit unterschiedlichen Cut-Off-Größen (MWCO) auf ihr Retentionsvermögen von DNA getestet. Membranen mit einem MWCO kleiner als 5 kDa konnten 99,90 % der freien extrazellulären DNA entfernen, wobei der Rückhalt aus Kläranlagenablauf geringfügig höher war. Zusätzlich konnten ein Einfluss der DNA-Konformation, Größe und Konzentration auf den Rückhalt festgestellt werden.

Key Words: Weitergehende Abwassereinigung, Membrantechnik, Antibiotikaresistenzen

1 Einleitung

Der zunehmende Einsatz von Antibiotika im human- und veterinärmedizinischen Bereich korreliert mit einer steigenden Anzahl an antibiotikaresistenten Bakterien (ARBs) und antibiotikaresistenten Genen (ARGs), die in Umweltproben nachgewiesen werden können (Barancheshme and Munir 2018, Bengtsson-Palme et al. 2016, Sharma et al. 2016, WHO 2014). Während in den letzten Jahren das Vorkommen von ARBs und ARGs besonders im klinischen und agrarischen Bereich untersucht wurde, deuten neuere Studien daraufhin das die Umwelt einen weiteren wichtigen Verbreitungspfad für ARBs und ARGs darstellt (Bengtsson-Palme et al. 2018, Larsson et al. 2018). Seitens der WHO wurde das Thema der Antibiotikaresistenzen (AR) 2014 zur „most significant threat to human health“ ernannt und ein sogenannter „One Health Approach“ definiert. In diesem Konzept sind Aspekte die Mensch und Tier, aber auch die Umwelt betreffen vereint (WHO 2014).

Kläranlagen wurden als einer der Haupteintragspfade für ARBs und ARGs in die Umwelt identifiziert. Die hohe Dichte an Bakterien und Pathogenen, sowie das Vorkommen von Desinfektionsmitteln, Schwermetallen und Chemikalien bietet das optimale Umfeld für die Selektion von ARBs und die Dissemination von Antibiotikaresistenzen durch horizontalen Gentransfer (Karkman et al. 2018). Dabei kann die Information der Antibiotikaresistenz durch freie extrazelluläre DNA, die beim Zerfall der Zelle entsteht oder bewusst von Bakterien ausgesondert werden kann, an andere Bakterien übertragen werden (de Aldecoa et al. 2017, von Wintersdorff et al. 2016). Verschiedene Studien konnten ARBs und ARGs im Ablauf der biologischen Stufe, aber auch der weitergehenden Prozesse nachweisen (Barancheshme and Munir 2018, Bengtsson-Palme et al. 2016, Rizzo et al. 2013).

Der wissenschaftliche Fokus liegt zum einen auf der Erforschung der Auswirkungen von ARBs und ARGs in der Umwelt und zum anderen auf der Untersuchung bekannter aber auch neuer Verfahren zur Reduktion des Eintrags von ARBs und ARGs.

Bekannte Verfahren zur Desinfektion von Kläranlagenablauf zielen auf eine Reduktion lebensfähiger Organismen ab. Da die Information der Antibiotikaresistenz auch durch tote Bakterien, Plasmide oder Genfragmente verbreitet werden kann, sind diese Maßnahmen zu kurz gegriffen. Eine Zerstörung der Zellwände durch Strahlung oder Oxidation führt etwa zu einer

zusätzlichen Freisetzung von genetischem Material (Czekalski et al. 2016), (Alexander et al. 2016).

Membranfiltration wird zur weitergehenden Entkeimung von Kläranlagenabläufen bzw. zur Aufbereitung von Trinkwasser eingesetzt. Die Entfernung beruht dabei vorwiegend auf einem Siebeffekt. Andere physiochemische Prozesse wie Adsorption und elektrostatische Abstoßung können einen zusätzlichen Beitrag zum Rückhalt liefern. Obwohl in den vergangenen Jahren intensive Forschung zum Rückhalt organischer Spurenstoffe betrieben wurde, sind nur wenige Kenntnisse zum Verhalten freier extrazellulärer DNA bei Membranfiltration vorhanden.

(Latulippe et al. 2007) und (Arkhangelsky et al. 2011) untersuchten das Strömungsverhalten von Plasmiden durch Ultrafiltrationsmembranen und berichteten, dass das eingesetzte „*supercoiled plasmid*“ circa eine Größenordnung kleinere Poren passieren kann. Durch die Strömung in den Poren kommt es zu einer Elongation des Plasmids, welches in Folge permeiert. (Breazeal et al. 2013) testete das Rückhaltervermögen verschiedener Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen für Plasmid aus sterilen Bufferlösungen und Kläranlagenablauf. Ein signifikanter Rückhalt wurde dabei für Membranen mit einem MWCO (molecular weight cut off) von 100 kDa erreicht.

2 Fragestellung

Das wesentliche Ziel der Untersuchungen war, den Rückhalt von freier extrazellulärer DNA für 10 unterschiedliche Membrantypen mit einem MWCO zwischen 0,3 µm und 150 Da (Mikrofiltration bis Umkehrosiose) in destilliertem Wasser und vorfiltriertem Kläranlagenablauf (0,3 µm) zu evaluieren. Folgende Hypothesen wurden dabei getestet:

- i) Die Kläranlagenablaufmatrix beeinflusst den Rückhalt freier extrazellulärer DNA.
- ii) Der Siebeffekt ist der Hauptmechanismus durch den freie extrazelluläre DNA zurückgehalten werden kann. Daher steigt mit sinkendem MWCO das Rückhaltevermögen.
- iii) Größe, Konformation und DNA Konzentration beeinflussen das Rückhaltevermögen der Membran.

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsreihen

In Tabelle 1 ist ein Überblick über die durchgeführten Versuchsreihen und die dabei eingesetzten Feed Kompositionen bzw. Quantifizierungsmethoden gegeben. Die Untersuchungsschwerpunkte der jeweiligen Versuchsreihen sind im Folgenden angeführt:

- **Versuchsreihe A:** Durch Filtrationen einer Lösung aus destilliertem Wasser (dH_2O) und „*supercoiled pure plasmid*“ kann das Rückhaltevermögen der verschiedenen Membrantypen evaluiert werden. Mittels Echtzeit-PCR (qPCR) wird die Anzahl des Gens *sull* in den Feed- und Permeatproben bestimmt. Eine Verfälschung des Ergebnisses durch Kontaminationen mit DNA Resten aus vorangegangenen Untersuchungen sowie einer Hintergrundbelastung kann dadurch ausgeschlossen werden.
- **Versuchsreihe B:** Stellt im Wesentlichen eine Wiederholung der Versuchsreihe A dar. Allerdings erfolgt die Evaluierung des Rückhalts durch ein anderes Quantifizierungsverfahren (PicoGreen), wodurch nicht nur das *sull* Gen, sondern die gesamte Menge an freier extrazellulärer DNA erfasst wird.
- **Versuchsreihe C:** Untersucht den Einfluss der Abwassermatrix auf den Rückhalt freier extrazellulärer DNA. Der verwendete Kläranlagenablauf wurde mit einer $0,3 \mu m$ Mikrofiltrationsmembran vorfiltriert, um Bakterien, die das Ergebnis z.B. durch die Freisetzung zusätzlicher DNA verfälschen können, zu entfernen.
- **Versuchsreihe D:** Der Einfluss der DNA Struktur auf den Rückhalt wird für die Ultrafiltrationsmembran UF2 und die Umkehrosomosemembran RO1 evaluiert.
- **Versuchsreihe E:** Drei verschiedene Konzentrationen an freier extrazellulärer DNA werden mit der Umkehrosomosemembran RO1 filtriert und der Einfluss auf den Rückhalt untersucht.

Um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, wurden zusätzliche Kontrolltests implementiert:

- Vor und nach jedem Versuch wurden Filtrationen mit destilliertem, autoklaviertem Wasser, durchgeführt um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Kontaminationen zu vermeiden.

- Die Stabilität der freien extrazellulären DNA in autoklaviertem Wasser wurde über 96 Stunden überwacht.
- Integritätsuntersuchungen an den Membranen gemäß der Herstellerangabe wurden vor und nach den Versuchen durchgeführt.

Tabelle 1: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen; inklusive der eingesetzten Feed Komposition und der jeweiligen Quantifizierungsmethode

Versuchsreihe	Verwendete DNA			Feed		Quantifizierung	
	SPP	MPL	LP	dH2O	ABL	PG	qPCR
A	x			x			x
B		x		x		x	
C		x			x	x	
D	x	x	x	x		x	x
E		x		x		x	

SPP = supercoiled pure plasmid; MPL = Mischung Plasmid + lineare DNA Fragmente;
 LP = linearisiertes Plasmid
 dH2O = autoklaviertes, destilliertes Wasser; ABL = filtrierter Kläranlagenablauf (0,3 µm)
 PG = PicoGreen; qPCR = quantitative Echtzeit-PCR

3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit dem Membranprüfstand “Memcell Classic” der Firma “osmo- membrane systems” (Deutschland) durchgeführt. Die aktive Membranfläche beträgt 80 cm². Ein R&I-Fließbild der Anlage ist in Abbildung 1 ersichtlich.

