

Abschlussbericht

an das



Ministerium für Umwelt
und Naturschutz, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz des
Landes Nordrhein-Westfalen

NRW.

zum Forschungsvorhaben

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination
von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen

Teil 2

Gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: 10.10.2003 – 30.10.2005

Universität Dortmund

Fachbereich Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik

in Zusammenarbeit mit

Deutsche Projekt Union GmbH, Köln

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR

Emschergenossenschaft / Lippeverband

März 2006



Impressum

Inhaltliche Bearbeitung

Universität Dortmund

Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen

Prof. Dr.-Ing. Hans Fahlenkamp

Dipl.-Ing. Tobias Nöthe,
Dipl.-Ing. Norman Nowotny

Deutsche Projekt Union, Köln

Prof. Dr.-Ing. Thomas Ries

Dipl.-Ing. Christoph B. Hannich,
Dipl.-Ing. Claudia Peulen

Dipl.-Ing. Stefanie Kuhn-Joeressen

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung
(IOM), Leipzig

Prof. Dr. Clemens von Sonntag

Weitere Projektbeteiligte:

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf

Chemisch Biologische Laboratorien

Dr. Bernd Pehl

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR

Abwasserinstitut

Dr. Andrea Poppe

Emschergenossenschaft / Lippeverband

Dr.-Ing. Angelika Kraft,
Dr.-Ing. Frank Obenaus,
Peter Jagemann

Beteiligte Laboratorien

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Rolf Reupert, Dr. Klaus Sielex

Dr. Hans-Dieter Stock

INFU, Institut für Umweltforschung

Universität Dortmund

Prof. Dr. Michael Spitteller

Dr. Sebastian Zühlke, Dr. Axel Ligon

Labor der Emschergenossenschaft / Lippeverband

Dr. Detlef Düputell, Jörg Grotehans

GALAB Laboratories, Geesthacht

Dr. Eckart Jantzen

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	22
Symbolverzeichnis	28
Einleitung	32
1 Derzeitiger Kenntnisstand	35
1.1 Organische Spurenstoffe im Abwasser	35
1.1.1 <i>Pflanzenbehandlungs- und –schutzmittel (PBSM)</i>	38
1.1.2 <i>Chlorbenzole und Hexachlorbutadien.....</i>	38
1.1.3 <i>Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....</i>	38
1.1.4 <i>Zinnorganika</i>	39
1.1.5 <i>Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS).....</i>	39
1.1.6 <i>Organophosphate</i>	39
1.1.7 <i>Moschusduftstoffe.....</i>	40
1.1.8 <i>Pharmaka</i>	40
1.1.9 <i>Röntgenkontrastmittel (RKM)</i>	41
1.1.10 <i>Estrogene</i>	42
1.1.11 <i>Alkylphenole</i>	42
1.1.12 <i>Bisphenol A (BPA).....</i>	42
1.1.13 <i>Phthalate.....</i>	43
1.1.14 <i>Triclosan</i>	43
1.1.15 <i>Pentachlorphenol.....</i>	44
1.1.16 <i>Polychlorierte Biphenyle (PCB) / Polychlorierte Diphenylmethane (PCDM).....</i>	44
1.2 Mögliche Behandlungsverfahren	44
1.2.1 <i>Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen.....</i>	44
1.2.2 <i>Verfahrenstechnische Alternativen zur weitergehenden Abwasserreinigung.....</i>	46
2 Projekttablauf	51
2.1 Beteiligte Institutionen	51
2.2 Betrachtete Kläranlagen.....	51
2.2.1 <i>Großklärwerk Köln-Stammheim.....</i>	52

2.2.2	<i>Klärwerk Düsseldorf-Süd</i>	54
2.2.3	<i>Klärwerk Bottrop</i>	55
2.2.4	<i>Halbtechnische Versuchsanlage</i>	57
2.3	Messprogramm	58
2.4	Analytik	68
2.4.1	<i>Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen</i>	68
2.4.2	<i>Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU)</i>	74
2.4.3	<i>Labor des EGLV (Emschergenossenschaft / Lippeverband)</i>	77
2.4.4	<i>GALAB Laboratories for Analytical Services</i>	82
2.4.5	<i>Bestimmungsgrenzen</i>	82
2.5	Frachtermittlung	83
3	Charakterisierung der bilanzierten Substanzen	85
3.1	Aufbau der Steckbriefe zur Charakterisierung der Substanzen	85
3.2	Bedeutung der chemisch-physikalischen Parameter	86
3.2.1	<i>Bedeutung der Wasserlöslichkeit</i>	86
3.2.2	<i>Bedeutung des log P_{OW}-Wertes</i>	87
3.2.3	<i>Bedeutung des K_{OC}-Wertes</i>	88
3.2.4	<i>Bedeutung des pK_A-Wertes</i>	89
3.3	Ökotoxikologische Charakterisierung	89
3.3.1	<i>Methodik zur Abschätzung des Umweltrisikos</i>	89
3.3.2	<i>Bedeutung des PNEC-Wertes</i>	91
3.3.3	<i>Bedeutung gesetzlicher Grenzwerte</i>	92
4	Ergebnisse der Untersuchungen	93
4.1	Bilanzierung der Klärwerke Düsseldorf und Köln	93
4.1.0	<i>Allgemeines zur Bilanzierung</i>	93
4.1.1	<i>Bilanzierung der Personal Care Produkte (PCP)</i>	101
4.1.2	<i>Bilanzierung der Organophosphate</i>	114
4.1.3	<i>Bilanzierung der Zinnorganika</i>	131
4.1.4	<i>Bilanzierung der Pharmaka</i>	142
4.1.5	<i>Bilanzierung der Estrogene</i>	177
4.1.6	<i>Bilanzierung der Röntgenkontrastmittel</i>	183

4.1.7	<i>Bilanzierung der Industriechemikalien</i>	194
4.1.8	<i>Bilanzierung der Weichmacher</i>	207
4.2	Screening der KA Bottrop	218
4.2.1	<i>Allgemeines zum Screening</i>	218
4.2.2	<i>Moschusduftstoffe und Triclosan</i>	218
4.2.3	<i>Organophosphate</i>	220
4.2.4	<i>Zinnorganika</i>	222
4.2.5	<i>Pharmaka</i>	224
4.2.6	<i>Estrogene</i>	227
4.2.7	<i>Röntgenkontrastmittel</i>	228
4.2.8	<i>Alkylphenole und Bisphenol A</i>	230
4.2.9	<i>Weichmacher</i>	231
4.2.10	<i>Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)</i>	232
4.2.11	<i>Chlorbenzole, PCB und PCDM</i>	235
4.2.12	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	237
5	Einsatz einer halbtechnischen Versuchsanlage	239
5.1	Versuchskonzept	239
5.2	Versuchsreihe A: Einfluss von Fällmitteln	239
5.2.1	<i>Versuchsbedingungen</i>	239
5.2.2	<i>Darstellung und Bewertung der Ergebnisse</i>	241
5.2.3	<i>Zusammenfassung Versuchsreihe A</i>	246
5.2.4	<i>Messdaten zur Versuchsreihe A</i>	246
5.3	Versuchsreihe B: Einfluss des Schlammalters	248
5.3.1	<i>Darstellung und Bewertung der Ergebnisse</i>	249
5.3.2	<i>Zusammenfassung Versuchsreihe B</i>	255
5.3.3	<i>Messdaten zur Versuchsreihe B</i>	255
5.4	Versuchsreihe C: Einsatz eines Biomembranreaktors	257
5.4.1	<i>Darstellung und Bewertung der Ergebnisse</i>	258
5.4.2	<i>Zusammenfassung Versuchsreihe C</i>	265
5.4.3	<i>Messdaten zur Versuchsreihe C</i>	265
5.5	Versuchsreihe D – Einsatz eines erweiterten Biomembranreaktors	267
5.5.1	<i>Phenole, Moschusduftstoffe, Phthalate und Organophosphate</i>	268

5.5.2	<i>Zusammenfassung Versuchreihe D</i>	271
5.5.3	<i>Messdaten zur Versuchreihe D</i>	271
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	272
5.7	Modellierung des Klärprozesses hinsichtlich der organischen Spurenstoffe	274
5.7.1	<i>Vorbemerkungen</i>	274
5.7.2	<i>Grundlagen des Simulationsprogramms</i>	274
5.7.3	<i>Erstellung des Modells für die HTK in Neuss</i>	275
5.7.4	<i>Auswahl der verwendeten organischen Spurenstoffe</i>	276
5.7.5	<i>Aufstellung der Kinetik</i>	277
5.7.6	<i>Entwicklung für und Einbau der Kinetik in das Simulationsprogramm</i>	279
5.7.7	<i>Simulationsergebnisse</i>	282
5.7.8	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	285
6	Relevanzbetrachtung der Ablaufkonzentrationen	287
6.1	Überlegungen zur Elimination der Spurenstoffe im Vorfluter	287
6.1.1	<i>Biologischer Abbau</i>	287
6.1.2	<i>Stripping</i>	289
6.1.3	<i>Photolyse</i>	290
6.1.4	<i>Sorption und Sedimentation</i>	290
6.1.5	<i>Fazit</i>	290
6.2	Risikobewertung der Ablaufkonzentrationen	290
7	Studie und Vorarbeiten zu weiterführenden Behandlungsverfahren (Oxidation und Adsorption)	296
7.1	Voruntersuchungen zur Anwendung der Ozonolyse	296
7.1.1	<i>Literaturübersicht über Einsatzbereiche von Ozon</i>	296
7.1.2	<i>Grundlagen der Ozonung von Wasserinhaltsstoffen</i>	297
7.1.3	<i>Reaktionstechnik in der Blasensäule – Modellvorstellung zur Beschreibung der Oxidation mit Ozon</i>	304
7.1.4	<i>Diskontinuierliche Betriebsweise der Ozonungsstufe</i>	308
7.1.5	<i>Durchführung der Batchversuche zum Abbau relevanter Spurenschadstoffe in realem Abwasser</i>	309
7.1.6	<i>Ergebnisse aus der Behandlung von Abwasser durch Ozon</i>	311

7.2	Derzeitiger Entwicklungsstand von AOP-Verfahren inklusive Ultraschall.....	328
7.3	Voruntersuchungen zur Anwendung von Adsorptiv-Verfahren.....	343
7.3.1	<i>Grundlagen der Adsorption aus wässrigen Lösungen.....</i>	<i>343</i>
7.3.2	<i>Bauformen von Adsorberstufen.....</i>	<i>345</i>
7.3.3	<i>Literaturübersicht über Aktivkohleapplikationen in der kommunalen Abwasserreinigung.....</i>	<i>348</i>
7.3.4	<i>Quantifizierung der konkurrierenden Adsorption von Mikroverunreinigungen und der organischen Hintergrundmatrix.....</i>	<i>350</i>
7.3.5	<i>Angaben zur Versuchsdurchführung.....</i>	<i>353</i>
7.3.6	<i>Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften der Abwassermatrix.....</i>	<i>354</i>
7.3.7	<i>Adsorptionscharakteristik der organischen Spurenstoffe.....</i>	<i>357</i>
7.3.8	<i>Weiterführende Überlegungen zur Auslegung von Adsorptionsanlagen.....</i>	<i>367</i>
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	372
8.1	Bilanzierung.....	372
8.2	Halbtechnische Versuche.....	375
8.3	Relevanzbetrachtung der Ablaufkonzentrationen.....	375
8.4	Weiterführende Behandlungsverfahren.....	378
8.4.0	<i>Allgemeines.....</i>	<i>378</i>
8.4.1	<i>Zusammenfassung der Untersuchungen zur Ozon- und Aktivkohlebehandlung.....</i>	<i>378</i>
8.4.2	<i>Zusammenfassung der Studie zur Ultraschallbehandlung von Abwasser.....</i>	<i>382</i>
8.5	Ausblick auf die technische Umsetzung der weiterführenden Behandlungsverfahren.....	382
9	Literatur.....	384
10	Symbolverzeichnis.....	406
11	Anhang.....	408
11.1	Anhang 1: Steckbriefe der untersuchten Stoffe.....	408
	HHCb (Galaxolid).....	409
	AHTN (Tonalid).....	411
	Moschus-Xylol.....	413

Moschus-Keton	415
Triclosan.....	417
TCEP.....	419
TDCP	421
TBEP	423
TCPP.....	425
TPP	427
TnBP	429
TIBP	431
Monobutylzinn-Kation.....	433
Dibutylzinn-Kation	435
Tributylzinn-Kation	437
Monooctylzinn-Kation.....	439
Diocetylzinn-Kation	441
Carbamazepin.....	443
Clofibrinsäure	445
Clarithromycin	447
Roxithromycin	449
Atenolol	451
Sotalol	453
Trimethoprim	455
Phenazon	457
Metoprolol	459
Sulfamethoxazol.....	461
Bisoprolol	463
Bezafibrat.....	465
Naproxen.....	467
Diclofenac	469
Ibuprofen	471
Propanolol.....	473
Erythromycin	475
17- β - Estradiol.....	477
Estron.....	479
17- α -Ethinylestradiol	481
Iopamidol.....	483
Iopromid	485

	Iomeprol	487
	Amidotrizoesäure	489
	Nonylphenol	491
	Octylphenol	494
	Bisphenol A	496
	DEHP	498
	DBP	500
	BBzP	502
	DOP	504
11.2	Anhang 2: Übersicht Mediankonzentrationen der Bilanzmessblöcke	506
11.3	Anhang 3: Mediane, 10 und 90 Perzentile aller Messwerte des Forschungsvorhabens im Ablauf der Kläranlagen Köln und Düsseldorf	510
11.4	Anhang 4: Messergebnisse zu den Voruntersuchungen zur Anwendung von Adsorptiv-Verfahren	513

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Untersuchte Stoffe in Teil 1 des Vorhabens	36
Tabelle 1-2:	Kennzeichen der Membranverfahren [MUN03]	47
Tabelle 2-1:	Verfahrensschritte des GWK Köln Stammheim	52
Tabelle 2-2:	Probenahmepunkte für die Bilanzierung des GWK Köln-Stammheim.....	54
Tabelle 2-3:	Verfahrensschritte des KW Düsseldorf-Süd	54
Tabelle 2-4:	Probenahmepunkte für die Bilanzierung des KW Düsseldorf-Süd	55
Tabelle 2-5:	Verfahrensschritte der Kläranlage Bottrop.....	56
Tabelle 2-6:	Probenahmen GWK Köln-Stammheim, Wasserweg	61
Tabelle 2-7:	Probenahmen GWK Köln-Stammheim, Prozesswässer und Schlammfad	62
Tabelle 2-8:	Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Wasserweg	63
Tabelle 2-9:	Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Prozesswässer	64
Tabelle 2-10:	Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Schlammfad.....	65
Tabelle 2-11:	Probenahmen KW Bottrop, Wasserweg und Prozesswasser, Teil 1	66
Tabelle 2-12:	Probenahmen KW Bottrop, Wasserweg und Prozesswasser, Teil 2.....	67
Tabelle 2-13:	Charakterisierung der Analytik des Landesumweltamtes NRW	68
Tabelle 2-14:	Mittlere Wiederfindungen ausgewählter Pharmaka aus Zuläufen verschiedener Kläranlagen.....	72
Tabelle 2-15:	Charakterisierung der Analytik des Institutes für Umweltforschung.....	75
Tabelle 2-16:	Charakterisierung der Analytik des EGLV	77
Tabelle 2-17:	Charakterisierung der Analytik des GALAB.....	82
Tabelle 2-18:	Bestimmungsgrenzen der Parameter im Messprogramm	82
Tabelle 2-19:	Volumenströme der bilanzierten Kläranlage	83
Tabelle 3-1:	Sicherheitsfaktoren zur Ermittlung der PNEC nach TGD [EUC03a].....	91
Tabelle 4-1:	Eliminationsverhalten HHCB und AHTN, Düsseldorf und Köln	103
Tabelle 4-2:	Konzentrationsbetrachtung HHCB und AHTN, Düsseldorf und Köln.....	104
Tabelle 4-3:	Eliminationsverhalten Moschus-Keton, Düsseldorf und Köln	108
Tabelle 4-4:	Konzentrationsbetrachtung Moschus-Keton und Moschus-Xylol, Düsseldorf und Köln	108
Tabelle 4-5:	Eliminationsverhalten Triclosan, Düsseldorf und Köln.....	112
Tabelle 4-6:	Konzentrationsbetrachtung Triclosan, Düsseldorf und Köln.....	112

Tabelle 4-7:	Eliminationsverhalten TPP, TBEP, TiBP, TnBP, Düsseldorf und Köln	119
Tabelle 4-8:	Konzentrationsbetrachtung TPP, TBEP, TiBP, TnBP, Düsseldorf und Köln	120
Tabelle 4-9:	Literaturübersicht Elimination TPP, TBEP, TnBP	121
Tabelle 4-10:	Eliminationsverhalten TCPP, TDCP, TCEP, Düsseldorf und Köln	128
Tabelle 4-11:	Konzentrationsbetrachtung TCPP, TDCP, TCEP, Düsseldorf und Köln	129
Tabelle 4-12:	Eliminationsverhalten TBT, DBT, MBT, DOT, MOT, Düsseldorf und Köln	138
Tabelle 4-13:	Konzentrationsbetrachtung TBT, DBT, MBT, DOT, MOT, Düsseldorf und Köln	139
Tabelle 4-14:	Untersuchungsprogramm der Pharmaka.....	142
Tabelle 4-15:	Eliminationsverhalten der Antibiotika, Düsseldorf und Köln.....	147
Tabelle 4-16:	Konzentrationsbetrachtung der Antibiotika, Düsseldorf und Köln.....	148
Tabelle 4-17:	Eliminationsverhalten der β -Rezeptorenblocker, Düsseldorf und Köln	155
Tabelle 4-18:	Konzentrationsbetrachtung der β -Rezeptorenblocker, Düsseldorf und Köln	156
Tabelle 4-19:	Eliminationsverhalten der Lipidsenker, Düsseldorf und Köln.....	161
Tabelle 4-20:	Konzentrationsbetrachtung der Lipidsenker, Düsseldorf und Köln.....	161
Tabelle 4-21:	Eliminationsverhalten von Carbamazepin, Düsseldorf und Köln	164
Tabelle 4-22:	Konzentrationsbetrachtung von Carbamazepin, Düsseldorf und Köln	164
Tabelle 4-23:	Eliminationsverhalten der Antirheumatika und Analgetika, Düsseldorf und Köln.....	170
Tabelle 4-24:	Konzentrationsbetrachtung der Antirheumatika und Analgetika, Düsseldorf und Köln	170
Tabelle 4-25:	Gesamtelimination der Pharmaka in diversen Forschungsvorhaben	173
Tabelle 4-26:	Gesamteliminationsverhalten der Pharmaka, geordnet nach Indikationsgruppen	174
Tabelle 4-27:	Eliminationsverhalten 17- β -Estradiol und Estron, Düsseldorf und Köln	179
Tabelle 4-28:	Konzentrationsbetrachtung 17- β -Estradiol und Estron, Düsseldorf und Köln	180
Tabelle 4-29:	Eliminationsverhalten der Röntgenkontrastmittel, Düsseldorf und Köln	188

Tabelle 4-30:	Konzentrationsbetrachtung der Röntgenkontrastmittel, Düsseldorf und Köln	189
Tabelle 4-31:	Eliminationsverhalten Nonylphenol und Octylphenol, Düsseldorf und Köln	197
Tabelle 4-32:	Konzentrationsbetrachtung Nonylphenol und Octylphenol, Düsseldorf und Köln	198
Tabelle 4-33:	Eliminationsverhalten Bisphenol A, Düsseldorf und Köln	204
Tabelle 4-34:	Konzentrationsbetrachtung Bisphenol A, Düsseldorf und Köln	205
Tabelle 4-35:	Abbauverhalten DEHP, Düsseldorf und Köln	208
Tabelle 4-36:	Konzentrationsbetrachtung DEHP, Düsseldorf und Köln.....	209
Tabelle 4-37:	Eliminationsverhalten DBP, BBzP und DOP, Düsseldorf und Köln	213
Tabelle 4-38:	Konzentrationsbetrachtung DBP, BBzP und DOP, Düsseldorf und Köln	214
Tabelle 4-39:	Konzentrationen und Elimination von Personal Care Produkten (PCP).....	219
Tabelle 4-40:	Konzentrationen und Elimination von Organophosphaten.....	221
Tabelle 4-41:	Konzentrationen und Elimination der Zinnorganika	222
Tabelle 4-42:	Konzentrationen und Elimination der Betablocker	224
Tabelle 4-43:	Konzentrationen und Elimination der Antibiotika	225
Tabelle 4-44:	Konzentrationen und Elimination sonstiger Pharmaka	226
Tabelle 4-45:	Konzentrationen und Elimination der Estrogene.....	227
Tabelle 4-46:	Konzentrationen und Elimination der Röntgenkontrastmittel	229
Tabelle 4-47:	Konzentrationen und Elimination der phenolischen Industriechemikalien.....	230
Tabelle 4-48:	Konzentrationen und Elimination der Phthalate.....	231
Tabelle 4-49:	Konzentrationen und Elimination der PAK.....	233
Tabelle 4-50:	Konzentrationen der Chlorbenzole in den Messblöcken A und B.....	236
Tabelle 4-51:	Konzentrationen der PCB und PCDM.....	237
Tabelle 5-1:	Betriebsdaten Versuchsreihe A	240
Tabelle 5-2:	Mediane der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Zinnorganika (VR A).....	241
Tabelle 5-3:	Betriebsdaten Versuchsreihe B	248
Tabelle 5-4:	Betriebsdaten Versuchsreihe C	257

Tabelle 5-5:	Betriebsdaten Versuchsreihe D	267
Tabelle 5-6:	Durch Berechnung bestimmte $k_{i,biol}$ gegenüber den gemessenen der Forschungsgruppe Poseidon	280
Tabelle 7-1:	Anwendungen für Ozon [RIC02]	296
Tabelle 7-2:	Wasserinhaltsstoffe die den radikalischen Reaktionsweg beeinflussen	301
Tabelle 7-3:	Reaktionskonstanten k_{O_3} & k_{OH} relevanter Spurenparameter [TER02b, HUB03, ANDR03, ANDR02, VOG04, LEE03, ACE00]	306
Tabelle 7-4:	Eigenschaften der verwendeten Medien.....	316
Tabelle 7-5:	Eigenschaften der Abwässer aus den 4 Messblöcken	319
Tabelle 7-6:	Ozonverbrauch in mg pro Liter gereinigten Abwassers	320
Tabelle 7-7:	Zusammenstellung der Verbindungen, deren Abbau durch Ultraschall in wässriger Lösung untersucht wurden. In den wenigen Fällen, in denen die Originalarbeit (meist Konferenzberichte) beim Verfassen der Übersicht nicht vorlag, wird ein Übersichtsartikel [Lif03], der auf die Referenz hinweist, angegeben.	339
Tabelle 7-8:	Vor und Nachteile von Aktivkohlefiltern	346
Tabelle 7-9:	Vor und Nachteile einer Pulverkohleadsorptionsanlage	347
Tabelle 7-10:	Eigenschaften der eingesetzten Pulveraktivkohle	353
Tabelle 7-11:	Freundlich-Parameter schlecht adsorbierender Spurenstoffe	364
Tabelle 7-12:	Spurenstoffe zur theoretischen Auslegung einer einstufigen Gleichstrompulverkohleanlage	368
Tabelle 8-1:	Übersicht über die Eliminationswege der betrachteten Stoffe	373
Tabelle 8-2:	Elimination der betrachteten Stoffe bei verschiedenen Behandlungsverfahren	379
Tabelle 11-1:	Messdaten zur Charakterisierung des organischen Hintergrunds.....	513
Tabelle 11-2:	Daten der Spurenstoffmessungen aus Messblock A.....	514
Tabelle 11-3:	Daten der Spurenstoffmessungen aus Messblock B.....	515
Tabelle 11-4:	Abbau von RKM mit Aktivkohlekonzentrationen bis $m_A/L = 100 \text{ mg/l}$	515

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Ablaufkonzentrationen von Pharmaka und Röntgenkontrastmittel	41
Abbildung 1-2: Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen [FAN98]	45
Abbildung 1-3: Einsatzbereiche von Membranverfahren [MUN03], [RAU97]	46
Abbildung 2-1: Fließbild des GWK Köln-Stammheim	53
Abbildung 2-2: Fließbild des KW Düsseldorf-Süd	55
Abbildung 2-3: Fließbild der KA Bottrop	57
Abbildung 2-4: Aufbau der HTK Neuss	58
Abbildung 2-5: Wiederfindungs-Zielkarte interner Standards (Köln-Messblock B)	70
Abbildung 2-6: Probenstabilität bei Lagerung einer ungereinigten Abwasserprobe bei 4 °C	71
Abbildung 2-7: Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen aus dem Messblock-2 KA Düsseldorf-Süd Proben: Ablauf Sandfang (n=6); Ablauf Filter (n=6)	74
Abbildung 4-1: Stoffströme des KW Düsseldorf-Süd	93
Abbildung 4-2: Stoffströme des GWK Köln-Stammheim	95
Abbildung 4-3: Bilanzierung HHCB – Messblock E, KW Düsseldorf	101
Abbildung 4-4: Bilanzierung HHCB – Messblöcke D und F, GWK Köln	102
Abbildung 4-5: Bilanzierung AHTN – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf	102
Abbildung 4-6: Bilanzierung AHTN – Messblöcke D und F, GWK Köln	103
Abbildung 4-7: Bilanzierung Moschus-Keton – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf	107
Abbildung 4-8: Bilanzierung Moschus-Keton – Messblöcke D bis F, GWK Köln	107
Abbildung 4-9: Bilanzierung Triclosan – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf	111
Abbildung 4-10: Bilanzierung Triclosan – Messblock D, GWK Köln	111
Abbildung 4-11: Bilanzierung TPP – Messblock E, KW Düsseldorf	115
Abbildung 4-12: Bilanzierung TPP – Messblock D, GWK Köln	116
Abbildung 4-13: Bilanzierung TBEP – Messblöcke E und F, KW Düsseldorf	116
Abbildung 4-14: Bilanzierung TBEP – Messblöcke D bis F, GWK Köln	117
Abbildung 4-15: Bilanzierung TnBP – Messblock F, KW Düsseldorf	117
Abbildung 4-16: Bilanzierung TnBP – Messblöcke D bis F, GWK Köln	118
Abbildung 4-17: Bilanzierung TiBP – Messblock E, KW Düsseldorf	118
Abbildung 4-18: Bilanzierung TiBP – Messblöcke D und F, GWK Köln	119
Abbildung 4-19: Bilanzierung TCPP – Messblock D, GWK Köln	124

Abbildung 4-20: Bilanzierung TCPP – Messblock E, KW Düsseldorf.....	125
Abbildung 4-21: Bilanzierung TCPP – Messblock F, KW Düsseldorf.....	125
Abbildung 4-22: Bilanzierung TDCP – Messblöcke D und E, GWK Köln	126
Abbildung 4-23: Bilanzierung TDCP – Messblock F, KW Düsseldorf.....	126
Abbildung 4-24: Bilanzierung TCEP – Messblock E, KW Düsseldorf.....	127
Abbildung 4-25: Bilanzierung TCEP – Messblock F, KW Düsseldorf.....	127
Abbildung 4-26: Bilanzierung TCEP – Messblock E, GWK Köln.....	128
Abbildung 4-27: Bilanzierung TBT – Messblock D, KW Düsseldorf	133
Abbildung 4-28: Bilanzierung DBT – Messblock D, KW Düsseldorf.....	133
Abbildung 4-29: Bilanzierung MBT – Messblock D, KW Düsseldorf	134
Abbildung 4-30: Bilanzierung Summe Butylzinnverbindungen (TBT+DBT+MBT) – Messblock D, KW Düsseldorf.....	134
Abbildung 4-31: Bilanzierung DBT – Messblock D, GWK Köln.....	135
Abbildung 4-32: Bilanzierung MBT – Messblock D, GWK Köln.....	135
Abbildung 4-33: Bilanzierung Summe Butylzinnverbindungen (DBT+MBT) – Messblock D, KW Köln.....	136
Abbildung 4-34: Bilanzierung DOT – Messblock E, KW Düsseldorf.....	136
Abbildung 4-35: Bilanzierung MOT – Messblock E, KW Düsseldorf	137
Abbildung 4-36: Bilanzierung DOT – Messblock E, GWK Köln.....	137
Abbildung 4-37: Bilanzierung MOT – Messblock E, GWK Köln	138
Abbildung 4-38 Bilanzierung Trimethoprim – Messblock F, KW Düsseldorf	143
Abbildung 4-39: Bilanzierung Trimethoprim – Messblock E und F, GWK Köln	143
Abbildung 4-40: Bilanzierung Sulfamethoxazol – Messblock F, KW Düsseldorf.....	144
Abbildung 4-41: Bilanzierung Sulfamethoxazol – Messblock E, GWK Köln.....	144
Abbildung 4-42: Bilanzierung Clarithromycin – Messblock F, KW Düsseldorf.....	145
Abbildung 4-43: Bilanzierung Clarithromycin – Messblock E und F, GWK Köln	145
Abbildung 4-44: Bilanzierung Roxithromycin – Messblock F, KW Düsseldorf.....	146
Abbildung 4-45: Bilanzierung Roxithromycin – Messblock E und F, GWK Köln	146
Abbildung 4-46: Bilanzierung Erithromycin – Messblock F, GWK Köln.....	147
Abbildung 4-47: Bilanzierung Atenolol, Messblock D bis F, KW Düsseldorf	150
Abbildung 4-48: Bilanzierung Atenolol, Messblock D bis F, GWK Köln	151
Abbildung 4-49: Bilanzierung Sotalol, Messblock F, KW Düsseldorf	151

Abbildung 4-50: Bilanzierung Sotalol, Messblock E und F, GWK Köln	152
Abbildung 4-51: Bilanzierung Metoprolol, Messblock F, KW Düsseldorf.....	152
Abbildung 4-52: Bilanzierung Metoprolol, Messblock E und F, GWK Köln	153
Abbildung 4-53: Bilanzierung Bisoprolol, Messblock F, KW Düsseldorf.....	153
Abbildung 4-54: Bilanzierung Bisoprolol, Messblock D bis F, GWK Köln.....	154
Abbildung 4-55: Bilanzierung Propanolol, Messblock F, KW Düsseldorf	154
Abbildung 4-56: Bilanzierung Propanolol, Messblock E und F, GWK Köln	155
Abbildung 4-57: Bilanzierung Clofibrinsäure, Messblock F, KW Düsseldorf	159
Abbildung 4-58: Bilanzierung Clofibrinsäure, Messblock E und F, GWK Köln	159
Abbildung 4-59: Bilanzierung Bezafibrat, Messblock F, KW Düsseldorf	160
Abbildung 4-60: Bilanzierung Bezafibrat, Messblock D bis F, GWK Köln	160
Abbildung 4-61: Bilanzierung Carbamazepin, Messblock F, KW Düsseldorf	163
Abbildung 4-62: Bilanzierung Carbamazepin, Messblock E, GWK Köln	164
Abbildung 4-63: Bilanzierung Ibuprofen, Messblock D bis F, KW Düsseldorf	166
Abbildung 4-64: Bilanzierung Ibuprofen, Messblock D bis F, GWK Köln	166
Abbildung 4-65: Bilanzierung Naproxen, Messblock F, KW Düsseldorf.....	167
Abbildung 4-66: Bilanzierung Naproxen, Messblock E und F, GWK Köln.....	167
Abbildung 4-67: Bilanzierung Diclofenac, Messblock F, KW Düsseldorf.....	168
Abbildung 4-68: Bilanzierung Diclofenac, Messblock F, GWK Köln	168
Abbildung 4-69: Bilanzierung Phenazon, Messblock F, KW Düsseldorf	169
Abbildung 4-70: Bilanzierung Phenazon, Messblock E, GWK Köln	169
Abbildung 4-71: Bilanzierung 17- β -Estradiol – Messblock E, KW Düsseldorf.....	177
Abbildung 4-72: Bilanzierung 17- β -Estradiol – Messblöcke D bis F, GWK Köln	178
Abbildung 4-73: Bilanzierung Estron – Messblock E, KW Düsseldorf.....	178
Abbildung 4-74: Bilanzierung Estron – Messblöcke D bis F, GWK Köln	179
Abbildung 4-75: Zeitlicher Konzentrationsverlauf der RKM im Zulauf	183
Abbildung 4-76: Bilanzierung Iopamidol – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf.....	184
Abbildung 4-77: Bilanzierung Iopamidol – Messblock D und F, GWK Köln	185
Abbildung 4-78: Bilanzierung Iopromid – Messblöcke E und F, KW Düsseldorf	185
Abbildung 4-79: Bilanzierung Iopromid – Messblock D bis F, GWK Köln	186
Abbildung 4-80: Bilanzierung Iomeprol – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf	186
Abbildung 4-81: Bilanzierung Iomeprol – Messblöcke D und E, GWK Köln.....	187

Abbildung 4-82: Bilanzierung Amidotrizoesäure – Messblock E und F, KW Düsseldorf	187
Abbildung 4-83: Bilanzierung Amidotrizoesäure – Messblock F, GWK Köln.....	188
Abbildung 4-84: Bilanzierung Nonylphenol – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf.....	194
Abbildung 4-85: Bilanzierung Nonylphenol – Messblock D, GWK Köln	195
Abbildung 4-86: Bilanzierung Octylphenol – Messblock D, KW Düsseldorf	195
Abbildung 4-87: Bilanzierung Octylphenol – Messblock E, KW Düsseldorf	196
Abbildung 4-88: Bilanzierung Octylphenol – Messblock D, GWK Köln	196
Abbildung 4-89: Bilanzierung Bisphenol A – Messblock E, KW Düsseldorf.....	203
Abbildung 4-90: Bilanzierung Bisphenol A – Messblöcke D und F, GWK Köln.....	204
Abbildung 4-91: Bilanzierung DEHP Messblock E, KW Düsseldorf	207
Abbildung 4-92: Bilanzierung DEHP Messblock D, GWK Köln	208
Abbildung 4-93: Bilanzierung DBP, Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf.....	211
Abbildung 4-94: Bilanzierung DBP, Messblock D, GWK Köln.....	211
Abbildung 4-95: Bilanzierung DBP, Messblock F, GWK Köln	212
Abbildung 4-96: Bilanzierung BBzP, Messblock E, KW Düsseldorf	212
Abbildung 4-97: Bilanzierung BBzP, Messblöcke D und F, GWK Köln	213
Abbildung 4-98: Elimination der Personal Care Produkte (PCP)	220
Abbildung 4-99: Elimination der Organophosphate.....	222
Abbildung 4-100: Elimination Zinnorganika.....	223
Abbildung 4-101: Elimination der Pharmaka.....	227
Abbildung 4-102: Elimination der Estrogene.....	228
Abbildung 4-103: Elimination der Röntgenkontrastmittel (RKM).....	229
Abbildung 4-104: Elimination der phenolischen Industriechemikalien	231
Abbildung 4-105: Elimination der Phthalate	232
Abbildung 4-106: Elimination der PAK.....	235
Abbildung 5-1: Fließbild HTK, Versuchsreihe A	240
Abbildung 5-2: Elimination und Sorption der Zinnorganika in VR A	242
Abbildung 5-3: Elimination der Pharmaka in der VR A.....	243
Abbildung 5-4: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR A	243
Abbildung 5-5: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR A.....	244
Abbildung 5-6: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe in VR A.....	245

Abbildung 5-7: Elimination und Sorption der Phthalate in VR A.....	245
Abbildung 5-8: Elimination und Sorption der Organophosphate in VR A	246
Abbildung 5-9: Fließbild HTK, Versuchsreihe B	249
Abbildung 5-10: Elimination der Pharmaka in der VR B.....	250
Abbildung 5-11: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR B	251
Abbildung 5-12: Elimination der Zinnorganika in VR B.....	252
Abbildung 5-13: Elimination der Phenole, Straße 1, VR B	253
Abbildung 5-14: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe, Straße 1, VR B.....	253
Abbildung 5-15: Elimination und Sorption der Phthalate, Straße 1, VR B.....	254
Abbildung 5-16: Elimination und Sorption der Organophosphate, Straße 1, VR B	254
Abbildung 5-17: Fließbild HTK, Versuchsreihe C	258
Abbildung 5-18: Elimination der Pharmaka in VR C.....	259
Abbildung 5-19: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR C.....	260
Abbildung 5-20: Elimination der Zinnorganika in VR C	261
Abbildung 5-21: Elimination und Sorption der Organophosphate in VR C	262
Abbildung 5-22: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR C.....	263
Abbildung 5-23: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe in VR C.....	264
Abbildung 5-24: Elimination und Sorption der Phthalate in VR C.....	264
Abbildung 5-25: Fließbild HTK, Versuchsreihe D	268
Abbildung 5-26: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR D.....	269
Abbildung 5-27: Elimination der Moschusduftstoffe in VR D	269
Abbildung 5-28: Elimination der Phthalate in VR D	270
Abbildung 5-29: Elimination der Organophosphate in VR D	271
Abbildung 5-30: Vergleich der gemessenen und simulierten Stickstoffkonzentrationen im Ablauf der HTK über einen Zeitraum von 2 x 4,5 d.....	276
Abbildung 5-31: Anteil der Sorption der pharmazeutischen Spurenstoffe am Klärschlamm an der Gesamtelimination.....	277
Abbildung 5-32: Auswirkungen des Schlammalters auf den biologischen Abbau [POS04].....	278
Abbildung 5-33: Bestimmte $k_{i,biol}$ für die einzelnen Schlammalter.....	280
Abbildung 5-34: Vergleich der neu berechneten $k_{i,biol}$ mit denen der Forschungsgruppe Poseidon	281

Abbildung 5-35: Ergebnisse der Simulation bei einem Schlammalter von 25 Tagen	283
Abbildung 5-36: Auftragung der Simulation einer Anlage mit gleich bleibenden Zulauf bei einem Schlammalter von 14 und 25 Tagen	284
Abbildung 5-37: Vergleich der bei einem Schlammalter von 14 Tagen berechneten Simulationswerte mit dem gemessenen Mittelwert	285
Abbildung 6-1: Übersicht Relevanzbewertung	292
Abbildung 6-2: Relevanzbetrachtung nach biologischer Behandlung mit verschiedenen Schlammaltern (Stoffe unter Bestimmungsgrenze schraffiert dargestellt)	295
Abbildung 7-1: Reaktionswege von Ozon (in wässrigen Lösungen)	297
Abbildung 7-2: Criegee Mechanismus bei linearen Olefinen [LEI03]	298
Abbildung 7-3: Elektrophiler Angriff von Ozon an einem Aromaten	299
Abbildung 7-4: Wirkungsprinzip von Promotoren und Inhibitoren	303
Abbildung 7-5: Ozon-Stoffmengenbilanz bei diskontinuierlichem Reaktorbetrieb	308
Abbildung 7-6: Fließbild der verwendeten Ozonisierungsanlage	310
Abbildung 7-7: Abbau von Galaxolid & Tonalid über Stripp-Effekte im Blasensäulenreaktor.....	313
Abbildung 7-8: Abbau von Galaxolid und Tonalid in vollentkalktem Wasser VE-H ₂ O im Vergleich zum Stripp-Effekt.....	314
Abbildung 7-9: Zeitliche Verläufe der Ozonkonzentrationen im Begasungsreaktor	316
Abbildung 7-10: Abbau von Galaxolid & Tonalid im Blasensäulenreaktor in VE-H ₂ O und in realem Abwasser.....	317
Abbildung 7-11: Abbau von CSB im realen Abwasser	318
Abbildung 7-12: Ozonkonzentrationsprofile während der Abwasserbehandlung im Blasenreaktor (exemplarisch für die Messblöcke: links B & rechts D)	320
Abbildung 7-13: Iopamidol, Reproduzierbarkeit der Messmethode.....	321
Abbildung 7-14: Röntgenkontrastmittel, Messblock B	322
Abbildung 7-15: Ausgewählte Pharmaka mit Startkonzentrationen $c_0 > 1\mu\text{g/l}$, Messblock C.....	323
Abbildung 7-16: Ausgewählte Pharmaka mit Startkonzentrationen $c_0 < 1\mu\text{g/l}$, Messblock C.....	323
Abbildung 7-17: Bisphenol A & 4-Nonylphenol.....	324
Abbildung 7-18: Abbau von Triclosan, Tonalid und Galaxolid.....	325
Abbildung 7-19: Abbau unchlorierter phosphororganischer Verbindungen	326

Abbildung 7-20: Elimination chlorierter phosphororganischer Verbindungen.....	327
Abbildung 7-21: UV-Spektrum von H ₂ O ₂	329
Abbildung 7-22: Bildung von I ₃ ⁻ (gefüllte Kreise) und H ₂ O ₂ (offene Rauten; die Summe ist durch offene Dreiecke angegeben) bei der Sonolyse wässriger Iodidlösungen als Funktion der Iodidkonzentration [Son99].	333
Abbildung 7-23: Energiebezogene Ausbeute (G-Wert) der [•] OH-Ausbeute (gefüllte Kreise) als Funktion der Frequenz des Ultraschalls [Son99]	334
Abbildung 7-24: Entgasen einer luftgesättigten wässrigen Lösung durch Einwirkung von Ultraschall (gefüllte Kreise, rechte Skala) [Son99]. Nach einiger Zeit der Ultraschallung wurde mit Luft nachgesättigt und der Entgasungsprozess als Funktion der aufgenommenen Ultraschallenergie fortgesetzt. Die durch Terephthalat bestimmte [•] OH-Bildung [Fan96] (linke Skala) ist durch offene Symbole dargestellt. In den durch Dreiecke wiedergegebenen Experimenten wurde die Lösung vor der Sonolyse partiell entgast und erst im Verlauf der Reaktion angehoben.....	335
Abbildung 7-25: Normalisierte Ausbeuten ([•] OH und H ₂ O ₂) bei der Sonolyse wässriger Lösungen als Funktion der Temperatur [Son99]......	336
Abbildung 7-26: Normalisierte Ausbeuten ([•] OH und H ₂ O ₂) bei der Sonolyse wässriger Lösungen als Funktion des Drucks [Son99].	336
Abbildung 7-27: Abbau von 4-Nitrophenol (links, gefüllte Raute) durch Ultraschall und Bildung einiger seiner sonolytischen Produkte als Funktion des pH Werts (für Details siehe [Tau00]). Die pyrolytischen Produkte verschwinden bei hohem pH vollständig.	337
Abbildung 7-28: Sonolyse von 4-Chlorphenol in wässriger Lösung. pH-Abhängigkeit zweier Pyrolyseprodukte, CO und CH ₄ [Tau99c].	337
Abbildung 7-29: Gleichgewichtskonzentrationen des organischen Hintergrundes.....	355
Abbildung 7-30: Gleichgewichtsbeladungen des organischen Hintergrundes	356
Abbildung 7-31: Gleichgewichtskonzentrationen von ausgewählten Pharmaka mit Startkonzentrationen kleiner c ₀ = 0,4 µg/l.....	357
Abbildung 7-32: Gleichgewichtskonzentrationen von ausgewählten Pharmaka mit Startkonzentrationen größer c ₀ = 0,4 µg/l.....	358
Abbildung 7-33: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks A (1).....	359
Abbildung 7-34: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks A (2).....	359

Abbildung 7-35: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks B	360
Abbildung 7-36: Gleichgewichtsbeladungen des Estrogens Estron	362
Abbildung 7-37: Gleichgewichtskonzentrationen von Industriechemikalien und ,Personal Care Products' mit Startkonzentrationen größer $c_0 = 0,5 \mu\text{g/l}$	362
Abbildung 7-38: Gleichgewichtskonzentrationen von Industriechemikalien und ,Personal Care Products' mit Startkonzentrationen kleiner $c_0 = 0,5 \mu\text{g/l}$	363
Abbildung 7-39: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Spurenstoffe des Messblocks B	363
Abbildung 7-40: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Spurenstoffe bis zu einer Aktivkohlekonzentration von 10 mg/l	365
Abbildung 7-41: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter RKM bis zu einer Aktivkohlekonzentration von 100 mg/l	366
Abbildung 7-42: Verfahrensschema einer einstufig im Gleichstrom betriebenen Adsorptionsanlage	367
Abbildung 7-43: Vorausberechnetes Durchbruchverhalten des organischen Hintergrunds in einem technischen Kornkohleadorber (Messblock A) 370	
Abbildung 7-44: Vorausberechnetes Durchbruchverhalten des organischen Hintergrunds in einem technischen Kornkohleadorber (Messblock B) 370	
Abbildung 8-1: Übersicht Relevanzbetrachtung	376
Abbildung 8-2: Relevanzbetrachtung für verschiedene Behandlungsstufen (Stoffe unter der BG werden schraffiert dargestellt)	382

Abkürzungsverzeichnis

4nNP	4n-NonylPhenol
ACM	Aspen Custom Modeler™ (gleichungsorientierte Simulationsumgebung)
AHTN	6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-HexamethylTetraLiN (Tonalid)
AOP	Advanced Oxidation Process
AOX	Adsorbierbare, Organische Halogenverbindungen (X)
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ASM1	Kinetisches Modell zur Kalkulation der Prozesse bei der biologischen Abwasserreinigung (von engl.: Activated Sludge Model No. 1)
ATV	AbwasserTechnische Vereinigung
AW	AbWasser
BB	BelebungsBecken
BBzP	ButylBenzylPhthalat
BET-Theorie	Brunauer-Emmett-Teller-Theorie
BG	BestimmungsGrenze
BLAC	Bund / LänderAusschuss für Chemikaliensicherheit
BMFT	BundesMinisterium für Forschung und Technologie
BOT	BOTtrop
BPA	BisPhenol A
CAS-Nr.	Chemical Abstract Service-Nummer
CFKW	ChlorFluorKohlenWasserstoffe
CPP	2-(3-ChlorPhenoxy)-Propionsäure

CSB	C hemischer S auerstoff- B edarf
D	D üsseldorf
DBP	D i B utyl P hthalat
DBT	Bibutylzinn (von engl.: D i- B utyl- T in)
DEHP	D i-(2- E thyl H exyl) P hthalat
DIN	D eutsche I ndustrie N orm
DOC	D issolved O rganic C arbon
DOP	D i O ctyl P hthalat
DOT	Dioctylzinn (von engl.: D i- O ctyl- T in)
DPU	D eutsche P rojekt U nion GmbH
DWA A 131	Studie / Untersuchung der D eutschen V ereinigung für W asserwirtschaft, A bwasser und A bfall e.V.
EC	Effektkonzentration (von engl.: E ffect C oncentration)
ECD	Elektroneneinfangdetektion (von engl.: E lectron C aption D etection)
EG	E uropäische G emeinschaft
EGLV	E mscher G enossenschaft / L ippe V erband
EU	E uropäische U nion
EU-WRRL	E Uropäische W asser R ahmen R icht L inie
EW	E inwohnergleich W erte
EWG	E uropäische W irtschafts G emeinschaft
FOX	Matrix der Abbaukinetiken der einzelnen Stoffgruppen im Simulationsprogramm
GALAB	G ALAB Laboratories GmbH
GC	G as C hromatograph
GF	G las F ritte