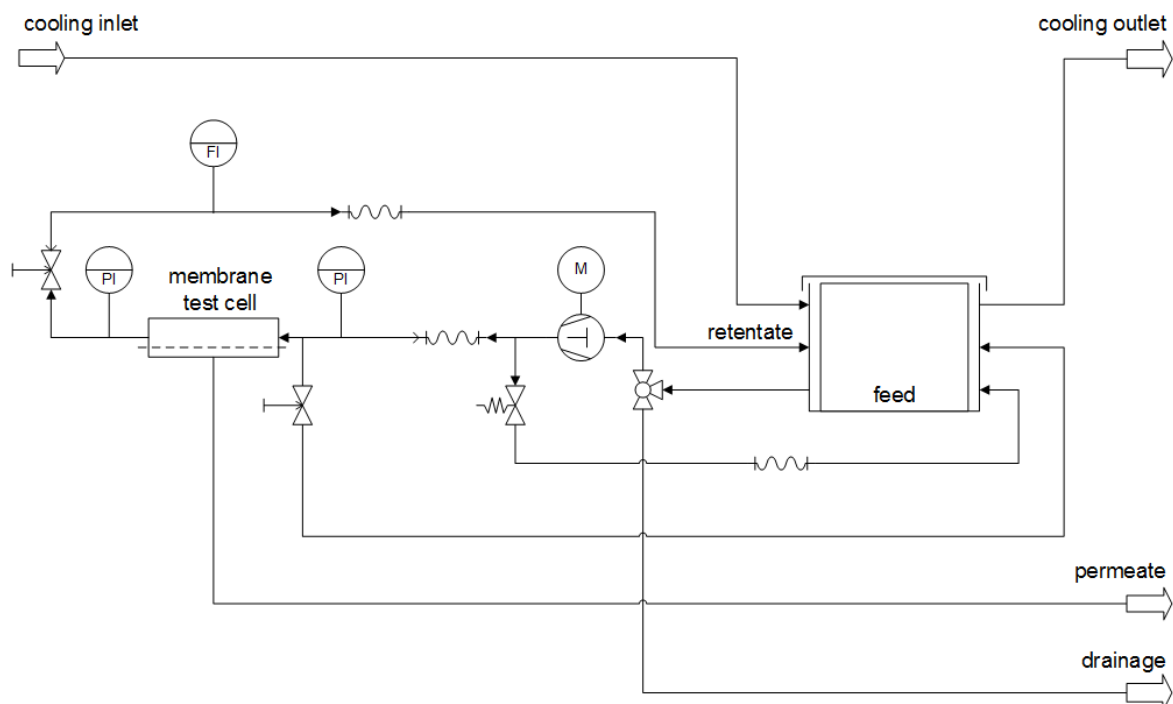


Abbildung 1: Fließbild des verwendeten Membranprüfstands der Firma „osmo“

Jeweils 600 mL einer freien extrazellulären DNA Lösung mit einer Konzentration zwischen 500 und 700 $\mu\text{g/L}$ wurden in den Vorlagebehälter gegeben und die Probe F_0 entnommen. Danach wurde die Filtration mit dem entsprechenden Druck gestartet. Nachdem 290 mL Permeat gewonnen wurden, wurden 10 mL Permeatprobe P direkt am Auslass der Membrantestzelle in einem sterilen Gefäß aufgefangen. Die Filtration wurde beendet und eine weitere Probe aus dem Vorlagebehälter F_F entnommen.

3.3 Untersuchte Membranen

Um einen Überblick über das Rückhaltevermögen der Membranfiltration freier extrazellulärer DNA zu bekommen, wurden zehn Membranen mit unterschiedlicher Porengröße bzw. MWCO, Material und Ladung getestet. Die Charakteristiken der einzelnen Membranen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2: Charakteristiken der eingesetzten Mikro-, Ultra-, Nano- sowie Umkehrosomemembranen

Membran	Porengröße [μm]	MWCO [Da]	Material	Ladung	Betriebsdruck [bar]
MF1	0,3 μm	-	PVDF		6
UF1	0,04 μm	-	Polyethersulfon		2
UF2	-	20 000	Polyethersulfon		10
UF3	-	10 000	Polyethersulfon		10
UF4	-	5 000	Polyethersulfon		12
UF5	-	2500	Polyamid	negativ	24
NF1	-	400	Polyamid	negativ	40
NF2	-	150 – 300	Thin-Film	neutral	38
RO1	-	200	Urea-Polyamid	negativ	40
RO2	-	-	Polyamid	neutral	40

3.4 Beschreibung der eingesetzten DNA

Das eingesetzte Plasmid (pNORM1) wurde bereits von (Rocha et al. 2018) beschrieben. Die Länge des Plasmids beträgt 3.342 bp (Basenpaare), es enthält ein funktionelles Ampicillin resistentes Gen (*blaTEM*) und PCR Fragmente für *int1*, 16S rDNA sowie verschiedene resistente Gene (*sul1*, *qnrS1*, *ctx – m – 32*, *vanA*). Zudem enthält das Plasmid verschiedene Restriktions-Schnittstellen die eine Linearisierung durch die Zugabe verschiedener Enzyme (unter anderem: BamHI) erlauben.

3.4.1 Supercoiled pure plasmid (SPP)

Das „*supercoiled pure plasmid*“ wurde aus Kulturen von transformierten Library Efficiency™ DH5α™ Competent Cells (Invitrogen) mittels E.Z.N.A.® Plasmid DNA Mini Kit (Omega Bio-Tek) gemäß dem Herstellerprotokoll extrahiert. Das Plasmid hat eine Größe von circa 2.172 kDa.

3.4.2 Mischung aus Plasmid und linearen DNA Fragmenten

Die Mischung aus Plasmid und linearen DNA Fragmenten wurde aus Kulturen von transformierten Library Efficiency™ DH5α™ Competent Cells (Invitrogen) gemäß des von (Gerhardt 1994) beschriebenen und adaptierten „alkaline pH“ Protokoll extrahiert und durch nachfolgende Schritte aufgereinigt. Die DNA Mischung besteht zu circa 2 % aus Plasmiden und 98 % linearen DNA Fragmenten die eine Größe zwischen 162,5 kDa und 325 kDa aufweisen.

3.4.3 Lineares Plasmid

Zur Herstellung des linearen Plasmids wurde die Mischung aus Plasmid und linearen DNA Fragmenten mit dem Enzym BamHI versetzt.

3.5 Quantifizierungsmethoden

3.5.1 Quantitative Echtzeit-PCR (qPCR)

Die Quantifizierung der DNA Konzentration im Feed und Permeat erfolgte durch die Bestimmung der Anzahl der *sulI* Gen PCR Amplikons mittels SYBR Green Echtzeit-PCR Analyse.

3.5.2 PicoGreen (PG)

Die DNA Konzentration in den Feed-, Retentat- und Permeatproben wurde mittels der Fluoreszenz Methode PicoGreen (Quant-iT PicoGreen dsDNA Assay Kit (Thermo Fisher Scientific)) und dem Eppendorf BioSpectrometer® gemäß dem Herstellerprotokoll gemessen.

3.6 Angewandte Berechnungen

Folgende Berechnungen wurden zur Bewertung des Rückhalts der freien extrazellulären DNA (Ret = Retention) und der Massenbilanz (M_{loss} = Massenverlust) angewendet:

$$Ret [\%] = \frac{C_{F0} - C_P}{C_{F0}} \times 100$$

$$M_{loss} [\%] = \frac{c_{F0} \times V_{F0} - c_{FF} \times V_{FF} - c_P \times V_P}{c_{F0} \times V_{F0}} \times 100$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rückhalt der „*supercoiled pure plasmid*“ DNA und der DNA Mischung (Plasmid + lineare DNA Fragmente)

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass Membranfiltration gut zur Reduktion von freier extrazellulärer DNA geeignet ist. Membranen mit einem MWCO kleiner als 20 kDa konnten freie extrazelluläre DNA zu mehr als 90 % zurückhalten. Nanofiltrationsmembranen und die Umkehrosomemembran RO2 zeigten Entfernungsraten von mehr als 99,90 % sowohl aus destilliertem, autoklaviertem Wasser als auch aus Kläranlagenablauf.

Die Resultate der qPCR Analysen der „*supercoiled pure plasmid*“ DNA wurden durch die Wiederholung der Versuche und erneuten Quantifizierung der DNA Mischung mittels der PicoGreen Quantifizierungsmethode bestätigt. Die Ergebnisse werden im weiteren genauer ausgeführt:

In Versuchsreihe A (dargestellt in Abbildung 2 konnte der größte Rückhalt mit der Umkehrosomemembran RO2 erreicht werden. Die Permeatkonzentration lag dabei unter dem LOQ der qPCR Quantifizierungsmethode, was einer Reduktion um 4 log Stufen, daher einem Rückhalt von mehr als 99,99 % entspricht. Mit der Nanofiltrationsmembran NF2 konnte eine Reduktion der freien extrazellulären DNA von 3,63 log erreicht werden. Die Ultrafiltrationsmembranen UF2 und UF3 resultieren in 3,38 und 3,46 log Reduktion. Die Membranen MF1 und UF2 zeigten den niedrigsten Rückhalt mit 0,06 log Reduktion und 0,12 log Reduktion.