GGW	GleichGeWicht
GKW	GroßKlärWerk
GPC	GelPermeationsChromatographie
G-Wert	Energiebezogene Ausbeute
HAC	Hormonally Active Compounds
HHCB	1,3,4,6,7,8- Hexahydro-4,6,6,7,8,8-HexamethylCyclopenta-γ-Benzo- pyran; (Galaxolid)
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (von engl.: High Performance Liquid Chromatography)
HTK	HalbTechnische Kläranlage
IAS-Theorie	Ideal-Adsorbed-Solution-Theorie
INFU	INstitut FÜR Umwelforschung an der Universität Dortmund
IS	Interner S tandard
K	K öln
KA	KlärAnlage
KW	KlärWerk
LAS	Lineare AlkylbenzolSulfonate
LAWA	Länder-Arbeitsgemeinschaft WA sser
LC	Letale Konzentration eines Stoffes im Umgebungsmedium
LD	Letale Konzentration eines Stoffes im Körper
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (von engl.: Liquid-Liquid-Extraction)
LUA	LandesUmweltA mt
MB A	MessBlock A
MB B	MessBlock B
MB C	MessBlock C

MB D	MessBlock D
MB E	MessBlock E
MB F	MessBlock F
MBR	MembranBioReaktor
MBT	Monobutylzinn (von engl.: Mono-Butyl-Tin)
MOT	Monooctylzinn (von engl.: Mono-Octyl-Tin)
MS	MassenSpektroskopie
MTBE	MethylTertiärButylEther
MUNLV NRW	Ministerium für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz in NordRhein-Westfalen
MW	MittelWert
NK	NachKlärung
NMV	NitroMoschusVerbindung
NOEC	No Observed Effect Concentration
NP	NonylPhenol
NRW	NordRhein-Westfalen
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (von engl.: Organisation for Economic Co-operation and Development)
PAC	Pulveraktivkohle (von engl.: Powder Activated Carbon)
PAK	Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe
PBSM	PflanzenBehandlungs- und –SchutzMittel
PCB	PolyChlorierte Biphenyle
PCDM	PolyChlorierte DiphenylMethane
PCP	Personal Care Produkte
PEC	Predicted Environmental Concentration

PNEC	P redicted N o E ffect C oncentration
PPCP	P harmazeutika und P ersonal C are P rodukte
PS	P rimär S chlamm
PTFE	P oly T etra F luor E thylen (Teflon)
QM	Q ualitäts M anagement
QSM	Q ualitäts S icherungs M aßnahmen
RKM	R öntgen K ontrast M ittel
RS	R eferenz S tandard
RWTH	R heinisch- W estfälische T echnische H ochschule (Aachen)
SIM	S electe I on M onitoring
SIMBA®	Software für die dynamische S imulation von Prozessen B iologischer A bwassersysteme der Ifak System GmbH
SLE	Fest-Flüssig-Extraktion (von engl.: S olid- L iquid- E xtraction)
STABW	S tandard A B W eichung
STP	S ewage T reatment P lant
TBA	T etra B utyl A mmonium-Hydrogensulfat
TBEP	T ris(2- B utoxy E thyl)- P hosphat
TBT	T ributylzinn (von engl.: T ri- B utyl- T in)
TCEP	T ris(2- C hlor E thyl)- P hosphat
TCPP	T ris(2- C hloriso P ropyl)- P hosphat
TDCP	T ris(1,3- D i C hlorisopropyl)- P hosphat
TFA	Trifluoressigsäure (von engl.: T ri F luoro A cetic)
TGD	T echnical G uidance D ocument
TiBP	T ri-iso- B utyl P hosphat
TMAAC	T etra M ethyl A mmonium A cetat

TMSH	TriMethylSulfoniumHydroxid
TnBP	Tri-n-ButylPhosphat
TOC	Total Organic Carbon
TPP	TriPhenylPhosphat
TS	TrockenSubstanz
ÜSS	ÜberSchussSchlamm
UV	Ultraviolettes Licht
VE-H₂O	VollEnkalktes Wasser; (Reinwasser)
VK	VorKlärung
VR	VersuchsReihe
YES	YEAST Estrogen Screen-Assay

Symbolverzeichnis

Symbol	[Einheit]	Bezeichnung
Lateinische Buchstaben		
<i>B</i>	[-]	Durchgesetzte Bettvolumina
<i>B</i>	[kg/d]	Fracht
<i>c</i>	[µg/l] / [mgDOC/l]	Konzentration Spurenstoff / org. Hintergrund
<i>c</i>	[mol/l], [g/l]	Konzentration
<i>D</i>	[cm ² /s]	Diffusions-Koeffizient
<i>D_{ax}</i>	[cm ² /s]	Dispersions-koeffizient
<i>F</i>	[-]	Mittlerer Fehler
<i>H</i>	[bar cm ³ / mol], [-]	Henry-Koeffizient
<i>h</i>	[m]	Höhe
<i>J</i>	[mol/s]	Molenstromdicht
<i>k</i>	[M ⁻¹ s ⁻¹]	Bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
<i>k</i>	[s ⁻¹]	Monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
<i>k</i>	[m ³ /g d]	allgemeine Reaktionskonstante
<i>K</i>	[(mgDOC/g)/(mgDOC/l) ⁿ]	Freundlich-Koeffizient
<i>K</i>	[-], [ml/g]	Verteilungskoeffizient
<i>K</i>	[-]	Konstante
<i>L</i>	[l]	Volumen
<i>l</i>	[m]	Länge

m	[mg]	Masse
n	[-]	Freundlich-Exponent
Q	[l/h]	Durchfluss
Q_{Luft}	[m ³ _{Luft} /m ³ _{Abwasser}]	eingetragene Luftmenge
p	[Pa]	Druck
P	[-]	Verteilungskoeffizient
Pe	[-]	Peclet-Zahl
q	[µg/mg] / [mg/g]	Beladung Spurenstoff / org. Hintergrund
t	[h], [d]	Zeit, Alter
TS	[g/l]	Feststoff-/Trockensubstanzgehalt
u	[m/s]	Geschwindigkeit
v	[m/h]	Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
x	[-]	Gewichtsanteil

Griechische Buchstaben

π	[-]	Spreitungsdruckterm
ρ	[kg/m ³]	Dichte
η	[-]	Relativer Anteil

Tiefgestellte Indices

0	Anfangszustand
A	Aktivkohle
A	Säure
ab	im Ablauf

<i>ax</i>	Axial
<i>BB</i>	Belebungsbecken
<i>CSB</i>	Chemischer Sauerstoff Bedarf
<i>d</i>	Tag, täglich
<i>D</i>	Denitrifikation
<i>DOC</i>	Gelöster organischer Kohlenstoff
<i>F</i>	Filter
<i>N</i>	Nitrifikation
<i>NK</i>	Nachklärung
<i>OC</i>	Organischer Kohlenstoff
<i>OW</i>	Octanol/Wasser
<i>i</i>	Komponente
<i>biol</i>	biologischer Abbau
<i>j</i>	Isothermenpunkt
<i>k</i>	Adsorberstufe
<i>KA</i>	Messung
<i>M</i>	Messung
<i>N</i>	Letzte Adsorberstufe / adsorbierbarste Komponente
<i>O₃</i>	Ozon
<i>OH*</i>	Hydroxidradikale
<i>R</i>	Rechnung
<i>Spur</i>	Organischer Spurenstoff
<i>TS</i>	Trockensubstanz
<i>zu</i>	im Zulauf

Hochgestellte Indices

l Flüssig

g Gas

Einleitung

Thema und Ziel des Forschungsvorhabens

Das Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ hat die Zielsetzung, das Auftreten und das Verhalten verschiedener organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen zu ermitteln und Möglichkeiten zur verbesserten Elimination aufzuzeigen und zu entwickeln.

Im ersten Teil des Vorhabens, abgeschlossen im Dezember 2003, wurde ein „Pre-screening“ auf den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim durchgeführt. Dabei wurden im Zulauf und Ablauf die Konzentrationen von über 70 Einzelsubstanzen bestimmt, und somit beispielhaft die Elimination dieser Stoffe in kommunalen Kläranlagen ermittelt. Die Ergebnisse des ersten Teils des Vorhabens wurden in einer Broschüre des MUNLV NRW im März 2004 veröffentlicht [MUN04a]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine große Anzahl von organischen Spurenstoffen in Zu- und Abläufen nachweisbar war. Dabei konnte für einige Substanzen eine deutliche Elimination in der Kläranlage festgestellt werden, andere durchlaufen die Kläranlage aber ohne eine nennenswerte Verminderung der Konzentrationen.

Als ein Ziel des hier vorgestellten zweiten Teils des Vorhabens ergab sich daher, das Verhalten verschiedener organischer Spurenstoffe innerhalb der betrachteten Kläranlagen genauer zu spezifizieren, und somit die Eliminationswege zu verstehen. Dazu erfolgte eine Massenbilanzierung über den Wasserweg und den Schlammfad der Kläranlagen unter Berücksichtigung der wichtigsten Verfahrensstufen. Die betrachtete Stoffliste wurde dabei entsprechend den Ergebnissen aus Teil 1 und anderen aktuellen Forschungsvorhaben angepasst.

Da die bisher ermittelten Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen für verschiedene Stoffe bedenklich sind, war eine weitere Zielsetzung des Vorhabens, Möglichkeiten zur verbesserten Elimination der Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen aufzuzeigen. Dazu wurde einerseits der Einfluss bestimmter verfahrenstechnischer Betriebsparameter (wie z.B. das Schlammalter) auf die Leistungsfähigkeit herkömmlicher biologischer Kläranlagen untersucht, aber auch geeignete neue Verfahrenstechniken erprobt. Die Untersuchungen erfolgten sowohl im Labor- und Technikumsmaßstab als auch anhand von Vorversuchen auf einer halbtechnischen Kläranlage.

Veranlassung

Organische Verbindungen sind in kommunalem Abwasser in einer unüberschaubaren Vielzahl und in sehr unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Durch den gehobenen Lebensstandard hat die Menge und Vielfalt der Substanzen z. B. aus Reinigungs- und Pflegemitteln für Haushalt und Gewerbe, Personal-Care-Produkten, Arzneimitteln, Textilbeschichtungen etc. zugenommen. Dadurch und mit Hilfe verbesserter Untersuchungsverfahren können heute im Abwasser human- und/oder ökotoxikologisch verdächtige Verbindungen nachgewiesen werden. Viele dieser Verbindungen lassen sich aktuell auch nach einer biologischen Abwasserreinigung in den Kläranlagenabläufen und im Gewässer nachweisen.

Mit Inkrafttreten der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) [EURL00] fiel der Startschuss für eine grenzüberschreitende Gewässerpolitik in Europa. Ein wesentliches Ziel der Richtlinie ist es, eine ökologisch-nachhaltige Wasserwirtschaft auf hohem Standard zu etablieren. Für Oberflächengewässer bedeutet dies, einen „guten chemischen Zustand“ und einen „guten ökologischen Zustand“ zu erreichen.

Für die prioritären Stoffe wird eine schrittweise Verringerung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten gefordert, für die prioritär gefährlichen Stoffe sogar eine Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten angestrebt. Betrachtet werden sollen dabei sowohl diffuse als auch punktuelle Stoffeinträge. Zeitplan zum Erreichen dieser Ziele sind 20 Jahre ab Gültigkeit der Richtlinie.

Die europäische Kommission prüft die Liste prioritärer Stoffe spätestens vier Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie und von da an mindestens alle vier Jahre und legt gegebenenfalls Vorschläge für neue Stoffe vor. Bei der Erstellung ihres Vorschlags werden neben Empfehlungen eines wissenschaftlichen Ausschusses auch weitere relevante Informationen, wie beispielsweise aus Forschungsprogrammen, berücksichtigt.

Neben diffusen Quellen und industriellen Einleitern zählen insbesondere die kommunalen Kläranlagen und Niederschlagswassereinleitungen zu den Hauptemittenten für die in der EU-WRRL genannten Schadstoffe.

Darüberhinaus existieren weitere wasserrelevante Substanzen, die wegen ihrer Eintragsmengen in die aquatische Umwelt und dem noch nicht abschließend untersuchten wassergefährdenden Potenzial aktuell in der Diskussion stehen.

Das Trinkwasser wird in NRW zu einem hohen Anteil aus Oberflächenwasser und Uferfiltrat gewonnen. Die zuvor gegebenen Erläuterungen in Verbindung mit der Nachweisbarkeit persistenter Stoffe in vielen Gewässern des Landes bedingen, sowohl den Wasserkörpern, als auch der engen Trinkwasser-Versorgungskette eine erhöhte Aufmerksamkeit bezüglich der im Vorhaben untersuchten Stoffe zu widmen,

da besonders hier der Kreislauf des Wassers eng an die Nutzung gekoppelt ist. Sowohl der Wasserkörper selber als auch der gesamte Kreislauf der Nutzung ist äußerst sensibel gegenüber den Stoffen, die hochwirksam sind und sich in Organismen anreichern können.

1 Derzeitiger Kenntnisstand

1.1 Organische Spurenstoffe im Abwasser

Der derzeitige Kenntnisstand zum Thema organische Spurenstoffe wird hier anhand der Ergebnisse des ersten Teils des hier beschriebenen Vorhabens vorgestellt. Neben dem umfangreichen „Prescreening“ auf zwei kommunalen Kläranlagen wurde darin auch eine ausführliche Literaturstudie zu zahlreichen gefährlichen Stoffen durchgeführt. Weitere aktuelle Ergebnisse aus anderen Forschungsvorhaben wie beispielsweise dem EU-Projekt Poseidon [POS04] werden hier ergänzend berücksichtigt. Auch bei der später folgenden Diskussion der Ergebnisse werden existierende Daten vergleichend betrachtet.

Im ersten Teil des Vorhabens wurde eine umfangreiche Liste an organischen Spurenstoffen hinsichtlich ihrer Elimination in den untersuchten Kläranlagen bewertet. Aus der Einteilung in drei Gruppen ergab sich das weitere Vorgehen für die zweite Phase des Vorhabens, nämlich die detaillierte Untersuchung der Stoffe aus den Gruppen 2 und 3.

Die Stoffe ließen sich hinsichtlich der ermittelten Elimination wie folgt gruppieren:

Gruppe 1: Stoffe, die bereits im Zulauf unterhalb der Bestimmungsgrenze aufgetreten sind

Gruppe 2: Stoffe, für die zwischen Zu- und Ablauf eine deutliche Reduzierung stattgefunden hat (ca. 50 % und mehr)

Gruppe 3: Stoffe, die in Zu- und Ablauf in nahezu unverändert hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten

In die Tabelle 1-1 sind untersuchten Stoffe aufgelistet und jeweils einer der Gruppen zugeordnet.

Bei der Bewertung der Ergebnisse aus Teil 1 ist neben der ermittelten Elimination auch die ökotoxikologische Relevanz der Ablaufkonzentrationen der verschiedenen Substanzen zu berücksichtigen. Eine detailliertere Bewertung der Stoffauswahl kann Kapitel 1.1 entnommen werden.

Tabelle 1-1: Untersuchte Stoffe in Teil 1 des Vorhabens

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
Pflanzen- behand- lungsmittel	Atrazin	1
	Diuron	1
	Isoproturon	1
	Hexachlorcyclohexan / gamma-Isomer, Lindan	1
Chlorbenzole	Hexachlorbenzol	1
	Pentachlorbenzol	1
	1,2,3-Trichlorbenzol	1
	1,2,4-Trichlorbenzol	1
	1,3,5-Trichlorbenzol	1
PAK	Acenaphthen	
	Anthracen	2
	Benz-(a)-anthracen	2
	Chrysen	2
	Dibenz-(a,h)-anthracen	1
	Fluoren	2
	Naphthalin	2
	Phenanthren	2
	Pyren	2
	Benzo-(a)-pyren	2
	Benzo-(b)-fluoranthren	2
	Benzo-(k)-fluoranthren	1
	Benzo-(g,h,i,-)perylen	1
	Fluoranthren	2
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	1	
Zinnorganika	Tetrabutylzinn	1
	Tributylzinn-Kation	1
	Dibutylzinn-Kation	2
	Monobutyl-Kation	2
	Monooctyl-Kation	1
	Diocetyl-Kation	1
	Tricyclohexylzinn-Kation	1
	Triphenylzinn-Kation	1

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate	2
Phosphor-organische Flammschutzmittel	TCEP [Tris(2-chlorethyl)-phosphat]	3
	TDCP [Tris(2-chloro-1-(chloromethyl).ethyl)-phosphat]	3
	TBEP [Tris(2-butoxyethyl)-phosphat]	2
	TCPP [Tris(2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat]	3
	TPP [Triphenylphosphat]	2
	TiBP [Tri-iso-butylphosphat]	2
	TnBP [Tri-n-butylphosphat]	2
Moschus- duftstoffe	HHCB: Galaxolide	2
	AHTN: Tonalide	2
	Moschus-Xylol	2
	Moschus-Keton	2
Pharmaka	Clofibrinsäure	3
	Carbamazepin	3
	Propranolol	1/3
	Clarithromycin	3
	Roxithromycin	3
	Atenolol	2
	Sotalol	3
	Sufadiazin	1
	Nadolol	1
	Trimethoprim	3
	Sulfamethazin	1
	Phenazon	3
	Metoprolol	3
	Sulfamethoxazol	3
	Bisoprolol	2
	Bezafibrat	2
	Naproxen	3
	Diclofenac	3
	Ibuprofen	2
Erythromycin	3	

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
Hormone	17- β -Estradiol	2
	Estron	2
	17- α -Ethinylestradiol	1/2
Sonstige	Hexachlorbutadien	1
	(DEHP)-Bis(2-ethylhexyl)phthalat	2
	Nonylphenol	2
	Octylphenol	2
	Pentachlorphenol	1
	Bisphenol A	2
	Triclosan	2

1.1.1 Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel (PBSM)

Für die untersuchten Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel (PBSM) aus dem Anhang X der EU-WRRL wurden bis auf vereinzelte Diuronfunde erwartungsgemäß keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Die untersuchten PBSM sind in Deutschland zum Teil nicht mehr zugelassen und der Einsatz erfolgt nur saisonal. Signifikante Konzentrationen der PBSM wären nur zur Hauptanwendungszeit im Frühjahr und eher in überwiegend ländlich geprägten Einzugsgebieten zu erwarten. In Abstimmung mit dem MUNLV NRW werden die PBSM, auch wegen anderer parallel laufender Untersuchungen, im zweiten Teil des Vorhabens nicht mehr betrachtet.

1.1.2 Chlorbenzole und Hexachlorbutadien

Die untersuchten Chlorbenzole und das Hexachlorbutadien aus dem Anhang X der EU-WRRL finden in Deutschland weitestgehend keine Anwendung mehr. In den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim konnten keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Eine weitere Betrachtung im Forschungsvorhaben innerhalb des Arbeitsschwerpunktes „Bilanzierung“ erfolgte daher nicht. Innerhalb eines Screenings auf dem Klärwerk Bottrop wurden die Stoffkonzentrationen jedoch wie anfänglich in Köln und Düsseldorf bestimmt.

1.1.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Für die untersuchten PAK wurden Konzentrationen in zu erwartender Höhe in den Kläranlagenzuläufen nachgewiesen. Je nach Einzelstoff wurden verschiedene Eliminationswege über den Wasserweg der bisher untersuchten Kläranlagen festgestellt.

Auf Grund der zahlreichen vorhandenen Untersuchungsergebnisse und umfangreicher Literaturdaten wird die Gruppe der PAK für die Bilanzierung nicht weiter betrachtet. Auf Grund der Prägung des Abwassers im Klärwerk Bottrop wurde diese Stoffgruppe innerhalb des Screenings jedoch berücksichtigt.

1.1.4 Zinnorganika

Das nach EU-WRRL Anhang X als prioritär eingestufte Tributylzinn konnte im Zulauf der beiden untersuchten Kläranlagen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l analysiert werden. Von den weiteren untersuchten Organozinnverbindungen konnten Monobutylzinn und Dibutylzinn nachgewiesen werden. Mono- und Dibutylzinn treten auch als Abbauprodukt des Tributylzinn auf und weisen eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit auf. Wegen der auch für diese Zinnverbindung toxikologischen Relevanz für die aquatische Umwelt wurde eine weitere Betrachtung der Zinnorganika im zweiten Teil des Forschungsvorhaben vorgesehen. Dabei konnte die Bestimmungsgrenze für die Zinnorganika auf 0,001 µg/l gesenkt werden was auch die Bilanzierung weiterer Zinnorganika ermöglichte.

1.1.5 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)

Die linearen Alkylbenzolsulfonate wurden in Summe bis zu 9400 µg/l im Zu-lauf nachgewiesen. Im Ablauf konnten keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (25 µg/l) analysiert werden. Dies ist sowohl auf aeroben Abbau, als auch auf eine Anreicherung im Klärschlamm zurückzuführen, die anhand vorliegender Klärschlammdata bestätigt werden konnte. Unter aeroben Bedingungen, z.B. bei aerober Schlammstabilisierung oder nach Aufbringen von Klärschlamm in der Landwirtschaft, werden die im Klärschlamm angereicherten LAS aber abgebaut.

Auf Grund des hohen Elimination in den Kläranlagen und der im Vergleich mit den anderen Stoffen geringen Toxizität (PNEC: 250 µg/l, [HER02]), wurde eine Bilanzierung der LAS für den zweiten Teil des Vorhabens nicht durchgeführt.

1.1.6 Organophosphate

Chlorierte Alkyl- und Arylphosphate finden hauptsächlich als Flammschutzmittel in Kunststoffen, Baustoffen, Textilien, Papier, Hydraulikflüssigkeiten sowie als Weichmacher in Polyurethanschäumen und -kunststoffen Anwendung. Die Produkte können bis zu 20% organische Phosphate enthalten. Je nach Exposition können sie auch über den Abwasserpfad in Kläranlagen gelangen. Im Prescreening konnten alle untersuchten Flammschutzmittel im Zulauf und die meisten auch im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert werden. Es zeigte sich insbesondere für die chlorierten Vertreter der Stoffgruppe keine oder nur eine geringe Eliminationsrate für die untersuchten Kläranlagen.

Organisch substituierte Triphosphate wirken teilweise schon in geringen Mengen toxisch. TCEP beispielsweise wurde wegen seiner möglichen krebserregenden Wirkung und einer möglichen Beeinflussung der Fortpflanzungsfähigkeit des Menschen vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit als ein Stoff, der zur Besorgnis Anlass gibt, eingestuft.

Die Bedeutung der Alkylphosphate allein auf dem Sektor Flammenschutzmittel ist daran zu erkennen, dass in Deutschland 95.000 t, etwa 10% der Weltjahresproduktion, für dieses Segment angewandt werden.

Auf Grund der oben beschriebenen Relevanz der Organophosphate wurden alle sieben Substanzen auch im zweiten Teil des Vorhabens berücksichtigt.

1.1.7 Moschusduftstoffe

Synthetische Moschusduftstoffe finden in großem Umfang als Duftzusatzstoffe in zahlreichen Kosmetika, Waschmitteln und Seifen etc. Verwendung. Bei den Stoffen kommt es wegen des hohen $\log P_{OW}$ - Wertes zu Bioakkumulation bei den aquatischen Lebewesen. Die Stoffe besitzen eine mäßige biologische und chemische Abbaubarkeit. Bei den Untersuchungen im Teil 1 des Forschungsvorhabens wurde für die verschiedenen Vertreter der Moschusduftstoffe eine Reduzierung zwischen 50 und 90 % festgestellt, wobei auch von einer erheblichen Anreicherung im Klärschlamm auszugehen ist.

Synthetische Moschusduftstoffe finden als Geruchsverbesserer insbesondere in Personal-Care Produkten wie Kosmetika, Waschmitteln und Haushaltsreinigern in erheblichem Umfang Einsatz. Anfang der 90er Jahre kam es auf Grund der Diskussion um die schädliche Wirkung von Nitromoschusverbindungen - insbesondere Moschus-Xylol - und ihrer hohen Bioakkumulation zu einer Verschiebung des Verbrauchs auf polyzyklische Moschusverbindungen. Hierbei handelt es sich um Verbindungen wie z. B. das HHCB (Galaxolid) und AHTN (Tonalid). Von den weltweit ca. 8.000 Tonnen produzierten Verbindungen fallen bereits 70% auf die hier erwähnten polyzyklischen Moschusverbindungen [RIM99], [ESC94], [TAS97], [BAL99]. Ihre Umweltrelevanz ergibt sich auf Grund ihrer relativ persistenten Lipophilie, ihres Bioakkumulationspotenzials, der Transformation von Nitromoschusverbindungen in potenziell krebserzeugende Nitroaminverbindungen sowie ihrer Ökotoxizität.

Im zweiten Teil des Vorhabens wurden daher alle vier synthetischen Moschusduftstoffe berücksichtigt.

1.1.8 Pharmaka

Im Rahmen des Messprogramms in Teil 1 wurde eine Vielzahl von Arzneimitteln im Zu- und Ablauf der Kläranlagen nachgewiesen. Für eine Vielzahl der Stoffe trat dabei

nur eine geringe oder gar keine Reduzierung über die Kläranlage auf. Besonders intensiv wurden Vertreter der Stoffe beobachtet, für die sich im Rahmen des BLAC-Untersuchungsprogramms und der darin durchgeführten ökotoxikologischen Bewertung ein PEC/PNEC-Verhältnis von teilweise > 1 ergeben hat und die somit als ökotoxikologisch bedenklich einzustufen sind. Dies sind die Antibiotika Clarithromycin und Roxithromycin sowie der Lipidsenkermetabolit Clofibrinsäure, das Antiepileptikum Carbamazepin und der Betarezeptorenblocker Propranolol. Da aber auch die meisten anderen untersuchten Pharmaka im Zu- und Ablauf der Kläranlagen detektiert werden konnten, wurden die gesamten Pharmaka aus Teil 1 des Vorhabens auch im zweiten Teil berücksichtigt.

1.1.9 Röntgenkontrastmittel (RKM)

Aus der in Abbildung 1-1 wiedergegebenen Grafik des europäischen Projektes „Poseidon“ wird bestätigt, dass viele der bekannten polaren Schmerzmittel oder ihre Abbauprodukte im Ablauf von Kläranlagen (STP) auftreten, wie auch zuvor erläutert. Es fällt aber auf, dass insbesondere die jodierten Kontrastmittel, die im engeren Sinne nicht zu den Arzneimitteln zählen, in zum Teil deutlich höheren Konzentrationen im Auslauf von Kläranlagen auftreten. Aus diesem Grund ist geplant, neben den ausgewählten Arzneimitteln auch die vier Kontrastmittel Iopamidol, Iopromide, Iomeprol, Amidotrizoesäure (Diatrizoate) in das Messprogramm des Teils 2 des Vorhabens aufzunehmen.

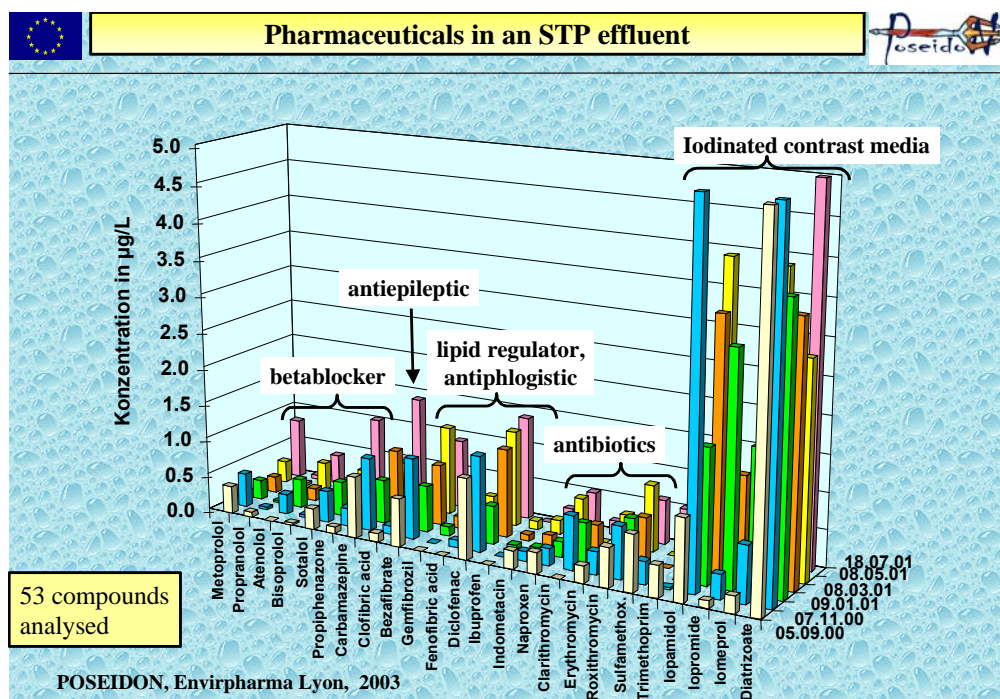


Abbildung 1-1: Ablaufkonzentrationen von Pharmaka und Röntgenkontrastmittel

1.1.10 Estrogene

Wegen ihres möglichen Einflusses bei bereits geringen Konzentrationen auf den Hormonhaushalt verschiedener Lebewesen, auch des Menschen, sollen in diesem Vorhaben auch Vertreter aus dieser Gruppe betrachtet werden. Da, wie in anderen Untersuchungen festgestellt, die estrogene Aktivität im kommunalen Abwasser zum großen Teil auf 17- β -Estradiol und 17- α -Ethinylestradiol zurückzuführen ist, wurden noch im Verlauf des Teils 1 des Vorhabens das synthetische Estrogen 17- α -Ethinylestradiol sowie das natürliche Östrogen 17- β -Estradiol und einer seiner Metaboliten, das Estron, untersucht. Auf Grund der komplexen Stoffmatrix in den Kläranlagen-Zuläufen konnten die Hormone jedoch nicht exakt vermessen werden. Bei Untersuchungen in Baden-Württemberg wurden vier ausgewählte Estrogene auch im Ablauf der Kläranlagen nachgewiesen, wobei für Estron Konzentrationen von bis zu 37 ng/l analysiert wurden. Eine weitere Betrachtung der ausgewählten Hormone ist für das weitere Forschungsvorhaben deshalb vorgesehen [TER02a].

Endokrin wirksame Effekte in der aquatischen Umwelt wie beispielsweise die Weiblichung von männlichen Fischen kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von hormonell aktiven Substanzen in Gewässern zurückgeführt werden. Dabei liegt die estrogene Aktivität der synthetischen und natürlichen Estrogene im Vergleich zu den verschiedenen Xenoestrogenen (Alkylphenole, Phthalate etc.) deutlich höher und im Bereich unter 1 ng/l [WEN99]. Aus diesem Grund wurde die genaue Bilanzierung der Estrogene in Teil 2 des Vorhabens vorgesehen.

1.1.11 Alkylphenole

Nonyl- und Octylphenol wurden in den in Teil 1 untersuchten Kläranlagen in Zu- und Ablaufproben in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Besonders hohe Konzentrationen fanden sich im industriell geprägten Abwassersammler des Klärwerks (KW) Düsseldorf-Süd. Die Stoffe gelten als Abbauprodukte der entsprechenden Alkylphenoethoxylate, welche als nicht ionische Tenside vielfältig eingesetzt werden. Nonylphenol wird als Alterungsschutzmittel verwendet und erhöht die wasserabstoßenden Eigenschaften der Epoxidharze. Octylphenoethoxylate werden hauptsächlich als Lösungsvermittler in der Emulsionspolymerisation und in Farben eingesetzt. Alkylphenole sind als prioritäre Stoffe im Anhang X der EU-WRRL aufgeführt und werden auch von der Europäischen Kommission bezüglich ihrer hormonellen Wirksamkeit kritisch beobachtet. Daher wurden sie ebenfalls zur weiteren Betrachtung im Forschungsvorhaben berücksichtigt.

1.1.12 Bisphenol A (BPA)

Bisphenol A wurde im ersten Teil des Vorhabens im Zu- und Ablauf der Kläranlagen nachgewiesen. Bei Bisphenol A handelt es sich um eine der weltweit am meisten produzierten Chemikalien. Epoxidharze werden durch Polymerisation von Grundhar-

zen über geeignete Härter erzeugt. Die am häufigsten verwendete Grundharzverbindung ist das Bisphenol A, aus der etwa 90% der Weltproduktion an Epoxidharzen hergestellt werden [ELI97]. Es besitzt eine nachgewiesene endokrine Wirkung [EUC03b]. Aus den oben angeführten Gründen wurde Bisphenol A auch im zweiten Teil des Vorhabens berücksichtigt.

1.1.13 Phthalate

Für den Weichmacher DEHP (Di-(2-ethylhexyl)phthalat) wurden im Zulauf zur Kläranlage Konzentrationen bis zu 80 µg/l analysiert. Über den Weg der bisher untersuchten Kläranlagen konnte eine deutliche Reduzierung festgestellt werden. DEHP wurde von der europäischen Kommission als Stoff eingestuft, für den nach Versuchen ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirkung abgeleitet werden kann; außerdem ist DEHP Bestandteil des Anhang X der EU-WRRL.

Phthalate werden in extrem hoher Tonnage in weiten Bereichen der Haushaltsanwendungen, aber auch der industriellen Bearbeitung eingesetzt, insbesondere im Bereich der Kunststoff-Weichmacher, in der Textilindustrie als industrielle Lösungs- und Schmiermittel sowie als Additive. Allein von DEHP werden weltweit mehr als 2 Mio. Tonnen jedes Jahr hergestellt [FRO99], [RIP00], [LOR02]. Die anderen Phthalate unterscheiden sich im wesentlichen in der aliphatischen Seitenkette des Alkohols. Einige Phthalate und ihre Metabolite stehen unter dem Verdacht, karzinogene, teratogene und endokrin wirksame Effekte aufzuweisen [YOU98], [IARC00], [BOO01], [KLE00], [KLE01], [KOC03]. Neben DEHP wurden im zweiten Teil des Vorhabens daher auch andere wichtige Phthalate wie Dibutylphthalat (DBP), Butylbenzylphthalat (BBzP) und Dioctylphthalat (DOP) berücksichtigt.

1.1.14 Triclosan

Das Desinfektionsmittel Triclosan, das wegen seines Einsatzes in zahlreichen Desodorantien über das Duschwasser in die Kläranlagen eingetragen wird, wurde in den Zulaufproben deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. In letzter Zeit wird es auch vermehrt in Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern und als antiseptisches Additiv für Polymere (Putze und Farben in Feuchträumen) verwendet. Triclosan wirkt auf aquatische Organismen toxisch, insbesondere auf Fische und Algen. Die Ausbildung von Resistenzen ist nicht zu unterschätzen, da Triclosan einen spezifischen Wirkmechanismus aufweist, der in die Lipidsynthese der Bakterien eingreift [SCH03]. Wegen des vielfältigen Einsatzes und der erwiesenen Bioakkumulationstendenz wird dieser Stoff auch Bestandteil weiterer Untersuchungen sein.

1.1.15 Pentachlorphenol

Die Konzentrationen an Pentachlorphenol lagen bereits im Zulauf bei den meisten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Im Klärwerk Bottrop wurde Pentachlorphenol jedoch auf Grund der veränderten Prägung des Zulaufs innerhalb des Screenings erneut vermessen, obwohl dieser Stoff in Deutschland bereits verboten ist. Eine weitere Betrachtung dieses Parameters im Arbeitsschwerpunkt „Bilanzierung“ wurde nicht mehr vorgesehen.

1.1.16 Polychlorierte Biphenyle (PCB) / Polychlorierte Diphenylmethane (PCDM)

Im Klärwerk Bottrop werden auf Grund der Prägung des Zulaufs, wie z. B. durch Grubenwässer, Einzelwerte der polychlorierten Biphenyle sowie Summenwerte der PCDM standardmäßig gemessen. Diese Parameter sind charakteristisch für diese Kläranlage und wurden mit in das Screening aufgenommen.

1.2 Mögliche Behandlungsverfahren

1.2.1 Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen

Grundsätzlich stehen zur Entfernung von Wasserverunreinigungen, wie organische und anorganische partikuläre als auch gelöste Stoffe, auf unterschiedlichsten Prinzipien basierende Techniken zur Verfügung. Mechanische, physikalisch-chemische und biologische Verfahren sind hier zu erwähnen (siehe auch Abbildung 1-2). Im Einzelnen zählen hierzu die Sedimentation und Filtration, die Fällung und Flockung, die Membranfiltration (Mikro-, Nano- und Ultrafiltration) und Umkehrosmose, die Adsorption an Aktivkohle und die chemische Oxidation. Zur Einhaltung der Wasserqualität arbeiten diese Verfahren häufig auch in Kombination.

Während bei den meisten Verfahren lediglich eine Abtrennung der Schadstoffe aus dem Wasserweg erfolgt, führen die oxidativen Verfahren zu einem Abbau der entsprechenden Stoffe. Diese werden durch Umwandlungsprozesse aus der Wasserphase entfernt, so dass unter Umständen zusätzliche Behandlungsschritte entfallen.

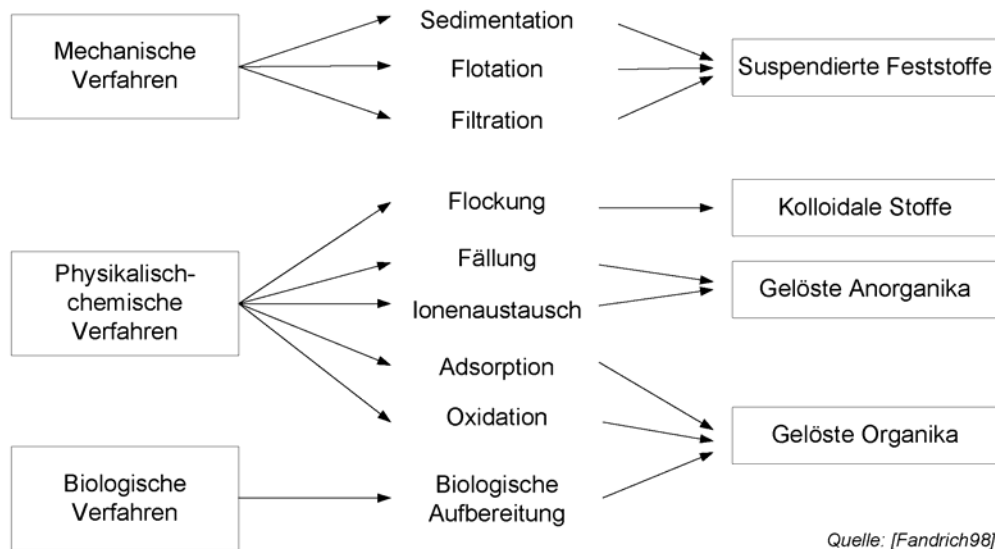


Abbildung 1-2: Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen [FAN98]

Die heutigen kommunalen Kläranlagen in Deutschland sind zum Großteil auf die biologische bzw. chemische Elimination von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor ausgelegt. Die übliche Verfahrenstechnik ist dabei die Belebungsanlage, in manchen Fällen ergänzt um eine nachgeschaltete Filtrationsstufe.

Die Ergebnisse des ersten Teils dieses Forschungsvorhabens und auch anderer Untersuchungen wie [POS04], [BLAC03], [MET04] zeigten für einige Substanzen eine deutliche Elimination in den einzelnen Verfahrensstufen der Kläranlage, wohingegen andere Stoffe die Kläranlage ohne eine nennenswerte Verminderung ihrer Konzentrationen durchlaufen.

Im Forschungsvorhaben wurden daher anhand der Bilanzierung zweier Großklärwerke die Leistungsfähigkeit insgesamt, aber auch die genauen Eliminationswege innerhalb verschiedener Reinigungsstufen untersucht (siehe Kapitel 4). In einem begleitenden Versuchsprogramm auf der halbtechnischen Kläranlage (HTK) des Landesumweltamtes, HTK Neuss, wurde der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Eliminationsleistung ermittelt. Dabei standen die Auswirkungen verschiedener Schlammalter und Feststoffkonzentrationen, die Verwendung von Fällmittel zur Phosphorelimination und der Einsatz eines Biomembranreaktors im Fokus der Untersuchungen (siehe Kapitel 5).

Für einen großen Teil der Spurenstoffe kann eine Variation der Betriebsparameter allein keinen zufriedenstellenden Abbau garantieren. Aus diesem Grund scheint die Aufrüstung der Kläranlagen mit einer noch zu bestimmenden Tail-End-Technik zur weitergehenden Abwasserreinigung als die mittelfristig ökonomischere Lösung gegenüber einer tief greifenden Umstrukturierung der bisher bestehenden Kläranlagenkonfigurationen zu sein. Mögliche Alternativen für die weitergehende Abwasserreinigung werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

1.2.2 Verfahrenstechnische Alternativen zur weitergehenden Abwasserreinigung

Neben den herkömmlichen Reinigungsverfahren stehen für eine weitergehende Elimination von Spurenschadstoffen grundsätzlich folgende Verfahren zur Verfügung.

- Membranverfahren (Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosiose)
- Adsorptionsverfahren
- Chemische Oxidation einschließlich AOPs (Advanced Oxidation Processes)

Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über den derzeitigen Entwicklungsstand und den möglichen Einsatzbereich der unterschiedlichen Verfahrensalternativen.

1.2.2.1 Derzeitiger Entwicklungsstand von Membranverfahren

Die existierenden Membranverfahren lassen sich nach der Größenordnung der abtrennbaren Stoffe unterscheiden. Abbildung 1-3 stellt diesen Zusammenhang dar.

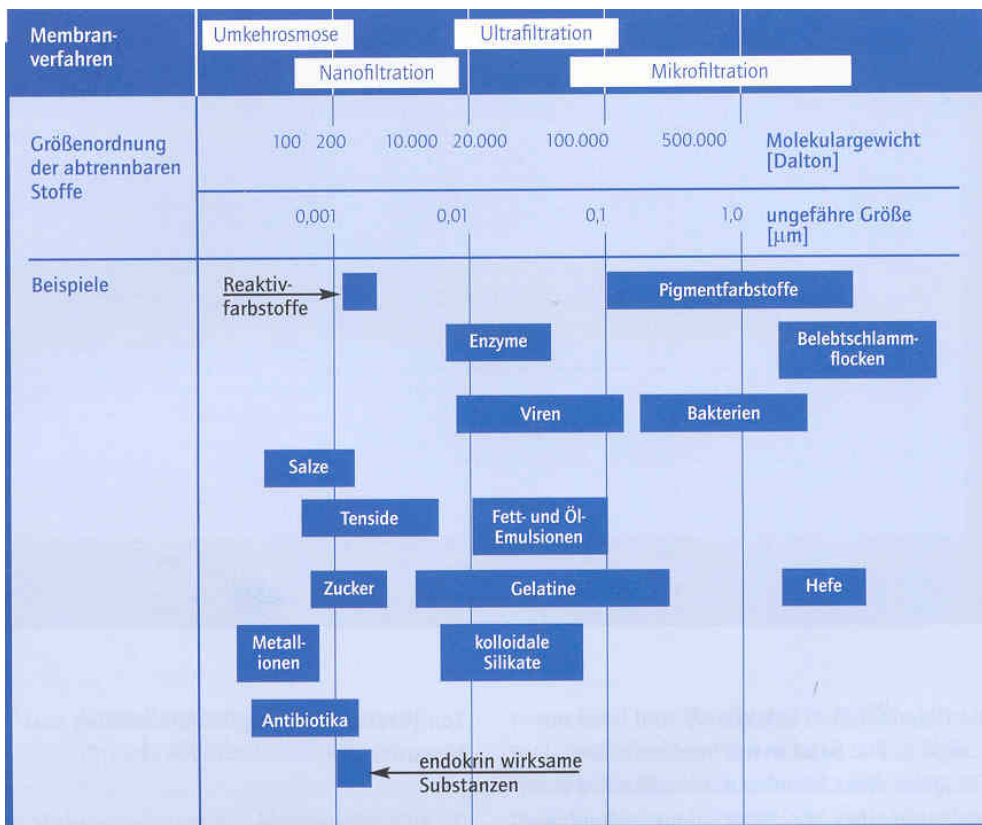


Abbildung 1-3: Einsatzbereiche von Membranverfahren [MUN03], [RAU97]

Der Rückhalt beruht für die Mikro- und Ultrafiltration auf dem Prinzip der Siebung, wobei durch eine Deckschichtbildung auf der Membran die Durchlässigkeit noch unter der jeweiligen Porengröße der Membran liegen kann.

Bei der Nanofiltration spielt neben der Partikelgröße auch die Ladung der Stoffe eine Rolle. So können bestimmte gelöste Salze in Abhängigkeit der Ladung ihrer Ionen ebenfalls zurückgehalten werden.

Für die Umkehrosmose wird der natürliche Osmose-Prozess durch Aufbringen hoher Drücke umgekehrt. Durch die osmotische Membran werden dann alle gelösten Verunreinigungsmoleküle zurückgehalten und ein reines Filtrat entsteht. Durch Umkehrosmose lassen sich somit auch Salze zurückhalten.

Mit der Verbesserung des Stoffrückhaltes durch die verschiedenen Membranverfahren steigen jeweils auch die benötigten Betriebsdrücke.

Die nachfolgende Tabelle stellt noch einmal die wichtigsten Informationen zu den verschiedenen Verfahren zusammen.

Tabelle 1-2: Kennzeichen der Membranverfahren [MUN03]

Membrantyp	Betriebsdruck	Trenngrenze	Trennmechanismus
Mikrofiltration	0,1 - 3 bar (transmembran)	Feststoffe > 0,1 µm	Siebung ggf. deckschichtkontrolliert
Ultrafiltration	0,5 -1,0 bar (transmembran)	Kolloidal gelöste Stoffe: 20.000 -200.000 Dalton Feststoffe: > 0,005 µm	Siebung ggf. deckschichtkontrolliert
Nanofiltration	2 - 40 bar (transmembran)	gelöste Stoffe: 200 - 20.000 Dalton, Feststoffe > 0,001 µm	Löslichkeit / Diffusion / Ladung (Ionen- selektivität)
Umkehrosmose	5 – 70 in Sonderfällen 120 bar	gelöste Stoffe: < 200 Dalton	Löslichkeit / Diffusion

Von den oben beschriebenen Membranverfahren finden in der kommunalen Abwasserreinigung bisher nur Mikro- und Ultrafiltration Anwendung. Dabei wurde in letzter Zeit besonders der Membranbioreaktor in einigen Kläranlagen etabliert. Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung von Belebtschlamm und Wasser anstelle der Sedimentation in der Nachklärung durch eine Membran.

Abbildung 1-3 macht deutlich, dass aber ein physikalischer Rückhalt von endokrinen Stoffen oder Antibiotika durch diese Membranen nicht erfolgen kann. Für einige organische Spurenstoffe wurde teilweise in diesen Membranbioreaktoren zwar eine leicht verbesserte Elimination gegenüber konventionellen Kläranlagen beobachtet, jedoch ist diese Verbesserung auf verstärkte biologische Prozesse im Belebungsbecken durch hohes Schlammalter und Feststoffkonzentration oder auf den weitgehen-

den Rückhalt partikulärer Substanzen zurückzuführen [Melin, 2004], [Baumgarten, 2004]. Weitere Untersuchungen zur Eliminationsleistung eines Biomembranreaktors erfolgten auch im Rahmen dieses Projektes auf der halbtechnischen Kläranlage Neuss (siehe Kapitel 5). Auch hier konnten verbesserte Eliminationsleistungen für einige Stoffe aufgezeigt werden, im Ablauf verblieben aber immer noch deutlich nachweisbare Konzentrationen an organischen Spurenstoffen.