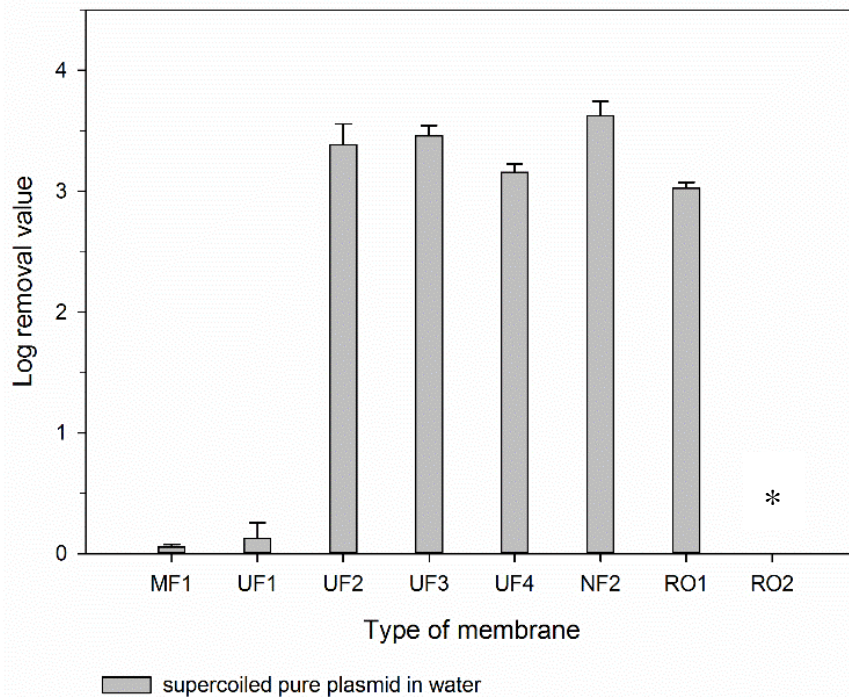


Abbildung 2: Logarithmische Reduktion der freien extrazellulären DNA aus destilliertem, autoklaviertem Wasser für verschiedenen Membrantypen.

* Da die Permeatkonzentration der RO2 Filtration unter dem LOQ lag, kann kein Wert dargestellt werden. Die Entfernung > 4 log Stufen.

Die Retentionsraten der DNA Mischung aus Plasmiden und linearen Fragmenten sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Filtrationen mit vorfiltriertem Kläranlagenablauf zeigten leicht erhöhte Rückhalteraten.

Tabelle 3: Rückhalt der Mischung aus Plasmiden und linearen DNA Fragmenten aus destilliertem, autoklaviertem Wasser und Kläranlagenablauf

Membrantyp	Rückhalt der DNA Mischung in [%]	
	dH2O	filtrierter Kläranlagenablauf
MF1	4.70 ± 6.43	2.13 ± 6.24
UF1	4.72 ± 6.31	10.46 ± 11.99
UF2	94.73 ± 0.36	96.78 ± 0.41
UF3	95.12 ± 0.32	96.27 ± 0.70
UF4	98.88 ± 0.00	99.73 ± 0.00
UF5	99.36 ± 0.06	99.16 ± 0.30
NF1	> 99.90 (below LOQ)	> 99.90 (below LOQ)
NF2	> 99.90 (below LOQ)	> 99.90 (below LOQ)
RO1	99.48 ± 0.09	99.66 ± 0.52
RO2	> 99.90 (below LOQ)	> 99.90 (below LOQ)

Da die eingesetzten DNA Moleküle viel größer als der MWCO der Membranen waren, ist davon auszugehen, dass der Siebeffekt den Hauptentfernungsmechanismus darstellt. Allerdings konnte in nahezu allen Permeatproben der Ultrafiltrationsmembranen freie extrazelluläre DNA nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Ergebnisse von (Latulippe and Zydney 2011) und (Arkhangelsky et al. 2011), die dieses Permeationsphänomen durch die Elongation der DNA im Strömungsfeld der Membranpore erklären. Da bedeutet, dass sich die DNA im Porenfluss „streckt“ und sich somit durch die Pore schlängeln kann.

In den Permeatproben der Lösungsdiffusionsmembranen konnte ebenfalls freie extrazelluläre DNA, wenn auch in sehr geringen Konzentrationen, nachgewiesen werden. Dabei zeigten Membranen mit negativer Ladung ein schlechteres Rückhaltevermögen, als neutrale Membranen.

Die Filtration freier extrazellulärer DNA in Kläranlagenablauf zeigte leicht erhöhte Retentionsraten im Vergleich zu Filtrationen in destilliertem, autoklaviertem Wasser, was wahrscheinlich auf Interaktionen der DNA mit der Kläranlagenablaufmatrix zurückzuführen ist.

4.2 Einfluss der DNA Konformation und Konzentration

Die Filtration der drei verschiedenen DNA Konfigurationen zeigte, dass der geringste Rückhalt für linearisiertes Plasmid (UF2: 89,39 % RO1: 84,82 %) und der höchste für „*supercoiled pure plasmid*“ (UF2: 99,95 % RO1: 99,91 %) erreicht wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.

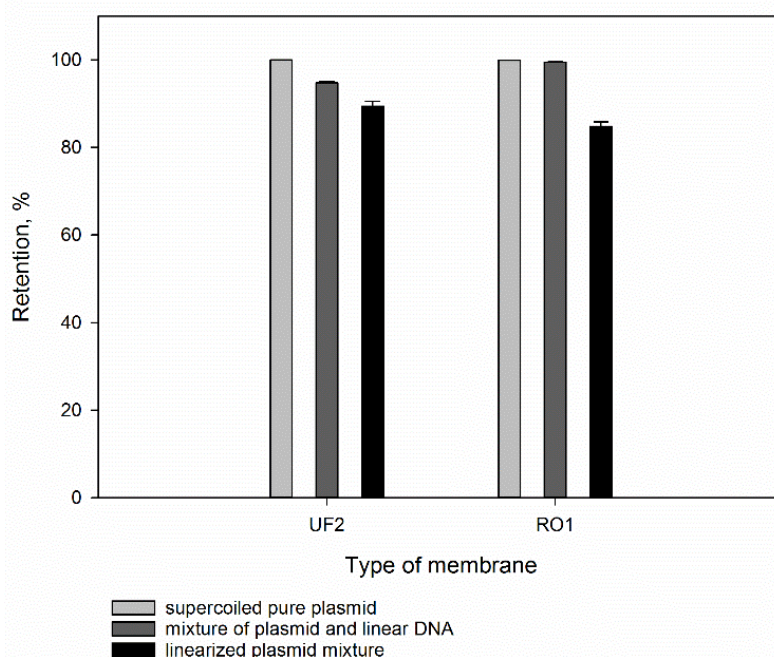


Abbildung 3: Einfluss der DNA Konformation auf den Rückhalt bei Filtration mit der Ultrafiltrationsmembran UF1 und der Umkehrosomosemembran RO1

Linearisierte DNA besitzt im Vergleich zu „*supercoiled plasmid*“ DNA eine größere Dehnbarkeit und Flexibilität. Somit kann sie bei Porenfiltration leichter vom Strömungsfeld erfasst werden. Für Lösungsdiffusionsmembranen wird vermutet, dass die kleineren linearisierten DNA Fragmente ein besseres Lösungsverhalten im Membranmaterial aufweisen und somit besser permeieren können.

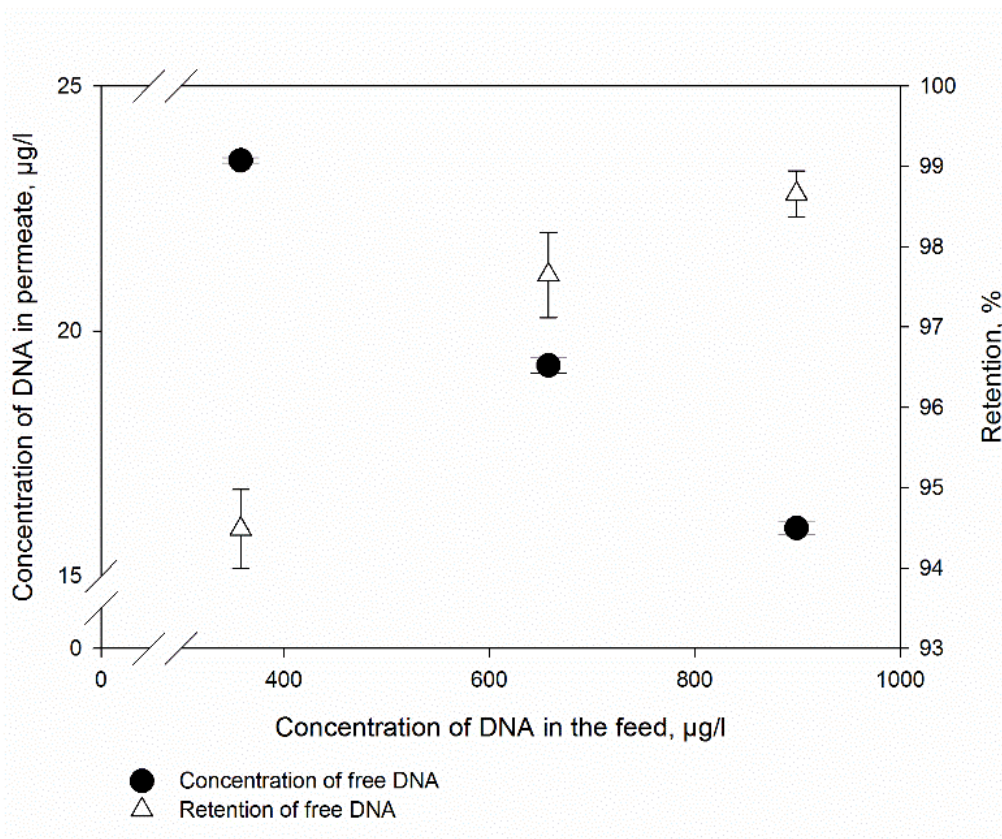


Abbildung 4: Einfluss der Konzentration freier extrazellulärer DNA im Feed auf die Konzentration im Permeat und den Rückhalt

Für die Umkehrosomemembran wurden Versuche mit variierender Feedkonzentration durchgeführt, um den Einfluss auf den Rückhalt feststellen zu können. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 4) zeigen, dass die Permeatkonzentration mit erhöhter Feedkonzentration abnimmt.