Eine weitergehende Elimination der organischen Spurenstoffe ist nur durch den Einsatz von Nanofiltration oder sogar Umkehrosmose zu erreichen. Aus der Literatur sind verschiedene Untersuchungsergebnisse zur Abtrennung von Spurenstoffen aus wässrigen Lösungen mittels Nanofiltrationsmodulen verfügbar. Im Rahmen einer Untersuchung der RWTH Aachen wurde die Eignung verschiedener Nanofiltrationsmodule zur Elimination von Bisphenol A und Nonylphenol aus wässrigen Systemen untersucht. Dabei konnte je nach Nanofiltrationsmodul ein Rückhalt von über 80 % ermittelt werden [SAL04]. In Untersuchungen von [AGE03] und [SATO04] wurde der Rückhalt von zahlreichen organischen Spurenstoffen mit verschiedenen Nanofiltrationsmodulen im Labormaßstab untersucht. Dabei konnte unter anderem sowohl für 10 verschiedene Pharmaka als auch für Bisphenol A, Tributylphosphat (TBP) und TCEP ein Rückhalt von mehr als 90 % aus wässrigen Lösungen erreicht werden.

Anhand der für den dritten Teil dieses Forschungsvorhabens geplanten halbtechnischen Untersuchungen soll daher die Eignung einer Nanofiltration zur Behandlung von kommunalem Abwasser bezüglich betrieblicher Aspekte, Leistungsfähigkeit und Kosten untersucht und bewertet werden.

1.2.2.2 Derzeitiger Entwicklungsstand von Adsorptionsverfahren

In vielen Bereichen der Trinkwasser-, Deponiesickerwasser-, und Industrieabwasseraufbereitung wird die Adsorption an Adsorbentien wie Aktivkohlen bzw. –koks oder Adsorberharzen bereits über einen langen Zeitraum eingesetzt um CSB- oder DOC-verursachende Inhaltsstoffe oder aber in jüngster Zeit auch trinkwasserrelevante Mikroverunreinigungen aus der zu behandelnden Wassermatrix zu entfernen. Eine Reihe von Quellen wie z. B. [POS05] belegen, dass mittels dieser Methode ein Großteil der in Diskussion stehenden Stoffe eliminiert werden können.

Weitere Gründe, die den Einsatz von Adsorptionstechniken in der Abwasseraufbereitung als eine sinnvolle Alternative erscheinen lassen sind:

- ein vergleichsweise großer Erfahrungsschatz;
- eine unbedenkliche und verhältnismäßig unkomplizierte Handhabung der Betriebsmittel im Gegensatz zu teilweise aggressiven Chemikalien;
- das unproblematische Upscaling hin zu einem kontinuierlichen Betrieb in großtechnischem Maßstab.

Eine noch zu klärende, mit Bezug auf einen eventuellen großtechnischen Einsatz aus Betriebskosten-Gründen sehr wesentliche Fragestellung ist die Selektivität dieser Verfahrenstechnik im Hinblick auf die massive organische Hintergrundmatrix im Abwasser, die ein konkurrierendes Adsorptionsverhalten zu den Mikroverunreinigungen aufweist, und somit die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit dieser Methode.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurden Voruntersuchungen zur Anwendung von Aktivkohleadsorptionsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung durchgeführt. Die Ergebnisse sind Kapitel 7.3 zu entnehmen.

1.2.2.3 Derzeitiger Entwicklungsstand chemischer Oxidationsverfahren

Im Folgenden werden die zur Zeit am häufigsten angewandten Verfahren zur nass-chemischen Aufbereitung von Grund-, Trink- und Abwasser vorgestellt. Die Zerstörung der Schadstoffe wird in allen Fällen durch Oxidation der organischen und zum Teil auch anorganischen Wasserinhaltsstoffe erreicht. Es sind dies die Verfahren mit:

- Ozon
- Ozon und Wasserstoffperoxid (Peroxon Prozess)
- Fenton-Reaktion und UV/Fenton-Reaktion (Photo-Fenton)
- UV/Wasserstoffperoxid
- UV/Ozon
- UV/Wasserstoffperoxid/Ozon
- Photokatalyse
- Elektrochemische Oxidation

Effektive Verfahren, im Hinblick auf die Aufbereitung sehr großer Wasserströme im kontinuierlichen Betrieb und darin die Zersetzung organischer Komponenten geringer Konzentration, sind die Ozonung und die Wirkstoffkombination O_3/H_2O_2 als sogenannter Advanced Oxidation Process (AOP).

Mit der chemischen Oxidation können die biologisch nicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen so in ihrer Struktur verändert werden, dass sie vollständig eliminiert oder biologisch verfügbar werden, um in einer zusätzlichen biologischen Reinigungsstufe oder durch eine Rückführung in das Belebungsbecken weiter abgebaut werden zu können. Weiterhin besteht durch Kombination der chemischen Oxidation mit einer

biologischen Nachreinigung die Möglichkeit, den Aufwand für die energieintensive Oxidationsstufe zu verringern.

Die Kombination aus chemischer und biologischer Oxidation bietet interessante Möglichkeiten, Mikroverunreinigungen aus Abwasserströmen zu eliminieren. Hierbei sind Verschaltungen von biologischer Stufe und Ozon gefolgt von einer weiteren Biostufe sowie weitere Unterteilungen der Ozonung in Vor- und Hauptoxidation mit jeweils gekoppelten Biostufen denkbar.

Sämtliche chemische Methoden – mit denen ein weites Spektrum an Mikroverunreinigungen eliminiert werden kann [And02, Hub03, Lee03] - haben gemeinsam, dass die eingesetzten Betriebsmittel in Form von Chemikalien entweder direkt eine Reaktion mit dem zu oxidierenden Molekül eingehen oder aber eine radikalische Reaktion mittels $\cdot\text{OH}$ -Radikalen verursachen. Als Auslöser der chemischen Reaktion sind z. B. Ozongas, Wasserstoffperoxid, aber auch UV-Licht (ultraviolettes Licht) oder Ultraschall denkbar. Die Ozonolyse im Blasensäulenreaktor vereint in diesem Kontext die folgenden verfahrenstechnischen Vorteile im Gegensatz zu anderen chemischen Prozessen:

- die Ozonolyse findet in der Trinkwasseraufbereitung als geruchs- und geschmacksneutrales Bakterizid bereits über einen großen Zeitraum eine breite Anwendung und ist somit schon lange Gegenstand intensiver Forschung;
- die Erfahrung zeigt, dass grundsätzlich Abwasservolumenströme in großtechnischem Maßstab in kontinuierlicher Fahrweise behandelt werden können;
- durch die Stofftransporthemmung beim Übergang des Ozons von der Gas- in die Flüssigphase kann dieses sich im Reaktor optimal verteilen und reagiert nicht lokal an der Eintragsstelle.

Aus diesen Gründen wird die Oxidation mit Ozon stellvertretend für sämtliche chemische Methoden innerhalb eines begleitenden Forschungsvorhabens im Rahmen von Experimenten im Labor- und halbtechnischen Maßstab weiterverfolgt (siehe Kapitel 7.1). Auch hier ist unter Anderem den Fragen nachzugehen, in welchem Maße der Ozonverbrauch durch die organische Hintergrundmatrix negativ beeinflusst wird, welche Spurenstoffe durch die Behandlung eliminiert werden und in wie weit die einzelnen chemischen Reaktionsmechanismen am Spurenstoffabbau beteiligt sind.

Neben der Ozonolyse wird in Kapitel 7.2 im Rahmen einer Studie auf die $\cdot\text{OH}$ -Radikal-basierenden Prozesse (AOPs) zur Eliminierung unerwünschter Wasserinhaltsstoffe, eingegangen. Hierbei wird insbesondere der **Ultraschall** evaluiert werden.

2 Projektablauf

2.1 Beteiligte Institutionen

Das vorliegende Forschungsvorhaben wurde unter der Gesamtleitung der Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik, durchgeführt. Darüber hinaus beteiligt waren die Deutsche Projekt Union GmbH (DPU, Deutsche Projekt Union GmbH), Köln, die Stadtentwässerungsbetriebe Köln und Düsseldorf sowie Emschergenossenschaft/Lippeverband, Essen.

Durch die Konstellation der Projektbeteiligten konnte, wie auch im vorangegangenen Teil 1 des Forschungsvorhabens, eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Verfahrensingenieuren, Chemieingenieuren und Chemikern gewährleistet werden.

Des Weiteren bestand über den gesamten Projektverlauf ein enger Kontakt mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, das als beratende Institution besonders bei der Auswahl der jeweilig zu analysierenden Stoffe in den einzelnen Messblöcken beteiligt war.

Die Analyse der auf den Klärwerken entnommenen Abwasser- und Schlammproben erfolgte wegen der Vielzahl der parallel durchzuführenden Analysen und des sich daraus ergebenden Arbeitsaufwands in mehreren Laboratorien. Somit konnte gewährleistet werden, dass die Probenaufbereitung und Stabilisierung möglichst zeitnah nach der Probenahme erfolgte. Folgende Laboratorien waren beteiligt:

- Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund
- Labor der Emschergenossenschaft/Lippeverband (nur Prescreening Bottrop)
- GALAB Laboratories for Analytical Services, Geesthacht

Bei den beauftragten Laboratorien handelt es sich um Institute, die Kenntnisse bei der Analytik der beauftragten Substanzen besitzen und über Erfahrungen mit den Matrices „Abwasser“ und „Schlamm“ verfügen.

2.2 Betrachtete Kläranlagen

Aufbauend auf den Ergebnissen des ersten Teils des Vorhabens wurde die in Kapitel 4.1 beschriebene Bilanzierung der einzelnen Verfahrensstufen auf den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim durchgeführt. Darüber hinaus wurde erstmalig die Kläranlage Bottrop in das Untersuchungsprogramm eingebun-

den. Analog zu dem im ersten Teil des Vorhabens durchgeführten „Prescreening“ auf den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim wurde auf dieser Kläranlage vorrangig das Auftreten gefährlicher Stoffe im Zu- und Ablauf untersucht (siehe Kapitel 4.2). Ausschlaggebend für die ergänzende Einbindung dieser weiteren Kläranlage in das Forschungsprojekt waren die folgenden Kriterien:

- bedingt durch das großstädtische Einzugsgebiet liegt ein großer Anteil an industriellen Indirekteinleitern vor;
- die Situation im Verbandsgebiet (Ruhrgebiet) repräsentiert mit ihren Spezifika einen großen Einzugsbereich innerhalb des Landes NRW. Dem wird durch die Einbindung der Kläranlage in das Forschungsprojekt Rechnung getragen;
- infolge der Größe der Anlage ist ein stabiler Betrieb der einzelnen Verfahrensstufen zu erwarten;
- die vorhandenen Strukturen wie Laboreinrichtungen, Messeinrichtungen und Probenahmestellen bieten gute Untersuchungsmöglichkeiten.

Weiterhin wurde eine halbtechnische Versuchsanlage in das Forschungsprogramm eingebunden, so dass erste Möglichkeiten zur Verbesserung der Eliminationsleistung in einer kommunalen Kläranlage untersucht werden konnten.

2.2.1 Großklärwerk Köln-Stammheim

Das Großklärwerk (GWK) Köln ist als zweistufige Belebungsanlage mit nachgeschalteter Filtration ausgebildet. Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserwegs sind in der folgenden Abbildung 2-1 schematisch dargestellt. Weitere Informationen zur technischen Ausstattung sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Tabelle 2-1: Verfahrensschritte des GWK Köln Stammheim

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik	Rechen 1	Grobrechen
	Sandfang	Belüfteter Langsandfang
	Rechen 2	Feinrechen
Biologische Reinigungsstufe	Hochlastbelebung	$V = 12.000 \text{ m}^3$
	Zwischenklärung	$V = 29.385 \text{ m}^3$
	Schwachlastbelebung mit vorgeschalteter Denitrifikation	$V = 124.000 \text{ m}^3$
	Nachklärung (8strahlig)	$V = 97.940 \text{ m}^3$
	Biologische Filtrationsanlage	48 Filtereinheiten, $A = 3.500 \text{ m}^2$
	Chemische Phosphat-Fällung	Simultan- und Nachfällung

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Schlammbehandlung	Schlammeindickung	-statische Primärschlammeindickung V= 7.080 m ³ -maschinelle Schlammeindickung (Zentrifugen)
	Anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	V = 55.000 m ³
	Nacheindickung	V = 2.640 m ³
	Schlammentwässerung	Zentrifugen
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

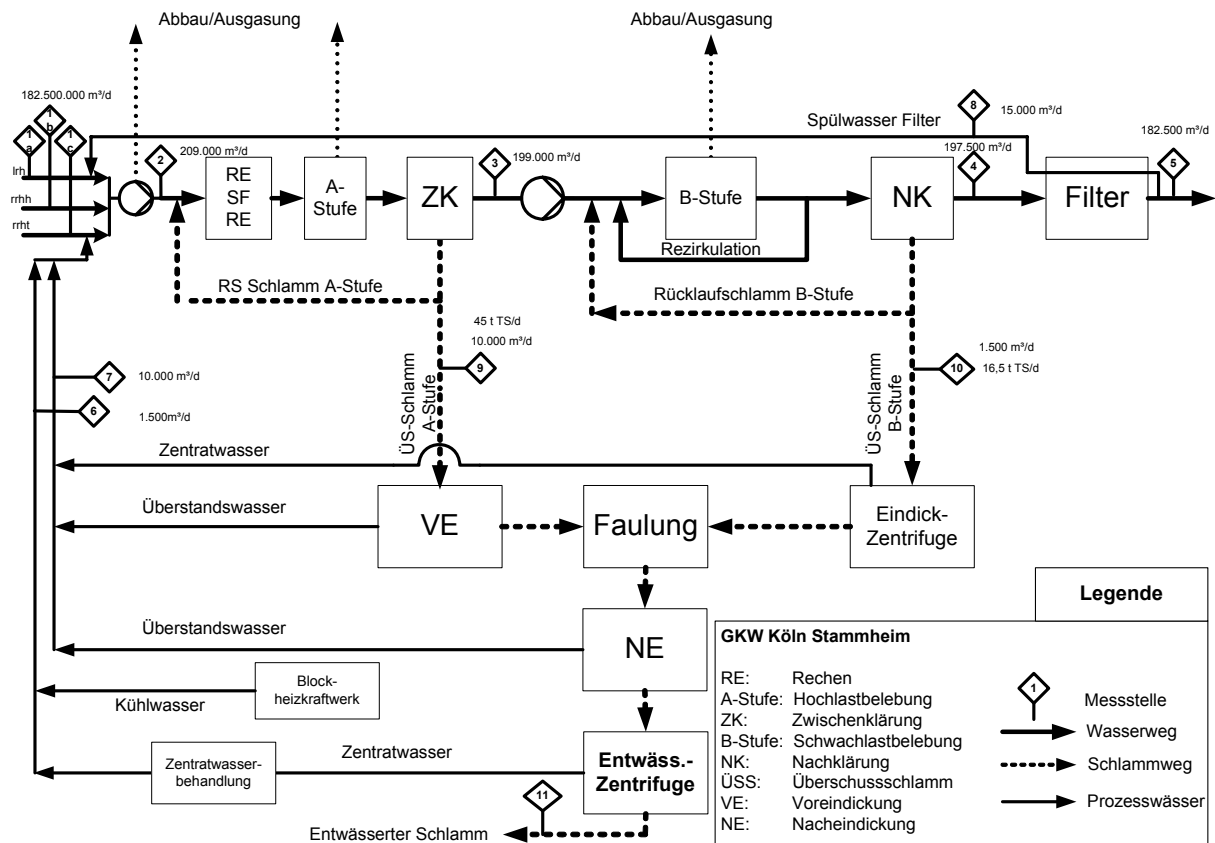


Abbildung 2-1: Fließbild des GWK Köln-Stammheim

Für die in Kapitel 4.1 vorgestellte Bilanzierung wurden im Wesentlichen die folgenden Probenahmepunkte genutzt:

Tabelle 2-2: Probenahmepunkte für die Bilanzierung des GWK Köln-Stammheim

Wasserweg	Probenahmestelle	Schlammfad	Probenahmestelle
Zulauf	2	Überschussschlamm A-Stufe	9
Ablauf Zwischenklärung	3	Überschussschlamm B-Stufe	10
Ablauf Nachklärung	4		
Ablauf Filter	5		

Für weitergehende Aussagen wurden zudem noch Prozesswasserproben an weiteren Probenahmestellen entnommen. Die genaue Darstellung des Messprogramms ist Kapitel 2.3 zu entnehmen.

2.2.2 Klärwerk Düsseldorf-Süd

Das KW Düsseldorf-Süd ist als einstufige Belebungsanlage mit nachgeschalteter Filtration ausgebildet. Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserwegs sind in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt. Weitere Informationen zur technischen Ausstattung sind in Tabelle 2-3 zusammengestellt.

Tabelle 2-3: Verfahrensschritte des KW Düsseldorf-Süd

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik	Rechen	Grobrechen und Feinrechen
	Sandfang	2 Rundsandfänge
	Vorklärung	6 Becken ($V_{ges} = 13.700 \text{ m}^3$)
Biologische Reinigungsstufe	Anaerob-Stufe (Bio-P)	$V = 13.700 \text{ m}^3$
	Einstufiges Belebungsverfahren mit simultaner Denitrifikation (5strahlig)	$V = 116.000 \text{ m}^3$
	Nachklärung (9strahlig)	$V = 63.198 \text{ m}^3$
	Flockungsfiltration	24 Filtereinheiten, $A = 1.440 \text{ m}^2$
	Chemische Phosphat-Fällung (Simultan- und Nachfällung)	
Schlammbehandlung	Schlammeindickung	-statische Primärschlammeindickung $V = 5.000 \text{ m}^3$ - maschinelle Schlammeindickung (Zentrifugen)
	Anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	$V = 36.000 \text{ m}^3$
	Maschinelle Schlammwässerung (Kammerfilterpressen)	
	Schlamm Trocknung	
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

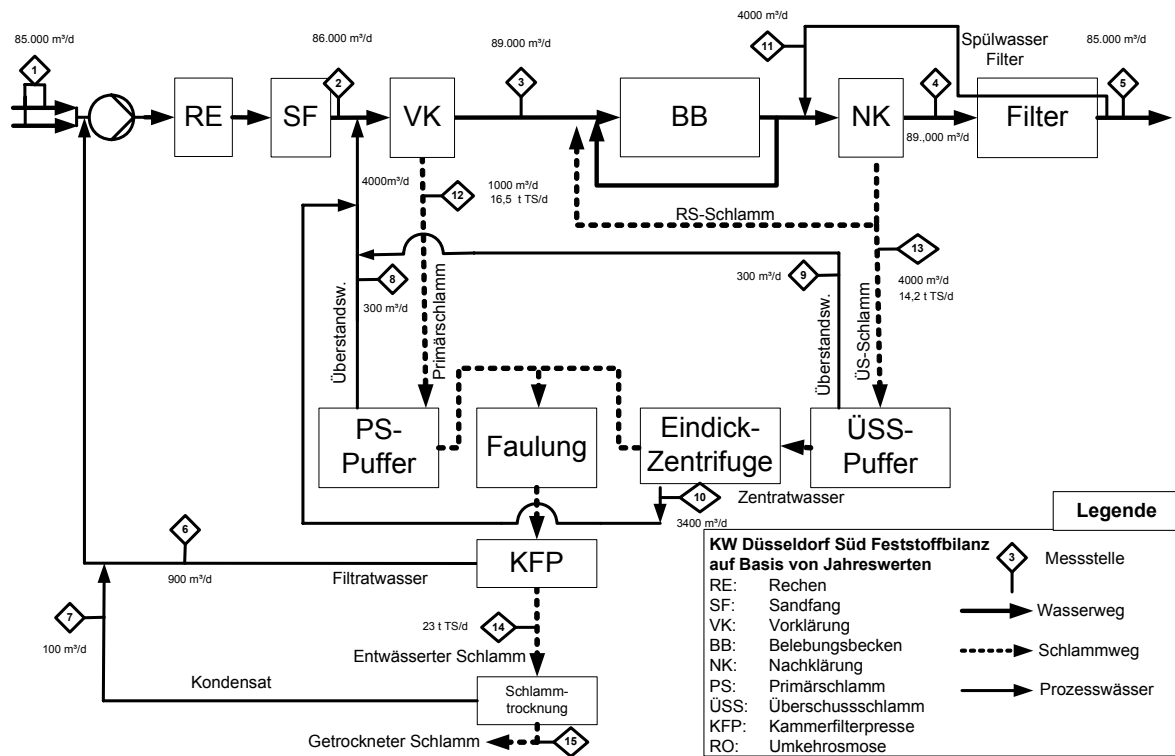


Abbildung 2-2: Fließbild des KW Düsseldorf-Süd

Für die in Kapitel 4.1 vorgestellte Bilanzierung wurden im Wesentlichen die folgenden Probenahmepunkte genutzt:

Tabelle 2-4: Probenahmepunkte für die Bilanzierung des KW Düsseldorf-Süd

Wasserweg	Messstelle	Schlammfad	Messstelle
Ablauf Sandfang	2	Primärschlamm (PS)	12
Ablauf Vorklärung	3	Überschussschlamm (ÜSS)	13
Ablauf Nachklärung	4		
Ablauf Filter	5		

Darüber hinausgehend wurden an weiteren Probenahmestellen Prozesswasserproben entnommen. Eine ausführliche Darstellung des Messprogramms erfolgt in Kapitel 2.3.

2.2.3 Klärwerk Bottrop

Bei dem Klärwerk Bottrop handelt es sich um eine Belebungsanlage mit Nitrifikation, Denitrifikation und vorgeschalteter Anaerobstufe. Die einzelnen Verfahrensschritte mit den dazugehörigen Anlagekomponenten sind der folgenden Tabelle 2-5 zu ent-

nehmen. Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Wasser- und Schlammpfades sind in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt.

Tabelle 2-5: Verfahrensschritte der Kläranlage Bottrop

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanische Reinigungsstufe (dreistrassig)	Rechen	Dreistraßig mit je drei Kletterrechen Stababstand 50 mm, 15 mm und 10 mm
	Sandfang	Belüfteter Sand- und Fettfang
Biologische Reinigungsstufe (dreistrassig)	vorgeschaltete Anaerobstufe	$V = 36.000 \text{ m}^3$
	Denitrifikation	$V = 82.200 \text{ m}^3$
	Nitrifikation	$V = 135.100 \text{ m}^3$
	Nachklärung	$V = 101.000 \text{ m}^3$
Chemische Reinigungsstufe	Phosphat-Fällung	Simultanfällung
Schlammbehandlung	Schlammeindickung	Vorversäuerungseindicker $V = 13.500 \text{ m}^3$ Überschussschlammflotation
	Anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	$V = 60.000 \text{ m}^3$
	Faulgasspeicherung und –nutzung	Gasbehälter für Faulgas $V = 2.500 \text{ m}^3$ Blockheizkraftwerk zur Klärgasverwertung mit 3 Gasmotoren
Zentrale Schlammbehandlungsanlage (gemeinsame Weiterbehandlung mit anderen Schlämmen)	Schlamm entwässerung	6 Membranfilterpressen Konditionierung mit Kohle und Polymeren
	Schlammverbrennung	2 Wirbelschichtöfen, Feuerungsleistung je 7,67 MW

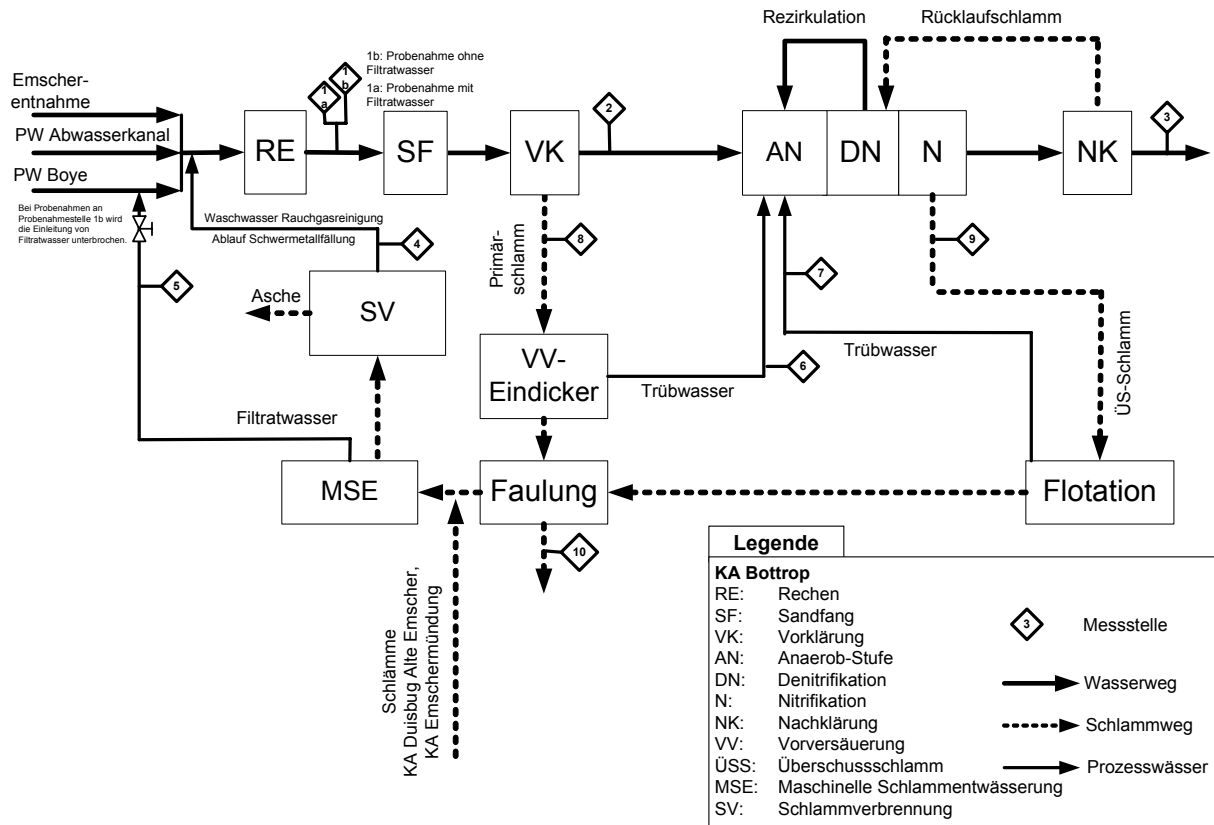


Abbildung 2-3: Fließbild der KA Bottrop

Für das Screening der Kläranlage (KA) Bottrop wurden in erster Linie die Messstellen 1a, 1b und 3 als Probenahmepunkte genutzt. Darüber hinausgehend wurde für weitergehende Aussagen das Prozesswasser an Messstelle 3 beprobt. Eine ausführliche Darstellung des Messprogramms erfolgt in Kapitel 2.3. Die Bilanzierung des KW Bottrop, unter Einbeziehung des Schlammweges, erfolgte im separaten Forschungsvorhaben der Emschergenossenschaft/Lippeverband „Untersuchungen zur Eignung innovativer Verfahren zur Elimination gefährlicher Stoffe“.

2.2.4 Halbtechnische Versuchsanlage

Neben der Ermittlung von Bilanzen über die Verfahrensstufen der Kläranlage ist der Einsatz einer halbtechnischen Versuchsanlage Bestandteil des vorliegenden Forschungsvorhabens. Hierzu wurde die Versuchskläranlage des Landesumweltamtes NRW am Standort Neuss-Süd genutzt und für diesen Zweck umgebaut.

Die halbtechnische Versuchskläranlage (HTK Neuss) wurde als zweistraßige Belebungsanlage auf dem Gelände der Kläranlage Neuss-Süd errichtet. Die erste Straße besteht aus fünf zylindrischen Edelstahlbehältern mit einem Volumen von je ca. 2,2 m³, die über Edelstahlleitungen flexibel miteinander verbunden sind. Die zweite Straße besteht aus vier Edelstahlbehältern gleicher Bauart.

Die Behälter wurden bedarfsorientiert mit Membranbelüftern zur Belüftung der Nitrifikationszonen bzw. mit Rührwerken zur Durchmischung der nicht belüfteten Zonen ausgerüstet. Während des Projektes war jederzeit ein kurzfristiger Umbau möglich, so dass die Anlagenkonfiguration je nach Erfordernis den entsprechenden Fragestellungen angepasst werden konnte.

Da die Untersuchungen mit realem Abwasser durchzuführen waren, wurde die HTK Neuss mit mechanisch vorgereinigtem Abwasser der KA Neuss-Süd beschickt. Ein Teilstrom aus dem Ablauf des Sandfanges wurde über ein Bogensieb einer weiteren mechanischen Reinigung unterzogen und über Exzentrerschneckenpumpen dem Zufluss der HTK Neuss zugeleitet.

Die vielschichtigen Fragestellungen des vorliegenden Forschungsprojektes machten eine mehrmalige Anpassung der Anlagenkonfiguration und der Betriebsweisen erforderlich. Die in den jeweiligen Versuchsreihen eingestellten Betriebsweisen und die dazugehörigen Anlagenfließbilder sind ausführlich in den Kapiteln 5.2 bis 5.5 dargestellt. Einen Eindruck vom Aufbau der HTK Neuss gibt die folgende Abbildung 2-4.



Abbildung 2-4: Aufbau der HTK Neuss

2.3 Messprogramm

Insgesamt wurden die Kläranlagen Düsseldorf und Köln im Teil 2 des Forschungsvorhabens in jeweils drei Messblöcken beprobt (Messblöcke D bis F). Die Messblö-

cke A bis C dieser Kläranlagen waren bereits Bestandteil des sogenannten Prescreenings im Teil 1 des Forschungsvorhabens. Das Klärwerk Bottrop wurde im Teil 2 des Vorhabens im Rahmen eines Prescreenings in zwei Messblöcken (Messblöcke A und B) beprobt. Jeder Messblock erstreckte sich über einen zusammenhängenden Zeitraum von ca 2 Wochen. Die zeitliche Verteilung der Messblöcke über den Projektzeitraum ergibt sich aus der Tabelle 2-6. Auf Grund der vorliegende Messergebnisse bzw. der Kapazitäten der Laboratorien wurden die analysierten Parameter in den einzelnen Messblöcken teilweise variiert.

Tabelle 2-6: Verteilung der Messblöcke über die Projektlaufzeit

	KW Düsseldorf Süd	GKW Köln-Stammheim	KW Bottrop
Messblock A	Prescreening		25.04.04 - 06.05.04
Messblock B	Prescreening		25.10.04 - 07.11.04
Messblock C	Prescreening		-
Messblock D	01.02.04 – 17.02.04	15.08.04 – 01.09.04	-
Messblock E	15.06.04 – 30.06.04	20.03.05 – 10.04.05	-
Messblock F	06.06.04 – 16.06.04	04.09.05 - 12.09.05	-

Im den folgenden Tabellen (Tabelle 2-7 bis Tabelle 2-13) ist das gesamte Messprogramm auf den großtechnischen Anlagen des vorliegenden Forschungsvorhabens zusammengestellt. Neben den analysierten Stoffen ist die Anzahl der Proben notiert, die in den jeweiligen Messblöcken an den verschiedenen Probenahmestellen entnommen wurde.

In Grau sind die Messblöcke markiert, die die Grundlage für die im Bericht dargestellten Bilanzen bzw. ermittelten Eliminationen bilden. Die Messblöcke, für die bereits im Zulauf die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, sind in gelb markiert.

Für die Bilanzierung wurde für das Klärwerk Düsseldorf der Ablauf des Sandfangs als Zulaufmessstelle definiert. Auf Grund der Durchmischung im Sandfang ließ sich hier eine maximal homogene Probe entnehmen. Die Reinigungsleistung des Sandfangs wurde somit bei der Bilanzierung außer Acht gelassen. Die beschriebene Vorgehensweise wurde durch zuvor durchgeführte Vergleichsmessungen abgesichert. Diese zeigten für die betrachteten Stoffe keine signifikante Elimination, wie beispielsweise eine etwaige Strippung im belüfteten Sandfang. Für das GKW Köln Stammheim wurde der Rohzulauf als Zulaufmessstelle verwendet. Eine Beprobung hinter der mechanischen Reinigungsstufe war nicht möglich, da hier bereits der Rücklaufschlamm der A-Stufe mit dem Abwasserzufluss durchmischt ist. Eine detaillierte Darstellung der Fließschemata der beiden Anlagen kann Kapitel 2.2 entnommen werden.

Das Klärwerk Bottrop wurde im Ablauf der Rechenanlage mit und ohne Filtratwasser beprobt. Bedeutsame Unterschiede bei den Konzentrationen ließen sich nicht ermitteln. Die in Kapitel 4.2 erläuterten Eliminationen wurden daher aus den Konzentrationen der Zulaufproben mit Filtratwasser und den Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung errechnet. Eine Darstellung der Frachten erfolgt nicht, da es sich lediglich um ein Prescreening handelte.

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 2

GKW Köln-Stammheim - Probenahmen Wasserweg													
Zulauf-sammler	Zulauf				Ablauf Zwischenklärung			Ablauf Nachklärung			Ablauf Filter		
	24h MP				24h MP			24h MP			24h MP		
	MBD 08/04	MBD 08/04	MBE 03/05	MBF	MBD 08/04	MBE 03/05	MBF	MBD 08/04	MBE 03/05	MBF	MBD 08/04	MBE 03/05	MBF
Organozinn Verbindungen													
Tetrabutylzinn TBT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Tributylzinn-Kation TBT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Dibutylzinn-Kation DBT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Monobutylzinn-Kation MBT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Monooctyl-Kation MOT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Diocetylzinn-Kation DOT	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Tricyclohexylzinn-Kation	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Monophenylzinn	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Diphenylzinn	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Triphenylzinn-Kation	3	3	5		4	5		4	5		4	5	
Phthalate													
DBP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
BBzP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
DEHP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
DOP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Pharmaka													
Atenolol	2	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	7	5
Bisoprolol	2	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	7	5
Bezafibrat	2	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	7	5
Ibuprofen	2	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	7	5
Sotalol			8	5		8	5		8	5		7	5
Trimethoprim			8	5		8	5		8	5		7	5
Phenazon			8	5		8	5		8	5		7	5
Metoprolol			8	5		8	5		8	5		7	5
Sulfamethoxazol			8	5		8	5		8	5		7	5
Bisoprolol			8	5		8	5		8	5		7	5
Propranolol			8	5		8	5		8	5		7	5
Erythromycin				5			5			5			5
Carbamazepin			8	5		8	5		8	5		7	5
Clofibrinsäure			8	5		8	5		8	5		7	5
Clarithromycin			8	5		8	5		8	5		7	5
Roxithromycin			8	5		8	5		8	5		7	5
Naproxen			8	5		8	5		8	5		7	5
Diclofenac			8	5		8	5		8	5		7	5
Organophosphate													
TCPP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TIBP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TnBP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TCEP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TDCP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TPP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
TBEP	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Moschusduftstoffe													
HHCB: Galaxolide PCM	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
AHTN: Tonalide PCM	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Moschus-Xylol NM	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Moschus-Keton NM	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Sonstige Stoffe													
Bisphenol A	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Triclosan	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Nonylphenol	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Octylphenol	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Estrogene													
17β-Estradiol	3	8	8	5	8	8	5	8	8	5	9	8	5
Estron	3	8	8	5	8	8	5	8	8	5	9	8	5
17-alpha-Ethinylestradiol	3	8	8	5	8	8	5	8	8	5	9	8	5
Röntgenkontrastmittel													
Iopamidol	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Iopromide	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Iomeprol	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
Diatrizoate	3	8	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5

Legende	
MBD =	Messblock D
MBE =	Messblock E
MBF =	Messblock F
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage er dargestellen Bilanzen
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-7: Probenahmen GKW Köln-Stammheim, Wasserweg

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 2

GKW Köln-Stammheim - Probenahmen Prozesswässer und Schlammfad												
Zentratwasser Zentrifugen	Überstandswasser Eindicker	Spülwasser Filtration	USS Zwischenklärung			USS Nachklärung			Entwässerter Schlamm			
Stichproben	Stichproben	Stichproben	Stichproben			Stichproben			Stichproben			
MBD	MBD	MBD	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	
08/04	08/04	08/04	08/04	03/05		08/04	03/05		08/04	03/05		
Organozinn Verbindungen												
TetrabutylzinnTBT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Tributylzinn-Kation TBT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Dibutylzinn-Kation DBT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Monobutylzinn-Kation MBT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Monooctyl-Kation MOT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Diocetylzinn-Kation DOT	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Tricyclohexylzinn-Kation	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Monophenylzinn	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Diphenylzinn	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Triphenylzinn-Kation	2	2	2	3	3		3	3		3	3	
Phthalate												
DBP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
BBzP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
DEHP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
DOP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
Pharmaka												
Atenolol	4	4	4	5	2		5	3		5	3	
Bisoprolol	4	4	4	5	2		5	3		5	3	
Bezafibrat	4	4	4	5	2		5	3		5	3	
Ibuprofen	4	4	4	5	2		5	3		5	3	
Sotalol				5	2		5	3		5	3	
Trimethoprim				5	2		5	3		5	3	
Phenazon				5	2		5	3		5	3	
Metoprolol				5	2		5	3		5	3	
Sulfamethoxazol				5	2		5	3		5	3	
Bisoprolol				5	2		5	3		5	3	
Propranolol				5	2		5	3		5	3	
Erythromycin				5	2		5	3		5	3	
Carbamazepin				5	2		5	3		5	3	
Clofibrinsäure				5	2		5	3		5	3	
Clarithromycin				5	2		5	3		5	3	
Roxithromycin				5	2		5	3		5	3	
Naproxen				5	2		5	3		5	3	
Diclofenac				5	2		5	3		5	3	
Organophosphate												
TCPP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
TIBP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
TnBP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
TCEP	4	4	4	3	3	3	5	5	3	5	5	3
TDCP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
TPP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
TBEP	4	4	4	5	5	3	5	5	3	5	5	3
Moschusduftstoffe												
HHCB: Galaxolide PCM	4	4	4	5	4	3	5	5	3	5	5	3
AHTN: Tonalide PCM	4	4	4	5	4	3	5	5	3	5	5	3
Moschus-Xylol NM	4	4	4	5	4	3	5	5	3	5	5	3
Moschus-Keton NM	4	4	4	5	4	3	5	5	3	5	5	3
Sonstige Stoffe												
Bisphenol A	4	4	4	4	4	3	3	5	3	5	5	3
Triclosan	4	4	4	4	4	3	3	5	3	5	5	3
Nonylphenol	4	4	4	5	5	3	3	5	3	5	5	3
Octylphenol	4	4	4	5	5	3	3	5	3	5	5	3
Estrogene												
17β-Estradiol	2	4	4	3	5	2	3	5	3	5	4	3
Estron	4	4	4	3	5	2	3	5	3	5	4	3
17-α-Ethinylestradiol			4	3	5	2	3	5	3	4	4	3
Röntgenkontrastmittel												
Iopamidol	4	4	4	3		2	4		3	5		3
Iopromide	4	4	4	3		2	4		3	5		3
Iomeprol	4	4	4	3		2	4		3	5		3
Diatrizoate	4	4	4	3		2	4		3	5		3

Legende	
MBD =	Messblock D
MBE =	Messblock E
MBF =	Messblock F
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage er dargestellen Bilanzen
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-8: Probenahmen GKW Köln-Stammheim, Prozesswässer und Schlammfad

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 2

KW Düsseldorf-Süd - Probenahmen Wasserweg															
Hauptsammler	Ablauf Sandfang					Ablauf Vorklärung			Ablauf Nachklärung			Ablauf Filter			
24h MP		24h MP					24h MP			24h MP			24h MP		
MBD	MBE	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF		
02/04	06/04	02/04	06/04	06/05	02/04	06/04	06/05	02/04	06/04	06/05	02/04	06/04	06/05		
Organozinn Verbindungen															
TetrabutylzinnTTBT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Tributylzinn-Kation TBT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Dibutylzinn-Kation DBT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Monobutylzinn-Kation MBT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Monooctyl-Kation MOT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Diocetylzinn-Kation DOT	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Tricyclohexylzinn-Kation	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Monophenylzinn	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Diphenylzinn	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Triphenylzinn-Kation	3	1	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
Phthalate															
DBP	4	3	9	9	8	8	7	8	9	7	8	9	7	8	
BBzP	4	3	9	9	8	8	7	8	9	7	8	9	7	8	
DEHP	4	3	9	9	8	8	7	8	9	7	8	9	7	8	
DOP	4	3	9	9	8	8	7	8	9	7	8	9	7	8	
Pharmaka															
Atenolol	5	3	9	9	4	9	7	5	9	7	5	9	7	5	
Bisoprolol	5	3	9	9	4	9	7	5	9	7	5	9	7	5	
Bezafibrat	5	3	9	9	4	9	7	5	9	7	5	9	7	5	
Ibuprofen	5	3	9	9	4	9	7	5	9	7	5	9	7	5	
Sotalol					4			5			5			5	
Trimethoprim					4			5			5			5	
Phenazon					4			5			5			5	
Metoprolol					4			5			5			5	
Sulfamethoxazol					4			5			5			5	
Bisoprolol					4			5			5			5	
Propranolol					4			5			5			5	
Erythromycin					4			5			5			5	
Carbamazepin					4			5			5			5	
Clofibrinsäure					4			5			5			5	
Clarithromycin					4			5			5			5	
Roxithromycin					4			5			5			5	
Naproxen					4			5			5			5	
Diclofenac					4			5			5			5	
Organophosphate															
TCPP		3		9	8			7	8		7	8		7	8
TIBP	5	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
TnBP	5	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
TCEP		3		9	8			7	8		7	8		7	8
TDCP		3		9	8			7	8		7	8		7	8
TPP	5	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
TBEP	5	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
Moschusduftstoffe															
HHCB: Galaxolide PCM	5	3	8	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
AHTN: Tonalide PCM	5	3	8	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
Moschus-Xylol NM	5	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
Moschus-Keton NM	5	3	8	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
Sonstige Stoffe															
Bisphenol A	2	3	7	9	8	6	7	8	9	7	8	9	7	8	
Triclosan	2	3	9	9	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	
Nonylphenol	3	3	7	9	8	6	7	8	9	7	8	9	7	8	
Octylphenol	3	3	7	9	8	6	7	8	9	7	8	9	7	8	
Estrogene															
17β-Estradiol		3		9			6		9	7		9	7		
Estron		3		9			6		9	7		9	7		
17-alpha-Ethinylestradiol		3		9			6		9	7		9	7		
Röntgenkontrastmittel															
Iopamidol	5	3	9	9	5	9	6	5	9	7	5	9	7	5	
Iopromide	5	3	9	9	5	9	6	5	9	7	5	9	7	5	
Iomeprol	5	3	9	9	5	9	6	5	9	7	5	9	7	5	
Diatrizoate	5	3	9	9	5	9	6	5	9	7	5	9	7	5	

Legende	
MBD =	Messblock D
MBE =	Messblock E
MBF =	Messblock F
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage er dargestellten Bilanzen
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-9: Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Wasserweg

KW Düsseldorf-Süd - Probenahmen Prozesswässer										
Presswasser KFP	Kondensat Trocknung	Überstandswasser PS-Eindicker		Überstandswasser ÜSS-Eindicker		Zentratwasser Zentrifuge		Spülwasser Filtration		
Stichproben	Stichproben	Stichproben		Stichproben		Stichproben		Stichproben		
MBD	MBD	MBD	MBE	MBD	MBE	MBD	MBE	MBD	MBE	
02/04	02/04	02/04	06/04	02/04	06/04	02/04	06/04	02/04	06/04	
Organozinn Verbindungen										
TetrabutylzinnTTBT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Tributylzinn-Kation TBT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Dibutylzinn-Kation DBT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Monobutylzinn-Kation MBT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Monooctyl-Kation MOT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Diocetylzinn-Kation DOT	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Tricyclohexylzinn-Kation	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Monophenylzinn	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Diphenylzinn	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Triphenylzinn-Kation	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Phthalate										
DBP	2	2	1	3	1	3	3	3	3	3
BBzP	1	2	1	3	1	3	2	3	1	3
DEHP	3	2	1	3	1	3	3	3	3	3
DOP	2	2	1	3	1	3	3	3	3	3
Pharmaka										
Atenolol	4	2	1	3	1	3	3	3	3	3
Bisoprolol	4	2	1	3	1	3	3	3	3	3
Bezafibrat	4	2	1	3	1	3	3	3	3	3
Ibuprofen	4	2	1	3	1	3	3	3	3	3
Sotalol										
Trimethoprim										
Phenazon										
Metoprolol										
Sulfamethoxazol										
Bisoprolol										
Propranolol										
Erythromycin										
Carbamazepin										
Clofibrinsäure										
Clarithromycin										
Roxithromycin										
Naproxen										
Diclofenac										
Organophosphate										
TCPP			1	3		3		3		3
TIBP	4		1	3	1	3	3	3	3	3
TnBP	4		1	3	1	3	3	3	3	3
TCEP			1	3		3		3		3
TDCP			1	3		3		3		3
TPP	4		1	3	1	3	3	3	3	3
TBEP	4		1	3	1	3	3	3	3	3
Moschusduftstoffe										
HHCB: Galaxolide PCM	4		4		1	3	3	3	3	3
AHTN: Tonalide PCM	4		4		1	3	3	3	3	3
Moschus-Xylol NM	4		4		1	3	3	3	3	3
Moschus-Keton NM	4		4		1	3	3	3	3	3
Sonstige Stoffe										
Bisphenol A	4	2	4		2	3	3	3	3	3
Triclosan	4	2	4		2	3	3	3	3	3
Nonylphenol	3	1	4		1	3	3	3	3	3
Octylphenol	3	1	4		1	3	3	3	3	3
Estrogene										
17β-Estradiol			3			3		3	3	3
Estron			3			3		3	3	3
17-alpha-Ethinylestradiol						3		3	3	3
Röntgenkontrastmittel										
Iopamidol			3			3		3	3	3
Iopromide			3			3		3	3	3
Iomeprol			3			3		3	3	3
Diatrizoate			3			3		3	3	3

Legende	
MBD =	Messblock D
MBE =	Messblock E
MBF =	Messblock F
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage der dargestellten Bilanzen
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-10: Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Prozesswässer

KW Düsseldorf-Süd - Probenahmen Schlammfad										
	Primärschlamm			Überschussschlamm			Entwässerter Schlamm			Trockengut
	Stichproben			Stichproben			Stichproben			Stichproben
	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	MBD	MBE	MBF	MBD
	02/04	06/04	06/05	02/04	06/04	06/05	02/04	06/04	06/05	02/04
Organozinn Verbindungen										
TetrabutylzinnTTBT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Tributylzinn-Kation TBT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Dibutylzinn-Kation DBT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Monobutylzinn-Kation MBT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Monooctyl.Kation MOT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Diocetylzinn-Kation DOT	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Tricyclohexylzinn-Kation	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Monophenylzinn	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Diphenylzinn	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Triphenylzinn-Kation	2	3	3	3	3	3	1	3		1
Phthalate										
DBP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
BBzP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
DEHP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
DOP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Pharmaka										
Atenolol	4		3	5		3	3		3	1
Bisoprolol	4		3	5		3	3		3	1
Bezafibrat	4		3	5		3	3		3	1
Ibuprofen	4		3	5		3	3		3	1
Sotalol			3			3			3	
Trimethoprim			3			3			3	
Phenazon			3			3			3	
Metoprolol			3			3			3	
Sulfamethoxazol			3			3			3	
Bisoprolol			3			3			3	
Propranolol			3			3			3	
Erythromycin			3			3			3	
Carbamazepin			3			3			3	
Clofibrinsäure			3			3			3	
Clarithromycin			3			3			3	
Roxithromycin			3			3			3	
Naproxen			3			3			3	
Diclofenac			3			3			3	
Organophosphate										
TCP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TIBP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TnBP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TCEP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TDCP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TPP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
TBEP	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Moschusduftstoffe										
HHCB: Galaxolide PCM	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
AHTN: Tonalide PCM	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Moschus-Xylol NM	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Moschus-Keton NM	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Sonstige Stoffe										
Bisphenol A	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Triclosan	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Nonylphenol	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Octylphenol	4	6	5	5	6	5	3	6	2	1
Estrogene										
17β-Estradiol		5			3			5		
Estron		5			3			5		
17-α-Ethinylestradiol		5			3			5		
Röntgenkontrastmittel										
Iopamidol		5	3		5	3		5		
Iopromide		5	3		5	3		5		
Iomeprol		5	3		5	3		5		
Diatrizoate		5	3		5	3		5		