Die Abschätzung der Massenbilanz zeigt, dass bei höheren Feedkonzentrationen der Anteil an adsorbierter DNA steigt, wogegen der Anteil an durch den Siebeffekt und elektrostatische Abstoßung entfernter DNA sinkt. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei erhöhten Feedkonzentrationen eine höhere Anzahl an großen Molekülen zurückgehalten wird und die Passage durch die Membran für kleinere Fragmente blockiert wird. Zusätzlich ist es möglich, dass die Ladung der Membran dadurch beeinflusst wird.

5 Zusammenfassung

- Membranen mit einem MWCO kleiner als 20 kDa konnten sowohl „*supercoiled pure plasmid*“, als auch lineare Fragmente zu mehr als 90 % zurückhalten.
- Freie extrazelluläre DNA kann durch Elongation im Strömungsfeld die Poren von Ultrafiltrationsmembranen passieren.
- Die Größe, Konformation und die Konzentration der freien extrazellulären DNA spielt eine wichtige Rolle für den Rückhalt.
- Filtrationen freier extrazellulärer DNA aus Kläranlagenabläufen zeigten ein leicht erhöhtes Retentionsverhalten im Vergleich zu Filtrationen von autoklaviertem, destilliertem Wasser.

6 Literatur

- Alexander, J., Knopp, G., Dotsch, A., Wieland, A. and Schwartz, T. (2016) Ozone treatment of conditioned wastewater selects antibiotic resistance genes, opportunistic bacteria, and induce strong population shifts. *Science of the Total Environment* 559, 103-112.
- Arkhangelsky, E., Sefi, Y., Hajaj, B., Rothenberg, G. and Gitis, V. (2011) Kinetics and mechanism of plasmid DNA penetration through nanopores. *Journal of Membrane Science* 371(1-2), 45-51.
- Barancheshme, F. and Munir, M. (2018) Strategies to Combat Antibiotic Resistance in the Wastewater Treatment Plants. *Frontiers in Microbiology* 8.
- Bengtsson-Palme, J., Hammaren, R., Pal, C., Ostman, M., Bjorlenius, B., Flach, C.F., Fick, J., Kristiansson, E., Tysklind, M. and Larsson, D.G.J. (2016) Elucidating selection processes for antibiotic resistance in sewage treatment plants using metagenomics. *Science of the Total Environment* 572, 697-712.
- Bengtsson-Palme, J., Kristiansson, E. and Larsson, D.G.J. (2018) Environmental factors influencing the development and spread of antibiotic resistance. *Fems Microbiology Reviews* 42(1), 68-80.
- Breazal, M.V.R., Novak, J.T., Vikesland, P.J. and Pruden, A. (2013) Effect of wastewater colloids on membrane removal of antibiotic resistance genes. *Water Research* 47(1), 130-140.
- Czekalski, N., Imminger, S., Salhi, E., Veljkovic, M., Kleffel, K., Drissner, D., Hammes, F., Bürgmann, H. and Von Gunten, U. (2016) Inactivation of antibiotic resistant bacteria and resistance genes by ozone: from laboratory experiments to full-scale wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 50(21), 11862-11871.
- de Aldecoa, A.L.I., Zafra, O. and Gonzalez-Pastor, J.E. (2017) Mechanisms and Regulation of Extracellular DNA Release and Its Biological Roles in Microbial Communities. *Frontiers in Microbiology* 8.

- Gerhardt, P. (1994) *Methods for general and molecular bacteriology*, American Society for Microbiology.
- Karkman, A., Do, T.T., Walsh, F. and Virta, M.P.J. (2018) Antibiotic-Resistance Genes in Waste Water. *Trends in Microbiology* 26(3), 220-228.
- Larsson, D.G.J., Andremont, A., Bengtsson-Palme, J., Brandt, K.K., Husman, A.M.d.R., Fagerstedt, P., Fick, J., Flach, C.-F., Gaze, W.H., Kuroda, M., Kvint, K., Laxminarayan, R., Manaia, C.M., Nielsen, K.M., Plant, L., Ploy, M.-C., Segovia, C., Simonet, P., Smalla, K., Snape, J., Topp, E., Hengel, A.J.v., Verner-Jeffrey, D.W., Virta, M.P.J., Wellington, E.M. and Wernersson, A.-S. (2018) Critical knowledge gaps and research needs related to the environmental dimensions of antibiotic resistance. *Environment International* (117), 132-138.
- Latulippe, D.R., Ager, K. and Zydney, A.L. (2007) Flux-dependent transmission of supercoiled plasmid DNA through ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 294(1-2), 169-177.
- Latulippe, D.R. and Zydney, A.L. (2011) Separation of plasmid DNA isoforms by highly converging flow through small membrane pores. *Journal of Colloid and Interface Science* 357(2), 548-553.
- Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M.C., Michael, I. and Fatta-Kassinos, D. (2013) Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of the Total Environment* 447, 345-360.
- Rocha, J., Cacace, D., Kampouris, I., Guilloteau, H., Jäger, T., Marano, R.B.M., Karaolia, P., Manaia, C.M., Merlin, C., Fatta-Kassinos, D., Cytryn, E., Berendonk, T.U. and Schwartz, T. (2018) Inter-laboratory calibration of quantitative analyses of antibiotic resistance genes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Sharma, V.K., Johnson, N., Cizmas, L., McDonald, T.J. and Kim, H. (2016) A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes. *Chemosphere* 150, 702-714.
- von Wintersdorff, C.J.H., Penders, J., van Niekerk, J.M., Mills, N.D., Majumder, S., van Alphen, L.B., Savelkoul, P.H.M. and Wolffs, P.F.G. (2016) Dissemination of Antimicrobial Resistance in Microbial Ecosystems through Horizontal Gene Transfer. *Frontiers in Microbiology* 7.
- WHO (2014) *Antimicrobial Resistance: Global Report on Surveillance 2014*. Organization, W.H. (ed), Geneva, Switzerland.

Korrespondenz an:

Daniela Reif

Technische Universität Wien,
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Karlsplatz 13/226-1
1040 Wien

Tel.: +43 1 58801-22634

Mail: dreif@iwag.tuwien.ac.at

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Eine von den Wasserbauinstituten an der Technischen Universität Wien, den Instituten für Wasserwirtschaft der Universität für Bodenkultur und dem Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsverband herausgegebene Schriftenreihe

Band Nr		Preis €
1	Das Wasser (1968) Kresser W.	vergriffen
2	Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeitsströmung durch gleichförmig rotierende zylindrische Rohre (1968) Breiner, H.	vergriffen
3	Abwasserreinigung - Grundkurs (1969) von der Emde, W.	vergriffen
4	Abwasserreinigungsanlagen - Entwurf-Bau-Betrieb (1969) 4. ÖWWV-Seminar, Raach 1969	vergriffen
5	Zukunftsprobleme der Trinkwasserversorgung (1970) 5. ÖWWV-Seminar, Raach 1970	vergriffen
6	Industrieabwässer (1971) 6. ÖWWV-Seminar, Raach 1971	vergriffen
7	Wasser- und Abfallwirtschaft (1972) 7. ÖWWV-Seminar, Raach 1972	vergriffen
8	Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik der Grundwasserbeobachtung) (1972) Schmidt, F.	vergriffen
9	Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in der Hydrologie (1972) Pruzinsky, W. Über die Auswertung von Abflußmengen auf elektronischen Rechenanlagen Doleisch, M.:	18
10	1. Hydrologie-Fortbildungskurs (1972)	vergriffen

Band Nr		Preis €
11	Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von HW-Abflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972) Gutknecht, D.	vergriffen
12	Uferfiltrat und Grundwasseranreicherung (1973) 8. ÖWWV-Seminar, Raach 1973	vergriffen
13	Zellstoffabwässer-Anfall und Reinigung (1972) von der Emde W., Fleckseder H., Huber L., Viehl K.	vergriffen
14	Abfluß - Geschiebe (1973) 2. Hydrologie-Fortbildungskurs 1973	vergriffen
15	Neue Entwicklung in der Abwassertechnik (1973) 9. ÖWWV-Seminar, Raach 1974	vergriffen
16	Praktikum der Kläranlagentechnik (1974) von der Emde W.	vergriffen
17	Stabilitätsuntersuchung von Abflußprofilen mittels hydraulischer Methoden und Trendanalyse (1974) Behr, O.:	18
18	Hydrologische Grundlagen zur Speicherbemessung (1975) 3. Hydrologie-Fortbildungskurs 1975	vergriffen
19	Vorhersagen in der Wasserwirtschaft (1976) 1. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1976	10
20	Abfall- und Schlammbehandlung aus wasserwirtschaftlicher Sicht (1976) 11. ÖWWV-Seminar, Raach 1976	vergriffen
21	Zur Theorie und Praxis der Speicherwirtschaft (1977) 2. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977	22
22	Abwasserreinigung in kleineren Verhältnissen (1977) 12. ÖWWV-Seminar, Raach 1977	vergriffen
23	Methoden zur rechnerischen Behandlung von Grundwasserleitern (1977) Baron W., Heindl W., Behr O., Reitinger J.	vergriffen
24	Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes, eines chemischen Betriebes und einer Molkerei (1978) Begert A.	vergriffen
25	Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser (1978) Kroiss H.	vergriffen