Legende	
MBD =	Messblock D
MBE =	Messblock E
MBF =	Messblock F
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage er dargestellten Bilanzen
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-11: Probenahmen KW Düsseldorf-Süd, Schlammfad

Analysen KW Bottrop							
KW Bottrop Probenahmen Wasserweg und Prozesswasser							
Zulauf ohne Filtratwasser	Zulauf mit Filtratwasser		Ablauf Nachklärung		Filtratwasser		
8h MP	24h MP		24h MP		24h MP		
MBB	MBA	MBB	MBA	MBB	MBA	MBB	
03/05	04/04	03/05	08/04	03/05	08/04	03/05	
Organozinn Verbindungen							
Tributylzinn-Kation TBT	3	9	7	9	7	9	3
Dibutylzinn-Kation DBT	3	9	7	9	7	9	3
Monobutylzinn-Kation MBT	3	9	7	9	7	9	3
Monooctyl-Kation MOT	3	9	7	9	7	9	3
Diocetylzinn-Kation DOT	3	9	7	9	7	9	3
Phthalate							
DBP	3	9	7	9	7	9	3
BBzP	3	9	7	9	7	9	3
DEHP	3	9	7	9	7	9	3
DOP	3	9	7	9	7	9	3
Pharmaka							
Atenolol	3		7	3	7		3
Bisoprolol	3		7	3	7		3
Bezafibrat	3		7	3	7		3
Ibuprofen	3		7	3	7		3
Sotalol	3		7	3	7		3
Trimethoprim	3		7	3	7		3
Phenazon	3		7	3	7		3
Metoprolol	3		7	3	7		3
Sulfamethoxazol	3		7	3	7		3
Bisoprolol	3		7	3	7		3
Propranolol	3		7	3	7		3
Erythromycin	3		7	3	7		3
Carbamazepin	3		7	3	7		3
Clofibrinsäure	3		7	3	7		3
Clarithromycin	3		7	3	7		3
Roxithromycin	3		7	3	7		3
Naproxen	3		7	3	7		3
Diclofenac	3		7	3	7		3
Organophosphate							
TCP	2	9	3	9	3	9	2
TiBP	2	9	3	9	3	9	2
TnBP	2	9	3	9	3	9	2
TCEP	2	9	3	9	3	9	2
TDCP	2	9	3	9	3	9	2
TPP	2	9	3	9	3	9	2
TBEP	2	9	3	9	3	9	2
Moschusduftstoffe							
HHCB: Galaxolide PCM	2	9	3	9	3	9	2
AHTN: Tonalide PCM	2	9	3	9	3	9	2
Moschus-Xylol NM	2	9	3	9	3	9	2
Moschus-Keton NM	2	9	3	9	3	9	2

Legende	
MBA =	Messblock A
MBB =	Messblock B
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage der errechneten Elimination
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-12: Probenahmen KW Bottrop, Wasserweg und Prozesswasser, Teil 1

Analysen KW Bottrop							
KW Bottrop Probenahmen Wasserweg und Prozesswasser							
Zulauf ohne Filtratwasser	Zulauf mit Filtratwasser		Ablauf Nachklärung		Filtratwasser		
8h MP	24h MP		24h MP		24h MP		
MBB	MBA	MBB	MBA	MBB	MBA	MBB	
03/05	04/04	03/05	08/04	03/05	08/04	03/05	
Sonstige Stoffe							
Bisphenol A	2	9	3	9	3	9	2
Triclosan	2	9	3	9	3	9	2
Nonylphenol	2	9	3	9	3	9	2
Octylphenol							
Estrogene							
17β-Estradiol	3		7	3	7		3
Estron	3		7	3	7		3
17-alpha-Ethinylestradiol	3		7	3	7		3
Röntgenkontrastmittel							
Iopamidol	3		6		6		3
Iopromide	3		6		6		3
Iomeprol	3		6		6		3
Diatrizoate	3		6		6		3
Chlorbenzole							
Hexachlorbenzol	3	9	7	9	7	9	
Pentachlorbenzol	3	9	7	9	7	9	
1,2,3 Trichlorbenzol	3	9	7	9	7	9	
1,2,4 Trichlorbenzol	3	9	7	9	7	9	
1,3,5 Trichlorbenzol	3	9	7	9	7	9	
PAK							
Acenaphthen	3	9	7	9	7	9	3
Anthracen	3	9	7	9	7	9	3
Benz(a)anthracen	3	9	7	9	7	9	3
Chrysen	3	9	7	9	7	9	3
Dibenz(a,h)anthracen	3	9	7	9	7	9	3
Fluoren	3	9	7	9	7	9	3
Naphtalin	3	9	7	9	7	9	3
Phenanthren	3	9	7	9	7	9	3
Pyren	3	9	7	9	7	9	3
Benzo(a)pyren	3	9	7	9	7	9	3
Benzo(b)fluoranthen	3	9	7	9	7	9	3
Benzo(k)fluoranthen	3	9	7	9	7	9	3
Benzo(g,h,i)perylen	3	9	7	9	7	9	3
Fluoranthen	3	9	7	9	7	9	3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	3	9	7	9	7	9	3
PCB							
PCB 28	3	9	7	9	7	9	3
PCB 52	3	9	7	9	7	9	3
PCB 101	3	9	7	9	7	9	3
PCB 138	3	9	7	9	7	9	3
PCB 153	3	9	7	9	7	9	3
PCB 180	3	9	7	9	7	9	3
PCDM	3	9	7	9	7	9	3

Legende	
MBA =	Messblock A
MBB =	Messblock B
24h MP =	24 Stunden Mischprobe
	Grundlage der errechneten Elimination
	Konzentration im Zulauf < BG

Tabelle 2-13: Probenahmen KW Bottrop, Wasserweg und Prozesswasser, Teil 2

2.4 Analytik

Die Analytik wurde auf Grund der großen Anzahl parallel zu untersuchender Proben und des sich daraus ergebenden hohen Arbeitsaufwands von unterschiedlichen Laboratorien durchgeführt. Die Koordination und Verteilung der an den verschiedenen Standorten entnommenen Proben erfolgte durch die DPU GmbH. Nähere Angaben zur Ausführung der Analytik sind den folgenden Unterkapiteln zu entnehmen.

2.4.1 Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen

Die Analytik der Estrogene, Pharmaka und Röntgenkontrastmittel erfolgte im Labor des Landesumweltamtes NRW in Düsseldorf.

Eine Kurzübersicht über die Analytik des Landesumweltamtes NRW gibt Tabelle 2-14. Eine detailliertere Beschreibung folgt im Anschluss an die Tabelle.

Tabelle 2-14: Charakterisierung der Analytik des Landesumweltamtes NRW

Analyseschritt	Charakterisierung
Estrogene	
Probenlagerung	Aufarbeitung direkt nach Laboreingang
Probenvorbehandlung Abwasser	Filtration über GF (Glasfritte), Waschen mit Methanol
Probenvorbehandlung Schlamm	Gefriertrocknung
Probenanreicherung Abwasser	Festphasenextraktion, Elution mit Dichlormethan / Methanol / TMAAc (Tetramethylammoniumacetat), Umlösen in Hexan / Aceton, Reinigung mit Silicagel, Umlösen in Methanol / Wasser
Probenanreicherung Schlamm	Extraktion mit Methanol/Aceton (sog. Accelerated Solvent Extraction, ASE), Umlösen in Cyclohexan / Ethylacetat, GPC (Gelpermeationschromatographie) Bio Beads SX3, Umlösen in Methanol / Wasser und weitere Aufarbeitung analog Abwasser
Chromatographische Trennung	HPLC (Hochdruckflüssigkeitschromatographie), RP-C18, Methanol/Wasser
Identifizierung / Quantifizierung	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Interne Standardauswertung
Pharmaka	
Probenlagerung	Bei 4°C, höchstens 48 h
Probenvorbehandlung Abwasser	Originalprobe, pH 6
Probenvorbehandlung Schlamm	Gefriertrocknung
Probenanreicherung Abwasser	Festphasenextraktion, Elution mit Methanol / Ethylacetat / Ammoniak, Umlösen in Acetonitril / Wasser
Probenanreicherung Schlamm	Extraktion mit Methanol / Aceton (ASE), Umlösen in Wasser und weitere Aufarbeitung analog Abwasser
Chromatographische Trennung	HPLC, RP-C 18, Acetonitril / Wasser / HAC
Identifizierung / Quantifizierung	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Interne Standards, Standardaddition

Analyseschritt	Charakterisierung
Röntgenkontrastmittel	
Probenlagerung	Bei 4°C, höchstens 48 h
Probenvorbehandlung Abwasser	Originalprobe, pH 2
Probenvorbehandlung Schlamm	Gefriertrocknung
Probenanreicherung Abwasser	Festphasenextraktion, Elution mit Methanol / Wasser / Ammoniumacetat, Umlösen in Wasser
Probenanreicherung Schlamm	Extraktion mit Methanol (ASE), Umlösen in Wasser, Filtration über RP-C18 und weitere Aufarbeitung analog Abwasser
Chromatographische Trennung	HPLC, RP-C 18, Methanol/Wasser/TFA
Identifizierung / Quantifizierung	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Interne Standards, Standardaddition

Estrogene

Probenlagerung

Die Aufarbeitung der Wasserproben für die Bestimmung der Estrogene erfolgt jeweils unmittelbar nach dem Laboreingang. Schlammproben werden direkt nach dem Laboreingang bei – 25 °C tiefgefroren.

Probenaufarbeitung, Abwasser

Zur Kontrolle des Gesamtverfahrens wird die Originalprobe mit internen Standards (17β-Estradiol-d₂, 17α-13C₂- Ethinyl-Estradiol, Estron-d₂) versetzt. Anschließend erfolgt eine Filtration über Glasfaser. Der Filtrerrückstand wird mit Methanol ausgewaschen und die Waschlösung dem Filtrat zugeführt. Filtrate von ungereinigtem Abwasser werden mit Reinstwasser verdünnt.

Das Filtrat wird mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt und die Estrogene anschließend durch Festphasenextraktion an Carbograph-5 angereichert. Durch Waschen der Festphase mit Wasser, verdünnter Ameisensäure und Methanol wird ein erster Teil der Matrix entfernt. Die Elution der Estrogene erfolgt mit einem Gemisch von Dichlormethan/Methanol in Gegenwart von Tetramethylammoniumacetat. Das Eluat wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in einer Mischung von Hexan und Aceton aufgenommen. Zur weiteren Aufreinigung wird der Extrakt an Silicagel vorge trennt und das Eluat in Methanol/Wasser umgelöst.

Probenaufarbeitung, Schlamm

Die Schlammprobe wird gefriergetrocknet und ein Aliquot der trockenen, homogenisierten Probe in einer Extraktionszelle mit Natriumsulfat vermengt. Zu dieser Mischung werden analog der Probenaufarbeitung von Abwasser die internen Standardsubstanzen zugefügt. Die Extraktion der Probe erfolgt bei 80 °C unter erhöhtem Druck (Sog. Accelerated Solvent Extraction, ASE) mit einer Mischung von Metha-

nol/Aceton. Der Extrakt wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in einer Mischung von Cyclohexan/Ethylacetat gelöst. Zur Abtrennung von höhermolekularen Begleitstoffen wird der Extrakt anschließend einer Gelpermeation (Bio Beads SX 3) unterzogen und die Fraktion mit den Analyten in Methanol/Wasser umgelöst. Hieran schließt sich, analog der Aufarbeitung von Abwasser, die Festphasenextraktion und die Reinigung des Extraktes an Silicagel an.

Bestimmungsverfahren

Die Estrogene werden mittels HPLC durch Gradientenelution mit Wasser-Methanol an einer RP-C18-Phase voneinander getrennt. Die Identifizierung erfolgt durch Massenspektrometrie im MS/MS-Modus. Detektiert werden negative Ionen nach Elektrosprayionisierung, wobei jeweils zwei Produktionen ausgewertet werden.

Die Quantifizierung erfolgt durch interne Standardauswertung bezogen auf die deuterierten bzw. C13-markierten Verbindungen. Damit werden sowohl Verluste bei der Probenaufarbeitung, wie auch die Einflüsse der Matrix auf die Ionisierung der Analyten kompensiert. Bezogen auf eine externe Standardauswertung liegen die Wiederfindungen der internen Standards über das Gesamtverfahren bei der Untersuchung von Abwasser üblicherweise in einem Bereich von 40 – 80 %. Bei Schlämmen fallen die Wiederfindungen um durchschnittlich 10 % niedriger aus.

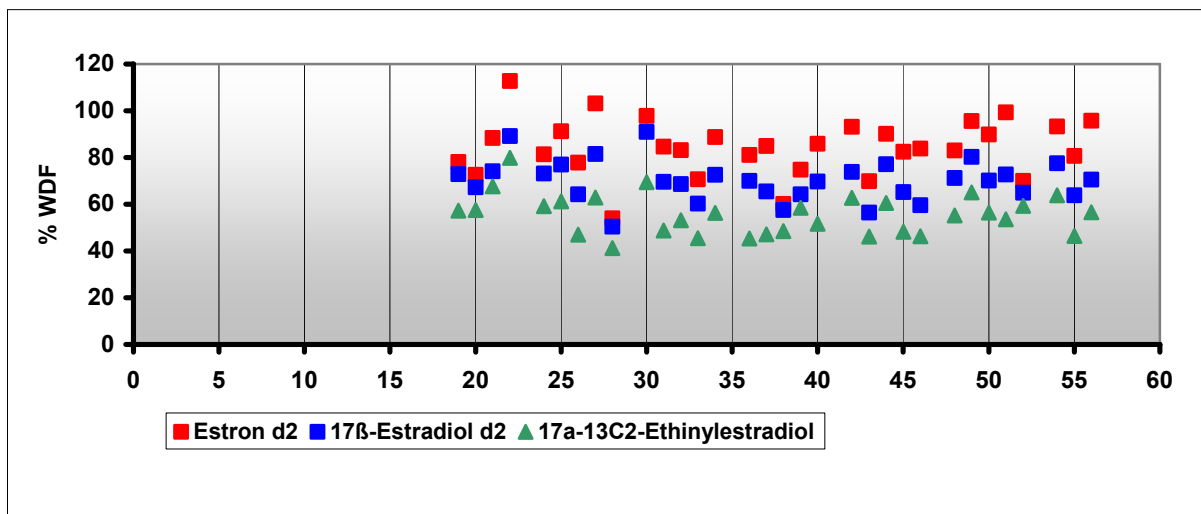


Abbildung 2-5: Wiederfindungs-Zielkarte interner Standards (Köln-Messblock B)

Pharmaka

Probenlagerung

Die Aufarbeitung der Wasserproben für die Bestimmung der Pharmaka erfolgt entweder am gleichen Tag, spätestens aber 48 h nach dem Probeneingang. Untersuchungen mit ungereinigtem Abwasser haben gezeigt, dass bei Lagerung der Proben bei 4 °C auch nach 5 Tagen kein Abbau bei den Analyten auftritt (Abbildung 2-6)

Schlammproben werden direkt nach dem Laboreingang bei – 25 °C tiefgefroren.

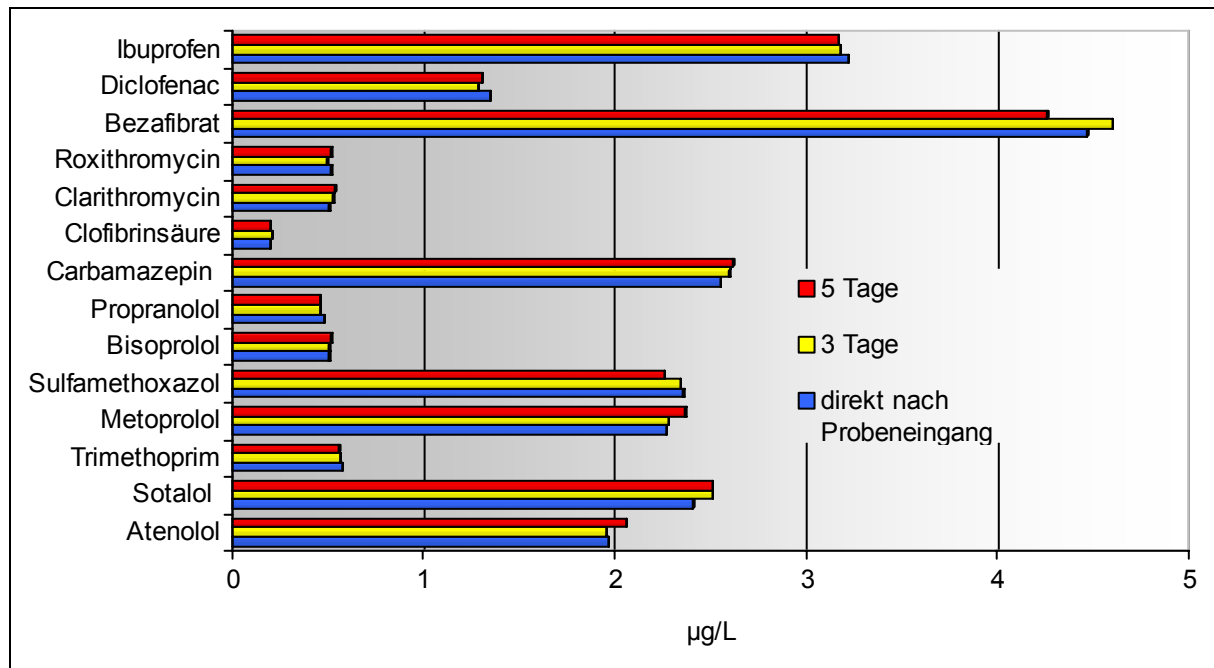


Abbildung 2-6: Probenstabilität bei Lagerung einer ungereinigten Abwasserprobe bei 4 °C

Probenaufarbeitung, Abwasser

Zur Kontrolle des Gesamtverfahrens wird die Originalprobe mit deuterierten Pharmaka (Sotalol-d6, Phenazon-d3, Propranolol-d7, Carbamazepin-d10, Mecoprop-d3) dotiert und anschließend mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Aus der so vorbehandelten Probe werden die Pharmaka durch Festphasenextraktion an einer modifizierten Polymerphase angereichert und mit einem Gemisch von Methanol/Ethylacetat in Gegenwart von Ammoniak eluiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand in einem Gemisch von Acetonitril/Wasser gelöst.

Probenaufarbeitung, Schlamm

Die Schlammprobe wird gefriergetrocknet und ein Aliquot der trockenen, homogenisierten Probe in einer Extraktionszelle mit Natriumsulfat vermischt. Zu dieser Mischung werden analog der Probenaufarbeitung von Abwasser die internen Kontrollsubstanzen zugefügt. Die Extraktion der Probe erfolgt bei 80 °C unter erhöhtem Druck (ASE) mit einer Mischung von Methanol/Aceton. Der Extrakt wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einem Acetatpuffer (pH 6) aufgenommen. Die Lösung wird im Ultraschall behandelt und anschließend, analog der Aufarbeitung von Abwasser, durch Festphasenextraktion weiter aufgearbeitet.

Bestimmungsverfahren

Die Pharmaka werden mittels HPLC durch Gradientenelution mit Wasser- Acetonitril in Gegenwart von Ammoniumacetat/Essigsäure an einer polaren RP-C18-Phase voneinander getrennt. Die Identifizierung erfolgt durch Massenspektrometrie im MS/MS-Modus. Detektiert werden positive und negative Ionen simultan nach Elektrosprayionisierung, wobei in den meisten Fällen zwei Produktionen ausgewertet werden.

In jedem Messblock werden aufgestockte Originalproben (Zu- und Abläufe) untersucht und die mittleren Wiederfindungen der Analyten ermittelt. Mit diesen Wiederfindungen werden die Ergebnisse der externen Standardauswertung für die Originalprobe korrigiert. Die Wiederfindungen der internen Kontrollsubstanzen werden zur Plausibilitätskontrolle des Gesamtverfahrens verwendet. Die aus aufgestockten Wasserproben ermittelten Wiederfindungen liegen üblicherweise in einem Bereich von 60 -110 %. (Tabelle 2-15)

Tabelle 2-15: Mittlere Wiederfindungen ausgewählter Pharmaka aus Zuläufen verschiedener Kläranlagen

Stoffname	MB-D3 (n=4) [%]	MB-K3 (n=4) [%]	MB-HTK3 (n=4) [%]	MB-BOT (n=7) [%]	MW* [%]	STABW** [%]
Atenolol	93	71	72	93	82	12
Sotalol D6	59	55	69	73	64	9
Sotalol	64	61	72	76	68	7
Sulfadiazin	67	45	53	54	55	9
Nadolol	84	72	84	78	80	6
Trimethoprim	108	74	96	91	92	14
Sulfamethazin	114	43	87	71	79	30
Phenazon D3	78	66	94	80	79	11
Phenazon	76	70	91	84	80	9
Metoprolol	113	77	112	93	99	17
Sulfamethoxazol	94	38	73	55	65	24
Bisoprolol	135	79	105	95	103	24
Propranolol D7	76	61	85	72	73	10
Propranolol	87	60	79	76	76	11
Carbamazepin D10	111	78	107	95	98	15
Carbamazepin	101	81	106	94	96	11
Clofibrinsäure	82	82	84	75	81	4
Mecoprop D3	79	91	84	81	84	5
Clarithromycin	118	76	127	86	102	25
Roxythromycin	110	71	116	89	96	20
Bezafibrat	95	76	123	75	92	23
Naproxen	57	63	48	64	58	7
Diclofenac	59	50	47	62	55	7
Ibuprofen	68	54	60	66	62	6
<i>alle Aufstockungen mit jeweils 5 µg/l</i>						
* MW = Mittelwert						
** STABW = Standardabweichung						

Wegen des geringeren Matrixeinflusses fallen die entsprechenden Wiederfindungen aus Kläranlagen-Abläufen höher aus und liegen üblicherweise in einem Bereich von 70- 110 %. Diese Wiederfindungen werden durch Aufstockung der Originalproben mit jeweils 1 µg/L ermittelt. Die durch parallele Untersuchungen ermittelten relativen Wiederholstandardabweichungen in Zu- und Ablaufproben betragen höchstens 15 %.

Gemessen an den internen Kontrollsubstanzen liegen die Wiederfindungen der Pharmaka bei der Untersuchung von Schlämmen etwa in dem gleichen Bereich, wie bei ungereinigtem Abwasser. Die Standardabweichungen von Paralleluntersuchungen fallen jedoch mit 20-25 % deutlich höher aus.

Röntgenkontrastmittel

Probenlagerung

Die Aufarbeitung der Wasserproben für die Bestimmung der Röntgenkontrastmittel erfolgt entweder am gleichen Tag, spätestens aber 48 h nach dem Probeneingang. Versuche an ungereinigtem Abwasser ergaben über einen Lagerzeitraum von 5 Tagen bei 4 °C keine Hinweise auf einen Abbau der Stoffe.

Schlammproben werden direkt nach dem Laboreingang bei – 25 °C tiefgefroren.

Probenaufarbeitung, Abwasser

Die Originalprobe wird mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Aus der so vorbehandelten Probe werden die Röntgenkontrastmittel durch Festphasenextraktion an einer Carbonphase angereichert und nach Waschen des Sorbens im Backflush-Verfahren mit einer methanolischen Ammoniumacetatlösung eluiert. Das Eluat wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen.