Band Nr		Preis €
26	Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage (1978) Gutknecht D.	vergriffen
27	Wasserversorgung-Gewässerschutz (1978) 13. ÖWWV-Seminar, Raach 1978	vergriffen
28	Industrieabwasserbehandlung - Neue Entwicklungen (1979) 14. ÖWWV-Seminar, Raach 1979	vergriffen
29	Probleme der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Raumes (1979) Frischherz H.	vergriffen
30	Beiträge zur Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft (1979) o. Univ.-Prof. DDr. Werner Kresser zum 60. Geburtstag	vergriffen
31	Grundwasserströmungsverhältnisse bei Horizontalfilterrohrbrunnen (1980) Schügerl W.	vergriffen
32	Grundwasserwirtschaft (1980) 3. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1980	25
33	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1) (1980)	vergriffen
34	Behandlung und Beseitigung kommunaler und industrieller Schlämme (1980) 15. ÖWWV-Seminar, Raach 1980	vergriffen
35	Faktoren, die die Inaktivierung von Viren beim Belebungsverfahren beeinflussen (1980) Usrael G.	vergriffen
36	Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren (1980) Flögl W.	vergriffen
37	Ein Beitrag zur Reinigung und Geruchsfreimachung von Abwasser aus Tierkörperverwertungsanstalten (1980) Ruider E.	vergriffen
38	Wasserwirtschaftliche Probleme der Elektrizitätserzeugung (1981) Schiller, G.:	vergriffen
39	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1981) Teil 2	vergriffen

Band Nr		Preis €
40	Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung als zusammengehörige Techniken (1981) 16. ÖWWV-Seminar, Raach 1981	vergriffen
41	Filterbrunnen zur Erschließung von Grundwasser (1981) ÖWWV-Fortbildungskurs 1981	29
42	Zur Ermittlung von Bemessungshochwässern im Wasserbau (1981) Kirnbauer R.	22
43	Wissenschaftliche Arbeiten, Zeitraum 1977 bis 1981 (1981)	25
44	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1981) Teil 3	25
45	Verbundwirtschaft in der Wasserversorgung (1982) ÖWWV-Fortbildungskurs 1982	29
46	Gewässerschutzplanung, deren Umsetzung und Zielkontrolle im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees (1982) Stalzer W.	vergriffen
47	Wechselwirkung zwischen Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen, Erfahrungen und Probleme (1982) 17. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1982	vergriffen
48	Kleinwasserkraftwerke - Notwendigkeit und Bedeutung (1982) Flußstudien: Schwarza, kleine Ybbs, Saalach	vergriffen
49	Beiträge zur Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft (1982) o. Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. v.d. Emde zum 60. Geburtstag	vergriffen
50	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1982) Teil 4	vergriffen
51	Sicherung der Wasserversorgung in der Zukunft (1983) 18. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1983	vergriffen
52	Thermische Beeinflussung des Grundwassers (1983) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1983	vergriffen
53	Planung und Betrieb von Regenentlastungsanlagen (1984) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1984	vergriffen

Band Nr		Preis €
54	Sonderabfall und Gewässerschutz (1984) 19. ÖWWV-Seminar, Gmunden 1984	vergriffen
55	Naturnahes Regulierungskonzept "Pram" (1984)	26
56	Blähschlamm beim Belebungsverfahren (1985) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1985	vergriffen
57	Chemie in der Wassergütewirtschaft (1985) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1985	vergriffen
58	Klärschlamm - Verwertung und Ablagerung (1985) 20. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1985	vergriffen
59	Wasserkraftnutzung an der Thaya (1985) Pelikan B.	23
60	Seminar "Wasser - Umwelt - Raumordnung" (1985)	16
61	Gewässerschutz im Wandel der Zeit Ziele und Maßnahmen zu ihrer Verwirklichung (1985) Fleckseder, H.	vergriffen
62	Anaerobe Abwasserreinigung (1985) Kroiss H.	vergriffen
63	Kleine Belebungsanlagen mit einem Anschlußwert bis 500 Einwohnergleichwerte (1985) Begert A.	vergriffen
64	Belüftungssysteme beim Belebungsverfahren (1986) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1986	vergriffen
65	Planung und Betrieb von Behandlungsanlagen für Industrieabwässer (1986) 21. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1986	vergriffen
66	Ausspracheseminar Grundwasserschutz in Österreich (1986) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1986	29
67	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (5) (1986)	vergriffen
68	Zur mathematischen Modellierung der Abfluestehung an Hängen (1986) Schmid B.H.	22

Band Nr		Preis €
69	Nitrifikation - Denitrifikation (1987) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1987	vergriffen
70	Flußbau und Fischerei (1987)	vergriffen
71	Wasserversorgung und Abwasserreinigung in kleinen Verhältnissen (1987) 22. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1987	vergriffen
72	Wasserwirtschaft und Lebensschutz (1987) Wurzer E.	vergriffen
73	Anaerobe Abwasserreinigung Grundlagen und großtechnische Erfahrung (1988) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1988	vergriffen
74	Wasserbau und Wasserwirtschaft im Alpenraum aus historischer Sicht (1988)	22
75	Wechselbeziehungen zwischen Land-, Forst und Wasserwirtschaft (1988) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1988	vergriffen
76	Gefährdung des Grundwassers durch Altlasten (1988) 23. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1988	vergriffen
77	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (6) (1987)	vergriffen
78	Wasserwirtschaftliche Planung bei mehrfacher Zielsetzung (1988) Nachtnebel, H.P.	25
79	Hydraulik offener Gerinne (1989) Symposium, 1989	vergriffen
80	Untersuchung der Fischaufstiegshilfe bei der Stauhaltung im Gießgang Greifenstein (1988) Jungwirth M., Schmutz S.	vergriffen
81	Biologische Abwasserreinigung (1989) ÖWWV-Fortbildungskurs, 1989, TU-Wien	vergriffen
82	Klärschlamm Entsorgung (1989) 24. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1989	vergriffen
83	Viruskontamination der Umwelt und Verfahren der Kontrolle (1990) 2. Symposium	18

Band Nr		Preis €
84	Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft (1989) ÖWWV-Fortbildungskurs 1989, TU-Wien	29
85	Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Trinkwasseraufbereitung mit Ultraschall, Projekt Abschnitt I (1989) Frischherz H.; Benes E.; Ernst J.; Haber F.; Stuckart W.	18
86	Umfassende Betrachtung der Erosions- und Sedimentationsproblematik (1989) Summer W.	25
87	Großräumige Lösungen in der Wasserversorgung (1990) 25. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1990	vergriffen
88	Revitalisierung von Fließgewässern (1990) Beiträge zum Workshop Scharfling, 1989	vergriffen
89	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1990) Teil 9	vergriffen
90	A Study on Kinematic Cascades (1990) Schmid B.H.	18
91	Snowmelt Simulation in Rugged Terrain - The Gap Between Point and Catchment Scale Approaches (1990) Blöschl G.	18
92	Dateninterpretation und ihre Bedeutung für Grundwasserströmungsmodelle (1990) Blaschke A.P.	nicht erschienen
93	Decision Support Systeme für die Grundwasserwirtschaft unter Verwendung geografischer Informationssysteme (1990) Fürst J.	18
94	Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Trinkwasseraufbereitung mit Ultraschall; Projekt-Abschnitt 1990 (1990) Frischherz H., Benes E., Stuckhart W., Ilmer A., Gröschl M., Bolek W.	18
95	Anaerobe Abwasserreinigung - Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter (1991) Svardal K.	22
96	EDV-Einsatz auf Abwasserreinigungsanlagen (1991) ÖWWV-Fortbildungskurs 1991, TU-Wien	29
97	Entfernung von Phosphorverbindungen bei der Abwasserreinigung (1991) ÖWWV-Fortbildungskurs 1991, TU-Wien	25

Band Nr		Preis €
98	Auswirkungen der Wasserrechtsgesetznovelle 1990 auf Behörden, Planer und Betreiber kommunaler Abwasserreinigungsanlagen - aus technischer, rechtlicher und wirtschaftlicher Sicht (1991) 26. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1991	36
99	Geruchsemissionen aus Abwasserreinigungsanlagen (1991) ÖWWV-Fortbildungskurs 1991,	22
100	Anpassung von Kläranlagen an den Stand der Technik (1992) ÖWWV-Fortbildungskurs 1992, TU-Wien	vergriffen
101	Umweltbezogene Planung wasserbaulicher Maßnahmen an Fließgewässern (1992) Pelikan B.	18
102	Erfassung hydrometeorologischer Elemente in Österreich im Hinblick auf den Wasserhaushalt (1992) Behr O.	i.V.
103	Wasser- und Abfallwirtschaft in dünn besiedelten Gebieten (1992) 27. ÖWWV-Seminar Ottenstein 1992	36
104	Virus Contamination of the Environment (1992) Methods and Control	vergriffen
105	Fließgewässer und ihre Ökologie (1993) ÖWAV-Fortbildungskurs 1992, TU-Wien	22
106	Festlegung einer Dotierwassermenge über Dotationsversuche (1992) Mader H.	22
107	Wasserrechtsgesetznovelle 1990 und neue Emissionsverordnungen (1992) Vorträge anlässlich der UTEC 1992	29
108	Chemische Analytik für einen zeitgemäßen Gewässerschutz (1992) Vorträge anlässlich der UTEC 1992	29
109	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1994) Teil 10 - Beiträge zum Seminar an der Universität für Bodenkultur im November 1994	i.V.
110	Bemessung u. Betrieb von Kläranlagen zur Stickstoffentfernung (1993) ÖWAV-Seminar 1993, TU-Wien	36
111	Wasserreserven in Österreich - Schutz und Nutzung in Gegenwart und Zukunft (1993) 28. ÖWAV-Seminar Ottenstein 1993	vergriffen

112	Contamination of the Environment by Viruses and Methods of Control (1993)	18
113	Wasserkraft () O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. S. Radler anlässlich seiner Emeritierung	vergriffen
114	Klärwärter-Grundkurs (1994) 2. Auflage 1994	vergriffen
115	Beitrag zur Reduzierung der Abwasseremissionen der Bleicherei beim Sulfatverfahren (1994) Urban W. ISBN 3-85234-001-2	22
116	Eigenüberwachung von Abwasserreinigungsanlagen für den Gewässerschutz (1994) ÖWAV-Seminar 1994, TU-Wien ISBN 3-85234-002-0	25
117	Abwasserreinigungskonzepte - Internationaler Erfahrungsaustausch über neue Entwicklungen (1995) ÖWAV-Seminar 1994, TU Wien ISBN 3-85234-003-9	25
118	3 Jahre WRG-Novelle (1994) 29. ÖWAV-Seminar: Ottenstein 1994 ISBN 3-85234-004-7	19
119	Landeskulturelle Wasserwirtschaft (1994) anlässlich der Emeritierung von o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Supersperg	vergriffen
120	Gewässerbetreuungskonzepte - Stand und Perspektiven (1994) Beiträge zur Tagung an der BOKU 1994 ISBN 3-85234-010-1	32
121	Generelle Entwässerungsplanung im Siedlungsraum (1996) ÖWAV-Seminar 1995, TU Wien ISBN 3-85234-011-X	29
122	Bedeutung von geowissenschaftlicher Zusatzinformation für die Schätzung der Transmissivitätsverteilung in einem Aquifer (1994) Kupfersberger H.	18
123	Modellierung und Regionalisierung der Grundwassermengenbildung und des Bodenwasserhaushaltes (1994) Holzmann, H.	22

124	Pflanzenkläranlagen - Stand der Technik, Zukunftsaspekte (1995) ÖWAV-Seminar, BOKU Wien ISBN 3-85234-014-4	22
125	Abwasserreinigung - Probleme bei der praktischen Umsetzung des Wasserrechtsgesetzes, (1995) ÖWAV-Seminar 1995, TU-Wien ISBN 3-85234-015-2	32
126	Konfliktfeld Landwirtschaft - Wasserwirtschaft (1995) 30. ÖWAV-Seminar, Ottenstein 1995 ISBN 3-85234-016-0	29
127	Alte und neue Summenparameter (1995) ÖWAV-Seminar 1995, TU-Wien ISBN 3-85234-017-9	29
128	Viruskontamination der Umwelt und Verfahren der Kontrolle (deutsch oder englisch) (1995) 4. Symposium Univ.Prof.Dr. R. Walter ISBN 3-85234-019-5	0
129	Einfluß von Indirekteinleitungen auf Planung und Betrieb von Abwasseranlagen (1996) ÖWAV-Seminar 1996, TU-Wien ISBN 3-85234-020-9	vergriffen
130	Zentrale und dezentrale Abwasserreinigung (1996) 31. ÖWAV-Seminar, Ottenstein 1996 ISBN 3-85234-021-7	36
131	Methoden der Planung und Berechnung des Kanalisationssystems (1996) ÖWAV-Seminar 1996, BOKU-Wien ISBN 3-85234-022-5	29
132	Scale and Scaling in Hydrology (1996) Blöschl G. ISBN 3-85234-023-3	vergriffen
133	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (11) (1996) Integrale Interpretation eines zeitgemäßen Gewässerschutzes ISBN 3-85234-024-0	12

-
- | | | |
|------------|---|------|
| 134 | Ein Beitrag zur Charakterisierung von Belüftungssystemen für die biologische Abwasserreinigung nach dem Belebungsverfahren mit Sauerstoffzufuhrmessungen (1996)
Frey W.
ISBN 3-85234-025-X | 22 |
| 135 | Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgebendem Industrieabwassereinfluß (1996)
Nowak O.
ISBN 3-85234-026-8 | 36 |
| 136 | 1. Wassertechnisches Seminar (1996)
Nebenprodukte von Desinfektion und Oxidation bei der Trinkwasseraufbereitung
ISBN 3-85234-027-6 | i.V. |
| 137 | Modellanwendung bei Planung und Betrieb von Belebungsanlagen (1997)
ÖWAV - Seminar 1997, TU-Wien
ISBN 3-85234-028-4 | 32 |
| 138 | Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung (1997)
Schweighofer P.
ISBN 3-85234-029-2 | 25 |
| 139 | Ein Beitrag zu Verständnis und Anwendung aerober Selektoren für die Blähschlammvermeidung (1997)
Prendl L.
ISBN 3-85234-030-6 | 22 |
| 140 | Auswirkungen eines Kläranlagenablaufes auf abflußschwache Vorfluter am Beispiel der Kläranlage Mödling und des Krottenbaches (1997)
Franz A.
ISBN 3-85234-031-4 | 25 |
| 141 | Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik (1997)
ÖWAV - Seminar 1997, TU-Wien
ISBN 3-85234-032-2 | 36 |
| 142 | Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (11) (1997)
Abfallwirtschaft und Altlastensanierung morgen
ISBN 3-85234-033-0 | 18 |
| 143 | Abwasserbeseitigung und Wasserversorgung in Wien (1997)
Eine ökonomische Beurteilung der Einnahmen, Ausgaben und Kosten
Kosz M.
ISBN 3-85234-034-9 | 22 |

144	Raum-Zeitliche Variabilitäten im Geschiebehaushalt und dessen Beeinflussung am Beispiel der Drau (1997) Habersack H. ISBN 3-85234-035-7	29
145	Fortbildungskurs: Biologische Abwasserreinigung (1998) ÖWAV - Seminar 1998, TU-Wien ISBN 3-85234-036-5	40
146	2. Wassertechnisches Seminar (1998) Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung ISBN 3-85234-037-3	i.V.
147	Eigenüberwachung und Fremdüberwachung bei Kläranlagen (1998) 32. ÖWAV-Seminar , Linz 1998 ISBN 3-85234-038-1	36
148	Grundwasserdynamik (1998) ISBN 3-85234-039-C	36
149	Die Tradition in der Kulturtechnik (1998) Kastanek F. Simulationsanwendung bei der Störung durch poröses Medium (1998) Loiskandl W. ISBN 3-85234-040-4	22
150	Auswirkungen von Niederschlagsereignissen und der Schneeschmelze auf Karstquellen (1998) Steinkellner M. ISBN 3-85234-041-1	36
151	Experiences with soil erosion models (1998) ISBN 3-85234-042-X	29
152	Ein Beitrag zur Optimierung der Stickstoffentfernung in zweistufigen Belebungsanlagen (1998) Dornhofer K. ISBN 3-85234-043-8	25
153	Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt (1998) ÖWAV / UBA Seminar 1998, BOKU Wien ISBN 3-58234-044-6	vergriffen
154	Erfassung, Bewertung und Sanierung von Kanalisationen (1998) ÖWAV Seminar 1999, BOKU Wien ISBN 3-8523-045-4	29

Band Nr		Preis €
155	Nährstoffbewirtschaftung und Wassergüte im Donauraum (1999) ÖWAV - Seminar 1999, TU-Wien ISBN 3-85234-046-2	32
156	Der spektrale Absorptionskoeffizient zur Bestimmung der organischen Abwasserbelastung (1999) UV-Seminar 1998, Duisburg ISBN 3-85234-047-0	22
157	Bedeutung und Steuerung von Nährstoff- und Schwermetallflüssen des Abwassers (1999) Zessner M. ISBN 3-85234-048-9	25
158	Entwicklung einer Methode zur Bewertung von Stoffbilanzen in der Abfallwirtschaft (1999) Rechberger H. ISBN 3-85234-049-7	vergriffen
159	Sicherheit und Gesundheitsschutz auf Abwasseranlagen und deren Evaluierung (2000) ÖWAV – Seminar 2000, TU-Wien ISBN 3-85234-050-0	22
160	Auswirkungen von Klimaänderungen auf die Hydrologie alpiner Einzugsgebiete (2000) Hebenstreit K. ISBN 3-85234-051-9	25
161	Innovative Messtechnik in der Wasserwirtschaft (2000) Präsentation eines Forschungsprojektes ÖWAV – Seminar 2000, BOKU – Wien ISBN 3-85234-052-7	vergriffen
162	Sickerwasser und Oberflächenabdichtung auf Reaktordeponien (2000) ÖWAV - Seminar 2000, Wirtschaftskammer Wien ISBN 3-85234-053-5	25
163	Abfall- und Abwasserentsorgung in kleinen Verhältnissen (2000) ÖWAV - Seminar 2000, Ottenstein ISBN 3-85234-054-3	25
164	Niederschlag-Abfluss-Modellierung – Simulation und Prognose (2000) ÖWAV-Seminar 2000, TU Wien ISBN 3-85234-055-1	i.V.

-
- | | | |
|-----|--|------|
| 165 | Mehrdimensionale Abflussmodellierung am Beispiel der Lafnitz (2000)
Habersack, H. / Mayr, P. / Girlinger, R. / Schneglberger, St.
ISBN 3-85234-056-x | 25 |
| 166 | Anpassung von Kläranlagen – Planung und Betrieb (2001)
ÖWAV-Seminar 2001, TU Wien
ISBN 3-85234-057-8 | 40 |
| 167 | Bepflanzte Bodenfilter zur weitergehenden Reinigung von Oberflächenwasser und Kläranlagenabläufen (2001)
Laber J.
ISBN 3-85234-058-6 | 25 |
| 168 | Kanalbetrieb und Niederschlagsbehandlung (2001)
ÖWAV-Seminar 2001, BOKU Wien.
ISBN 3-85234-059-4 | 29 |
| 169 | Development of a Simulation Tool for Subsurface Flow Constructed Wetlands (Entwicklung eines Simulationsmodells für bepflanzte Bodenfilter) (2001)
Langergraber G.
ISBN 3-85234-060-8 | 25 |
| 170 | Simulation von Niederschlagszeitreihen mittels stochastischer Prozessmodelle unter Berücksichtigung der Skaleninvarianz (2001)
Bogner
ISBN 3-85234-061-6 | i.V. |
| 171 | Sewage Sludge Disposal – Sustainable and/or Reliable Solutions (2001)
ÖWAV / EWA Workshop 2001, TU-Wien
ISBN 3-85234-062-4 | 25 |
| 172 | Stickstoffentfernung mit Biofiltern (2002)
Nikolavcic B.
ISBN 3-85234-063-2 | 30 |
| 173 | Anaerobe Abwasserreinigung: Beeinflussende Faktoren der Versäuerung eines Zitronensäurefabrikabwassers (2002)
Moser D.
ISBN 3-85234-064-0 | 20 |
| 174 | Gewässerschutz bei Entlastungsbauwerken der Mischkanalisation (2002)
Fenz R.
ISBN 3-85234-065-9 | 25 |
| 175 | Wechselwirkung von physikalischen, chemischen und biotischen Prozessen in aquatischen Systemen (2002)
Kreuzinger N.
ISBN 3-85234-066-7 | i.V. |
-

-
- | | | |
|------------|---|----|
| 176 | Benchmarking in der Abwasserentsorgung (2002)
ÖWAV Workshop Februar 2002, TU-Wien
ISBN 3-85234-067-5 | 30 |
| 177 | Klärschlamm (2002)
Möglichkeiten und Verfahren zur Verwertung / Entsorgung ab 2004
ÖWAV Seminar April 2002, Wirtschaftskammer Österreich
Schlammbehandlung und Entsorgung
ÖWAV / TU – Workshop September 2000, TU-Wien
ISBN 3-85234-068-3 | 30 |
| 178 | Arzneimittel in der aquatischen Umwelt (2002)
ÖWAV Seminar 2002, BOKU Wien
ISBN 3-58234-069-1 | 30 |
| 179 | Untersuchungen zur Entfernung natürlicher radioaktiver Stoffe aus
Trinkwasser und Überblick zu deren Verbreitung in Österreich (2002)
Staubmann, K.
ISBN 3-85234-070-5 | 25 |
| 180 | Zum Fließwiderstandsverhalten flexibler Vegetation (2002)
Stephan, U.
ISBN 3-85234-071-3 | 30 |
| 181 | Understanding and Estimating Floods at the Regional Scale (2002)
Merz, R.
ISBN 3-85234-072-1 | 30 |
| 182 | Kanalmanagement - Neues Schlagwort oder alte Herausforderung ? (2003)
ÖWAV Seminar 2003, BOKU Wien
ISBN 3-85234-073-X | 30 |
| 183 | Fortbildungsseminar Abwasserentsorgung (2003)
ÖWAV Seminar Februar 2003, TU-Wien
ISBN 3-85234-074-8 | 40 |
| 184 | Klärschlamm (2003)
ÖWAV Seminar November 2003, TU-Wien
ISBN 3-85234-075-6 | 30 |
| 185 | Nachhaltige Nutzung von Wasser (2003)
Endbericht zu Modul MU11 im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Nachhaltige
Entwicklung österreichischer Kulturlandschaften“
ISBN 3-85234-076-4 | 30 |
-

-
- | | | |
|------------|--|-------------------|
| 186 | Inspektion von Kanalisationen (inkl. Umsetzung ÖNORM EN 13508-2)
ÖWAV-Informationsveranstaltung 2004, BOKU Wien
ISBN 3-85234-077-2 | 30 |
| 187 | Datengewinnung, -verwaltung und -nutzung in der Wassergütewirtschaft (2004)
ÖWAV Seminar März 2004, TU-Wien
ISBN 3-85234-078-0 | 40 |
| 188 | CSB-Elimination in höchstbelasteten Belebungsstufen und ihre Auswirkung auf die Stickstoffelimination von zweistufigen Anlagen unter dem Gesichtspunkt der mathematischen Modellierung (2004)
Haider, S.
ISBN 3-85234-079-9 | 30 |
| 189 | Beitrag zum Benchmarking von Abwasserreinigungsanlagen (2004)
Lindtner, S.
ISBN 3-85234-080-2 | 25 |
| 190 | Öffentlichkeitsarbeit auf Kläranlagen (2004)
ÖWAV Seminar Juni 2004, St. Pölten
ISBN 3-85234-081-0 | 30 |
| 191 | Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung (2004)
Clara, M.
ISBN 3-85234-082-9 | 25 |
| 192 | Chemie in der Wassergütewirtschaft (2005)
ÖWAV Seminar Februar 2005, TU Wien
ISBN 3-85234-083-7 | 45 |
| 193 | Three dimensional numerical modelling of turbulent river flow using polyhydral finite volumes (2005)
Tritthart, M.
ISBN 3-85234-084-5 | 30 |
| 194 | Abwasserentsorgung im ländlichen Raum (2005)
ÖWAV Seminar November 2005, BOKU Wien
ISBN 3-85234-085-3 | Preis auf Anfrage |
| 195 | Betriebserfahrungen moderner Kläranlagen (2006)
ÖWAV Seminar Februar 2006, TU-Wien
ISBN 3-85234-086-1 | 40 |
-

-
- | | | |
|------------|---|------|
| 196 | Kanalmanagement 2006 – Praxisberichte und Projektergebnisse (2006)
ÖWAV-Informationsveranstaltung 2006, BOKU
ISBN 3-85234-087-X | 30 |
| 197 | Methoden der hydrologischen Regionalisierung (2006)
ÖWAV-Seminar 2006, TU Wien
ISBN 3-85234-088-8 | 30 |
| 198 | Process based regionalisation of low flows (2006)
Laha, G.
ISBN-10 3-85234-089-6
ISBN-13 978-3-85234-089-0 | 30 |
| 199 | Hochwasservorhersage – Erfahrungen, Entwicklungen & Realität (2006)
ÖWAV-Seminar 2006, TU Wien
ISBN-10 3-85234-090-X
ISBN-13 978-3-85234-090-6 | 30 |
| 200 | Scale and stream network structure in geostatistical hydrological analyses
(Geostatistische hydrologische Analysen unter Berücksichtigung von
Skalenaspekten und Gewässernetzstruktur) (2007)
Skøien, J. O.
ISBN-10 3-85234-091-8
ISBN-13 978-3-85234-091-3 | i.V. |
| 201 | Der kombinierte Ansatz, das Wechselspiel zwischen Emission und Immission -
Neue Herausforderungen bei Abwasserentsorgung und Gewässerschutz (2007)
ÖWAV Februar Seminar 2007, TU-Wien
ISBN-13 978-3-85234-093-7 | 45 |
| 202 | Betrieb von Kläranlagen - Grundkurs
Neuaufgabe 2013
ISBN-13 978-3-85234-123-1 | 80 |
| 203 | Kanalmanagement 2007 – Unterirdische Kanalsanierung (2007)
ÖWAV Infoveranstaltung 17. April 2007 an der BOKU Wien
ISBN-13 978-3-85234-095-1 | 30 |
| 204 | Leitungskataster für Trink - und Abwassernetze (2007)
ÖWAV Infoveranstaltung 30. Mai 2007, Wien
ISBN-13 978-3-85234-096-8 | 30 |
| 205 | Geruchs- und Korrosionsprobleme in der Kanalisation (2007)
ÖWAV-Seminar 2007, TU Wien
ISBN 978-3-85234-097-5 | 35 |
-

206	Extreme Abflussereignisse: Dokumentation – Bedeutung – Bestimmungsmethoden (2007) ÖWAV-Seminar 2007, TU Wien ISBN 978-3-85234-098-2	30
207	1. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2007) ÖWAV-Seminar 2007, BOKU ISBN 978-3-85234-099-9	30
208	Biologische Abwasserreinigung - Aktuelle Entwicklungen (2008) ÖWAV Februar Seminar 2008, TU-Wien ISBN 978-3-85234-100-2	45
209	Kanalmanagement 2008 – Betrieb und Mischwasser (2008) ÖWAV Infoveranstaltung 27. März 2008 an der BOKU Wien ISBN 978-3-85234-101-9	30
210	2. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2008) ÖWAV-Seminar 2008, BOKU ISBN 978-3-85234-102-6	30
211	Zur Kenntnis der Schwefelwasserstoffbildung und -vermeidung in Abwasserdruckleitungen (2008) Saračević E. ISBN 978-3-85234-103-3	30
212	Neue Herausforderungen an die Wassergütewirtschaft (2009) ÖWAV Februar Seminar 2009, TU-Wien ISBN 978-3-85234-104-0	vergriffen
213	Hochwasserentstehung in der nördlichen Grauwackenzone Beobachtung - Messung – Modellierung (2009) Endbericht für Forschungsprojekte im Zeitraum 1990 bis 2008 ISBN: 978-3-85234-105-7	30
214	Linking Land Use to Stream Pollution: Pollutant Dynamics and Management Implications (2009) Yillia, Paul T. ISBN 978-3-85234-106-4	25
215	Kanalmanagement 2009 – Hauskanäle - Von der Planung bis zur Sanierung (2009) ÖWAV-Seminar 2009, BOKU ISBN 978-3-85234-107-1	30

-
- | | | |
|-----|--|------------|
| 216 | Hochwässer – Bemessung, Risikoanalyse und Vorhersage (2009)
ÖWAV-Seminar 2009, BOKU
ISBN 978-3-85234-108-8 | 30 |
| 217 | Einsatz der Managementmethode „Benchmarking“ in der Wasserversorgung - spezifische Aspekte der Implementierung, Anwendbarkeit und Folgewirkungen (2009)
Neunteufel, R.
ISBN 978-3-85234-109-5 | 30 |
| 218 | 3. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2009)
ÖWAV-Seminar 2009, BOKU
ISBN 978-3-85234-110-1 | 30 |
| 219 | Abwässer aus Gewerbe und Industrie Indirekt- und Direkteinleiter (2010)
ÖWAV Februar Seminar 2010, TU-Wien
ISBN 978-3-85234-111-8 | vergriffen |
| 220 | Kanalmanagement 2010 – Grundlagen der Sanierungsplanung (2010)
ÖWAV Seminar 1.6.2010, Wien
ISBN 978-3-85234-112-5 | 50 |
| 221 | Anwendungsbezogene Aspekte der operationellen Durchflussvorhersage (2010)
Drabek, U.
ISBN 978-3-85234-113-2 | 50 |
| 222 | 4. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2010)
ÖWAV Seminar 2010, BOKU Wien
ISBN 978-3-85234-114-9 | 30 |
| 223 | Kanalmanagement 2011 – Pumpstationen, Mischwasserbehandlung & Vorstellung des ÖWAV-Regelblattes 42 „Unterirdische Kanalsanierung – Hauskanäle“ (2011)
ÖWAV Seminar 2.2.2011, BOKU Wien
ISBN 978-3-85234-116-3 | 40 |
| 224 | Monitoring auf Kläranlagen
„Daten erfassen, auswerten und anwenden“ (2011)
ÖWAV Februar Seminar 2011, TU-Wien
ISBN 978-3-85234-117-0 | 50 |
| 225 | Kanalmanagement 2012 – Inspektion und Generelle Sanierungsplanung von Kanalisationen (2012)
ÖWAV Seminar 1.2.2012, BOKU Wien
ISBN 978-3-85234-118-7 | 40 |

Band Nr	Preis €
226 Standortbestimmung in der Wassergütewirtschaft (2012) ÖWAV Februar Seminar 2012, TU-Wien ISBN 978-3-85234-119-4	50
227 5. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2012) ÖWAV Seminar 2012, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-120-0	30
228 Flussgebietsmanagement und Nährstoffe (2013) ÖWAV Februar Seminar 2013, TU-Wien ISBN 978-3-85234-121-7	vergriffen
229 Kanalmanagement 2013 – Betrieb von Kanalisationen - Präsentation des ÖWAV-Regelblattes 22 (2013) ÖWAV Seminar 9.4.2013, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-122-4	40
230 Abwasserreinigung - Werte erhalten, Effizienz steigern und Ressourcen schonen ÖWAV Februar Seminar 2014, TU-Wien ISBN 978-3-85234- 124-8	50
231 Kanalmanagement 2014 (2014) ÖWAV Seminar 24.4.2014, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-125-5	40
232 NEW: Nährstoffe – Energie – Wasser ÖWAV Februar Seminar 2015, TU-Wien ISBN 978-3-85234- 126-2	45
233 Kanalmanagement 2015 - ÖWAV-Regelblatt 22 „Betrieb von Kanalisationen“ Was bringt es Neues? (2015) ÖWAV Seminar 21.4.2015, Wien ISBN 978-3-85234-127-9	40
234 Biogasproduktion aus organischen Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie (2015) Brooks, L. ISBN 978-3-85234-128-6	30
235 Schlammfäulung mit erhöhtem Feststoffgehalt – Chancen, Grenzen, Herausforderungen (2015) Reichel, M. ISBN 978-3-85234-129-3	30

236	Optimierung und Umsetzung des AOP-Verfahrens mit Ozon und Wasserstoffperoxid für eine kleine Einheit der Trinkwasseraufbereitung (2015) Bletterie, U. ISBN 978-3-85234-130-9	30
237	Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen ÖWAV Seminar 2015, TU-Wien ISBN 978-3-85234-131-6	30
238	Abwasserwirtschaft im ländlichen Raum ÖWAV Seminar 2015, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-133-0	30
239	Neues aus der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik ÖWAV Seminar 2016, TU-Wien ISBN 978-3-85234-134-7	45
240	20 Jahre Kanalmanagement (2016) ÖWAV Seminar 31.3.2016, Wien ISBN 978-3-85234-135-4	40
241	Ozonung von Kläranlagenablauf zur weitergehenden Abwasserreinigung Schaar, H. ISBN 978-3-85234-136-1	35
242	Trinkwasserversorgung – Herausforderung und Innovation Seminar Kulturtechnik und Wasserwirtschaft – Heute, BOKU Wien, 2016 ISBN 978-3-85234-137-8	40
243	Behandlung und Mitbehandlung von industriellen Abwässern ÖWAV Februar Seminar 2017, TU-Wien ISBN 978-3-85234-138-5	45
244	Trinkwasserversorgung – Wasserressourcen und Aufbereitung Seminar Wasserversorgung, BOKU Wien, 2017 ISBN 978-3-85234-139-2	40
245	Abwasserwirtschaft im ländlichen Raum ÖWAV Seminar 2017, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-140-8	40
246	Abwasser als erneuerbare Energiequelle - Potenziale, Chancen und Barrieren im österreichischen Kontext Kretschmer, Florian ISBN 978-3-85234-141-5	40

247	Aktuelle biologische Methoden und Verfahren in der Wassergütewirtschaft ÖWAV Februar Seminar 2018, TU-Wien ISBN 978-3-85234-142-2	40
248	Trinkwasserversorgung - Grundwasserschutz und Wasserspeicher Seminar Wasserversorgung, BOKU Wien, 2018 ISBN 978-3-85234-143-9	40
249	Weitergehende Abwasserreinigung ÖWAV Februar Seminar 2019, TU-Wien ISBN 978-3-85234-144-6	40

Die Bände sind zu beziehen bei:

www.wau.boku.ac.at/wienmit.html

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
der Technischen Universität Wien
Karlsplatz 13/226, A-1040 Wien, Email: ihager@iwag.tuwien.ac.at

Band: 12, 15, 16, 20, 28, 34, 35, 36, 37, 47, 49, 53, 54, 56, 57, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 69, 73, 81, 82, 84, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 105, 107, 108, 110, 114, 116, 117, 121, 125, 127, 129, 130, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 141, 143, 145, 147, 152, 153, 155, 156, 157, 158, 159, 161, 162, 166, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 183, 184, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 195, 201, 202, 205, 208, 211, 212, 214, 219, 224, 226, 228, 230, 232, 234, 235, 236, 237, 239, 241, 243, 247, 249

Institut für Wasserbau und Ingenieurhydrologie
der Technischen Universität Wien
Karlsplatz 13/222, A-1040 Wien, Email: sekr223@hydro.tuwien.ac.at

Band: 1, 2, 8, 9, 17, 21, 23, 26, 30, 31, 41, 42, 52, 66, 68, 74, 90, 91, 92, 102, 122, 132, 148, 164, 180, 181, 193, 197, 198, 199, 200, 206, 213, 216, 221

Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und konstruktiven Wasserbau
der Universität für Bodenkultur,
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: christina.mayer@boku.ac.at

Band: 18, 19, 32, 38, 43, 44, 45, 48, 50, 55, 59, 60, 70, 75, 78, 86, 89, 93, 101, 106, 109, 113, 123, 144, 160, 165, 167, 169

Institut für Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz
der Universität für Bodenkultur,
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: sig-office@boku.ac.at

Band: 22, 29, 39, 40, 46, 67, 71, 72, 76, 77, 80, 83, 85, 87, 88, 94, 103, 112, 115, 118, 120, 124, 126, 128, 131, 133, 136, 142, 146, 150, 154, 163, 167, 168, 169, 178, 179, 182, 185, 186, 194, 196, 203, 204, 207, 209, 210, 215, 217, 218, 220, 222, 223, 225, 227, 229, 231, 233, 238, 240, 242, 244, 245, 246, 248

Institut für Hydraulik und landeskulturelle Wasserwirtschaft
der Universität für Bodenkultur
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: dietmar.fellner@boku.ac.at

Band: 119, 149, 151, 170