Probenaufarbeitung, Schlamm

Die Schlammprobe wird gefriergetrocknet und ein Aliquot der trockenen, homogenisierten Probe in einer Extraktionszelle mit Natriumsulfat vermengt. Die Extraktion der Probe erfolgt bei 80 °C unter erhöhtem Druck (ASE) mit Methanol. Der Extrakt wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in Wasser mit Unterstützung von Ultraschall aufgenommen. Die mit Salzsäure auf pH 2 eingestellte Lösung wird über RP-C18 filtriert und das Filtrat analog der Aufarbeitung von Abwasser an einer Carbonphase angereichert.

Bestimmungsverfahren

Die Röntgenkontrastmittel werden mittels HPLC durch Gradientenelution mit Wasser-Methanol in Gegenwart von Trifluoressigsäure an einer polaren RP-C18-Phase von-

einander getrennt. Die Identifizierung erfolgt durch Massenspektrometrie im MS/MS-Modus. Detektiert werden positive Ionen nach Elektrosprayionisierung, wobei jeweils zwei Produktionsauswertungen ausgewertet werden.

Entsprechend den QS-Maßnahmen von Pharmaka, werden auch bei der Analytik von Röntgenkontrastmittel in jedem Messblock aufgestockte Originalproben (Zu- und Abläufe) untersucht und die mittleren Wiederfindungen der Analyten berechnet. Mit diesen Wiederfindungen werden die Ergebnisse der externen Standardauswertung für die Originalprobe korrigiert. Sie liegen üblicherweise in einem Bereich von 70 – 120 %. Die relativen Wiederholstandardabweichungen betragen auch hier höchstens 15 % (Abbildung 2-7)

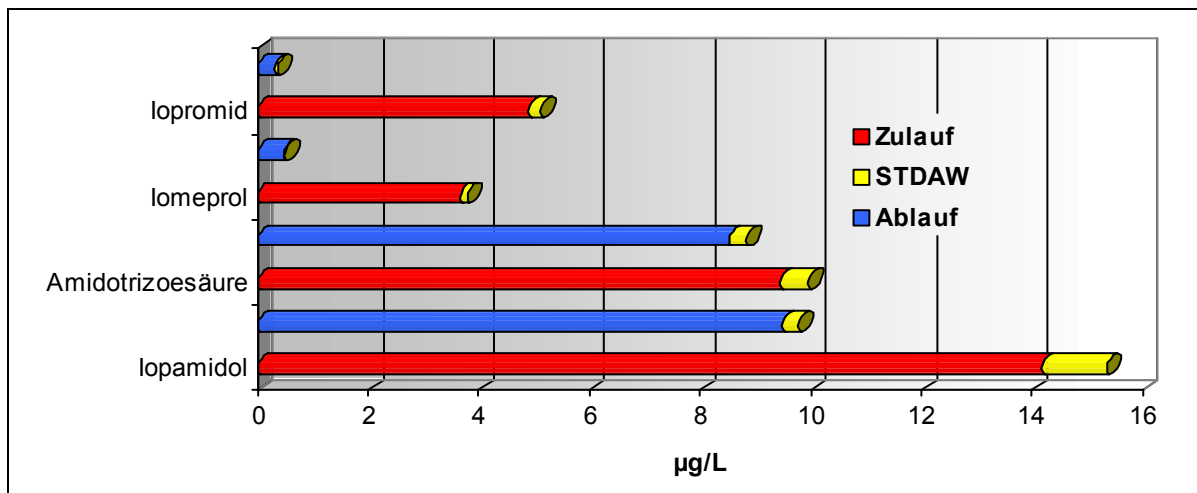


Abbildung 2-7: Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen aus dem Messblock-2 KA Düsseldorf-Süd Proben: Ablauf Sandfang (n=6); Ablauf Filter (n=6)

Die für die Aufarbeitung von Schlammproben durch Aufstockung ermittelten Wiederfindungen der Röntgenkontrastmittel liegen in einem Bereich von 45 – 68 %.

2.4.2 Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU)

Die Analytik der Alkylphenole, der Moschusduftstoffe, der Organophosphate, der Phthalate sowie der Parameter Bisphenol A und Triclosan wurde im Rahmen der Bilanzierung der Klärwerke Köln und Düsseldorf im Labor des Institutes für Umweltforschung (INFU) in Dortmund durchgeführt. Eine Kurzübersicht über die Analytik des Institutes für Umweltforschung Dortmund gibt

Tabelle 2-16. Eine detailliertere Beschreibung folgt im Anschluss an die folgende Tabelle.

Tabelle 2-16: Charakterisierung der Analytik des Institutes für Umweltforschung

Analyseschritt	Charakterisierung
Alkylphenole, Bisphenol A und Triclosan	
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Toluol und anschließendes Aufkonzentrieren der Extrakte
Probenanreicherung Schlamm	Gefriertrocknung Extraktion mit konzentrierter Natronlauge Abtrennung der festen Phase durch Zentrifugation Flüssig-Flüssig-Extraktion der angesäuerten Extrakte mit Toluol und anschließendes Aufkonzentrieren
Weitere Probenvorbehandlung	Derivatisierung
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifizierung	Massenspektrometrie im selected ion monitoring (SIM)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Zugabe interner Referenzstandards (RS) vor jeder Probenvorbereitung
Moschusduftstoffe, Organophosphate und Phthalate	
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Toluol und anschließendes Aufkonzentrieren der Extrakte
Probenanreicherung Schlamm	Gefriertrocknung Beschleunigte Lösungsmittlextraktion (Accelerated Solvent Extraction - ASE) Aufkonzentrieren der Extrakte
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifizierung	Massenspektrometrie im selected ion monitoring (SIM)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Zugabe interner RS vor jeder Probenvorbereitung

Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4 °C und dunkel gelagert.

Probenvorbereitung allgemein

Die Probenvorbereitung erfolgte mit Vollproben und bestand für die spätere Multi-komponentenanalyse aus der quantitativen Überführung der Substanzen in eine geringe Menge Toluol. Dazu kamen zwei Techniken zum Einsatz. Bei Abwasserproben die flüssig-flüssig-Extraktion (LLE) und bei Klärschlammproben nach Gefriertrocknung die fest-flüssig-Extraktion (SLE).

Probenvorbereitung Abwasser

Die Abwasserproben (24-Stunden-Mischprobe) wurde nach der Zugabe der internen Standards (IS) auf einen für die zu untersuchende Substanzklasse geeigneten pH-Wert eingestellt. Anschließend erfolgte eine flüssig-flüssig-Extraktion mit Toluol. Mit Hilfe eines Mikroseparators wurden die organische Phase abgenommen und mittels Ausfrieren von gelöstem Wasser befreit. Nach dem Einengen der Extrakte wurde diese zur weiteren Verwendung in ein Glasvial überführt.

Probenvorbereitung Klärschlamm

Vor der eigentlichen Probenvorbereitung wurde der Klärschlammprobe (Stichprobe) ein Aliquot entnommen und der Trockenrückstand sowie der Wassergehalt nach DIN 12880 S2a bestimmt. Nach der Entnahme des Aliquots wurden alle Klärschlammproben auf Basis der DIN 38414 S22 zunächst gefriergetrocknet und in luftdichte Glasgefäße verbracht.

Für die Untersuchung der Klärschlammproben auf Moschusduftstoffe, Organophosphate und Phthalate wurde die gefriergetrocknete Probe mit geeigneten internen Standards versetzt und mit der beschleunigten Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction - ASE) extrahiert. Die Extraktion erfolgte mit mittels Ethylacetat bei 130 °C und 10 bar, wobei jede Probe doppelt extrahiert wurde. Nach Zugabe einer geringen Menge Toluol wurde die Lösung eingedampft. Dieses Konzentrat wurde 1:10 verdünnt und in ein Glasvial zur weiteren Verwendung überführt.

Für die Untersuchung der Klärschlammproben auf Alkylphenole, Bisphenol A und Triclosan wurden die gefriergetrockneten Proben mit den entsprechenden IS versetzt und mit konzentrierter Natronlauge extrahiert. Die Abtrennung der festen Phase erfolgte durch Zentrifugation. Anschließend wurde die klare alkalische Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und mit Toluol extrahiert. Mit Hilfe eines Mikroseparators wurde die organische Phase abgenommen und von gelöstem Wasser befreit. Nach dem Einengen der organischen Lösung wurde diese in ein Glasvial zur weiteren Verwendung überführt.

Derivatisierung

Für die Messung der phenolischen Proben (Alkylphenol, Bisphenol A und Triclosan) ist zur Verbesserung der Meßempfindlichkeit eine Derivatisierung notwendig. Hierzu wurden die erhaltenen Extrakte direkt mit TMSH umgesetzt.

Messverfahren

Zur Bestimmung der sechs Stoffgruppen wurde ein Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (GC/MS) verwendet. Der Vorteil dieser Gerätekombination ist die sichere Identifizierung und Quantifizierung der Zielverbindungen. Der Einsatz des

massenselektivem Detektor im „Selected Ion Mode“ ermöglichte des Weiteren selektiv nur die gewünschten Substanzen zu detektieren.

Da Moschusduftstoffe, Organophosphate und Phthalate nicht zusammen mit Alkylphenole, Bisphenol A und Triclosan bestimmt werden können, müssen für diese Substanzgruppen jeweils getrennte Messprozeduren durchgeführt werden.

Vor Beginn der Messung wurde die Empfindlichkeit des GC//MS-Systems mit Hilfe von TBEP (für die Moschusduftstoffe, Organophosphate und Phthalate) und 4n-NP (Alkylphenole, Bisphenol A und Triclosan) überprüft.

Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherungsmaßnahmen umfassten die Zugabe interner Referenzstandards (RS) vor jeder Probenvorbereitung, die Doppelbestimmung jeder Probe und die Bestimmung der Wiederfindung aus Abwasser (Zulauf/Ablauf) und Klärschlamm durch das Standardadditionsverfahren.

Interne Referenzstandards waren: Moschus-Xylol-D15 (MX-D15), Ethylparathion-D10 (EP-D10), Dibutylphthalat-D4 (DBP-D4), Butylbenzylphthalat-D4 (BBzP-D4), Dicyclohexylphthalat-D4 (DCHP-D4), Dioctylphthalat-D4 (DOP-D4), Bisphenol A-D16 (BPA-D16), 4n-Nonylphenol (4nNP), 2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (CPP).

Um die Qualität der Methoden zu beurteilen, wurden die Wiederfindungsraten bestimmt. Hierzu wurde den Proben vor der Probenvorbereitung eine bekannte Menge der Referenzsubstanzen zugesetzt (Standardaddition). Im ungeklärten und geklärten Klarwasser sowie Klärschlamm lag die Wiederfindung über alle untersuchten Substanzen durchschnittlich bei 75%, 85% sowie 115%.

Ermittlung der Ergebnisse

Alle Analyseergebnisse wurden mit der Wiederfindungsrate korrigiert.

2.4.3 Labor des EGLV (Emschergenossenschaft / Lippeverband)

Im Rahmen des Screening der KA Bottrop erfolgte die Analytik der Phthalate, der Zinnorganika, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie der polychlorierten Biphenyle und Trichlorbenzole im Labor der Emschergenossenschaft und des Lippeverbands (EGLV) in Essen. Tabelle 2-17 gibt eine Kurzübersicht über die Analyseschritte. Eine detailliertere Beschreibung erfolgt im Anschluss an die Tabelle.

Tabelle 2-17: Charakterisierung der Analytik des EGLV

Analyseschritt	Charakterisierung
Phthalate	
Probenanreicherung Abwasser	Anreicherung an Reversed Phase-C18-Material

Analyseschritt	Charakterisierung
	Trocknung durch Überleiten von Stickstoff Eluieren mit Ethylacetat Ggf. Aufreinigung Aluminiumoxid
Probenanreicherung Schlamm	Extraktion mit Ethylacetat Einengen des Extraktes Aufnehmen der Probe mit Aceton Reinigung an Festphase
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifizierung	Massenspektrometrie
Qualitätssicherungsmaßnahmen (QSM)	Überprüfung der Funktionsfähigkeit und der Empfindlichkeit des GC-MS vor jeder Messreihe
Zinnorganika	
Probenanreicherung Abwasser	Zugabe Natriumtetraethylborat Extraktion mit Hexan Anschließend Reinigung über Kieselgel
Probenanreicherung Schlamm	Aufschlämmen der Originalprobe Zugabe von internem Standard und Methanol Reinigung über Kieselgel
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifizierung	Massenspektrometrie
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Laborübliche verfahrensspezifische im Rahmen des Qualitätsmanagement (QM)-systems festgelegte Qualitätssicherungsmaßnahmen (QSM) (z.B. Blindwertmessung pro Messserie).
PAK	
Probenanreicherung Abwasser	Extraktion mit Hexan Im Stickstoffstrom konzentriert und an einer Mit C18-Material gefüllten Kartusche gereinigt.
Probenanreicherung Schlamm	Extraktion mit Tetrahydrofuran im Ultraschall anschließend zentrifugiert
Probentrennung	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)
Identifizierung / Quantifizierung	Fluoreszenzdetektion
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Laborübliche verfahrensspezifische, im Rahmen des QM-Systems festgelegten Qualitätssicherungsmaßnahmen (Wiederfindungskontrolle anhand einer Referenzprobe, Wiederfindung anhand zusätzlicher Standardlösungen, mind. einmal wöchentliche Neukalibrierung des Analysesystems)
Polychlorierte Biphenyle und Trichlorbenzole	
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig Extraktion mit Hexan, anschließend Aufreinigung
Probenanreicherung Schlamm	Gefriertrocknung Extraktion mit Hexan am Soxhlet Festphasenextraktion
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifizierung	Elektroneneinfangdetektion (ECD, engl.: Electron Capture Detection) oder Massenspektrometrie

Analyseschritt	Charakterisierung
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Laborübliche, verfahrensspezifische im Rahmen des QM-Systems festgelegten Qualitätssicherungsmaßnahmen (Wiederfindungskontrolle anhand einer Referenzprobe, Wiederfindung anhand zusätzlicher Standardlösungen, Neukalibrierung des Analysesystems mit jeder Messserie, Blindwertmessung pro Messserie)

Sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, wurden die Proben bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Eine Charakterisierung der Ablaufschritte zur Analytik der einzelnen Stoffgruppen erfolgt in der folgenden Tabelle:

Die Analytik der Phthalate, der Zinnorganika, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und des Bisphenols A sowie der polychlorierten Biphenyle und Trichlorbenzole in den Abwasserproben wurden im Labor der Emschergenossenschaft und des Lippeverbands (EGLV) in Essen durchgeführt. Sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, wurden die Proben bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

Im Folgenden werden die Ablaufschritte zur Analytik der Stoffgruppen im Einzelnen charakterisiert:

Phthalate

Probenanreicherung Abwasserproben:

Ein definiertes Volumen der Probe wurde an Reversed Phase-C18-Material angereichert. Das Adsorbens wurde anschließend durch Überleiten von Stickstoff getrocknet und die Phthalate mit einem Ethylacetat eluiert. Ein stark verunreinigter Extrakt wurde zusätzlich über Aluminiumoxid gereinigt.

Probenanreicherung Schlammproben:

Je nach Feststoffgehalt werden 10 -500 Gramm der Probe eingewogen und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Nach Entfernung von Restwasser wird der Extrakt bis zur Trockne eingedampft. Die Probe wird mit Aceton aufgenommen und an einer Festphase gereinigt. Anschließend kann der Extrakt untersucht werden.

Probentrennung:

Gaschromatographie

Identifizierung / Quantifizierung:

Massenspektrometrie

Qualitätssicherungsmaßnahmen:

Überprüfung der Funktionsfähigkeit und der Empfindlichkeit des GC-MS vor jeder Messreihe.

Zinnorganika

Probenanreicherung Abwasserproben:

Natriumtetraethylborat wurde hinzugefügt und die Probe mit Hexan extrahiert. Der über Natriumsulfat getrocknete und eingeeengte Extrakt wurde über Kieselgel gereinigt.

Probenanreicherung Schlammproben:

Zur aufgeschlammten Originalprobe werden der interne Standard und Methanol zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Nach Zugabe von n-Hexan und Natriumethylborat-Lösung werden die alkylierten Zinnorganika extrahiert. Der Extrakt wird anschließend über Kieselgel gereinigt und analysiert.

Probentrennung:

Gaschromatographie

Identifizierung / Quantifizierung:

Massenspektrometrie

Qualitätssicherungsmaßnahmen:

Es werden die laborüblichen, im Rahmen des QM-Systems festgelegten Qualitätssicherungsmaßnahmen verfahrensspezifisch angewandt (z.B. Blindwertmessung pro Messserie).

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Probenanreicherung Abwasserproben:

Die Probe wurde mit Hexan (60 min) extrahiert. Der Extrakt wird im Stickstoffstrom konzentriert und an einer mit C18-Material gefüllten Kartusche gereinigt.

Probenanreicherung Schlammproben:

Abhängig von der Trockenmasse werden ca. 5 g der Probe eingewogen und anschließend mit Tetrahydrofuran im Ultraschall bei 40°C extrahiert. Der Extrakt wird

anschließend für 10 min. bei 2500 U/min zentrifugiert. Die Konzentration des Extraktes wird mittels Fluoreszenzdetektion entsprechend dem Konzentrationsbereich adaptiert.

Probentrennung:

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Identifizierung / Quantifizierung:

Fluoreszenzdetektion

Qualitätssicherungsmaßnahmen:

Es werden die laborüblichen, im Rahmen des QM-Systems festgelegten Qualitätssicherungsmaßnahmen verfahrensspezifisch angewandt. (Wiederfindungskontrolle anhand einer Referenzprobe, Wiederfindung anhand zusätzlicher Standardlösungen, mindestens einmal wöchentlich Neukalibrierung des Analysesystems)

Polychlorierte Biphenyle und Trichlorbenzole

Probenanreicherung Abwasserproben:

Die Probe wurde mit Hexan (30 min) extrahiert. Im Extrakt ggf. enthaltene Schwefelverbindungen wurden mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) entfernt. Der Extrakt wird mit einer Kombination aus Benzolsulfonsäure und Kieselgel gereinigt.

Probenanreicherung Schlammproben:

2 bis 30 g des gefriergetrockneten und gemahlten Probengutes werden mit einer definierten Menge n-Hexan ca. 20 h am Soxhlet extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird mit TBA behandelt (s.o.) und mittels Festphasenextraktion gereinigt.

Probentrennung:

Gaschromatographie

Identifizierung / Quantifizierung:

Elektroneneinfangdetektion (ECD) oder Massenspektrometrie

Qualitätssicherungsmaßnahmen:

Es werden die laborüblichen, im Rahmen des QM-Systems festgelegten Qualitätssicherungsmaßnahmen verfahrensspezifisch angewandt. (Wiederfindungskontrolle anhand einer Referenzprobe, Wiederfindung anhand zusätzlicher Standardlösungen,

Neukalibrierung des Analysesystems mit jeder Messserie, Blindwertmessung pro Messserie)

2.4.4 GALAB Laboratories for Analytical Services

Die Parametergruppe der Zinnorganika wurde im Rahmen der Bilanzierung der Kläranlagen Düsseldorf und Köln sowohl für die Wasser- als auch die Schlammphase im „GALAB - Laboratories for Analytical Services“ durchgeführt. Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4 °C und dunkel gelagert. Im Folgenden werden die Ablaufschritte zur Analytik der Zinnorganika im Einzelnen charakterisiert:

Tabelle 2-18: Charakterisierung der Analytik des GALAB

Zinnorganika	
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hexan
Probenanreicherung Schlamm	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hexan
Probentrennung	Derivatisierung
Identifizierung / Quantifizierung	Gaschromatographie
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Zugabe interner RS vor jeder Probenvorbereitung, Standardadditionen, Doppelbestimmungen

2.4.5 Bestimmungsgrenzen

Im Zusammenhang mit der Analytik der verschiedenen Stoffgruppen in den Abwasser- und Schlammproben ist von den folgenden Bestimmungsgrenzen auszugehen:

Tabelle 2-19: Bestimmungsgrenzen der Parameter im Messprogramm

Parameter	Labor	Probennamestelle	Bestimmungsgrenze
Organozinnverbindungen	GALAB	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,001 µg/l
		Schlämme	1 µg/kg TS*
Pharmaka	LUA	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,05 µg/l
		Schlämme	50 µg/kg TS*
Estrogene	LUA	Zuläufe und Ablauf Vorklärung	2 ng/l
		Ablauf Nachklärung	1 ng/l
		Prozesswässer	2 ng/l
		Schlämme	1 µg/kg TS*
Röntgenkontrastmittel	LUA	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,5 µg/l
		Schlämme (Iopromid)	25 µg/kg TS*
		Schlämme (restliche Parameter)	10 µg/kg TS*
Phthalate	INFU	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,01 µg/l

		Schlämme	50 µg/kg TS*
Organophosphate, Tributylphosphat	INFU	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,01 µg/l
		Schlämme	20 µg/kg TS*
Parameter	Labor	Probennamestelle	Bestimmungs- grenze
Moschusduftstoffe	INFU	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,02 µg/l
		Schlämme	20 µg/kg TS*
Bisphenol A	INFU	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,01 µg/l
		Schlämme	20 µg/kg TS*
Alkylphenole, Triclosan	INFU	Zu- und Abläufe, Prozesswässer	0,01 µg/l
		Schlämme	50 µg/kg TS*

*TS = Trockensubstanz

2.5 Frachtermittlung

Zur Bilanzierung der berücksichtigten Substanzen im Wasser und Schlammweg wurden aus ermittelten Konzentrationen Frachten errechnet. Dazu wurden die Mediankonzentrationen an den unterschiedlichen Messstellen mit den dort auftretenden Volumenströmen multipliziert. Die Volumenströme wurden aus den verfügbaren Betriebsdaten der Klärwerke für den Messzeitraum ermittelt und mit den Jahresmittelwerten abgeglichen. Da die Beprobung innerhalb der unterschiedlichen Messblöcke stets bei Trockenwetterzufluss erfolgte, variieren die Volumenströme des Wasserweges auf den Klärwerken nur sehr geringfügig. Die Bilanzierung erfolgte somit für alle Messblöcke mit den gleichen Volumenströmen, die einem mittleren Trockenwetterabfluss entsprechen. Für den Primär- und Überschussschlammanfall wurden Jahresdurchschnittswerte verwendet, um betriebliche Besonderheiten bei der Primär- und Überschussschlammmentnahme innerhalb der Messblöcke auszugleichen.

Die Volumenströme an den verschiedenen Messstellen können Tabelle 2-20 entnommen werden:

Tabelle 2-20: Volumenströme der bilanzierten Kläranlage

KW Düsseldorf-Süd		GKW Köln-Stammheim	
Wasserweg	m ³ /d	Wasserweg	m ³ /d
Zulauf (Ablauf Sandfang)	86.000	Zulauf	209.000
Ablauf Vorklärung	89.000	Ablauf Zwischenklärung	199.000
Ablauf Nachklärung	88.000	Ablauf Nachklärung	197.500
Ablauf Filter	85.000	Ablauf Filter	182.500
Schlammweg	t/d	Schlammweg	t/d
Primärschlamm	16,5	Überschussschlamm A-Stufe	45,0
Überschussschlamm	14,2	Überschussschlamm B-Stufe	16,6

Stabilisierter Schlamm	23	Stabilisierter Schlamm	45,0
------------------------	----	------------------------	------

Prozesswässer	m ³ /d	Prozesswässer	m ³ /d
Presswasser Kammerfilterpressen	900	Zentratwasser Entwässerungszentrifugen	1.500
Brüden	100	Überstandswasser Eindicker	10.000
KW Düsseldorf-Süd		GKW Köln-Stammheim	
Überstandswasser Primärschlammeindicker	400	Spülwasser Filter	15.000
Überstandswasser Überschussschlammeindicker	300		
Zentratwasser	3500		
Spülwasser Filter	4000		

Bei der Analyse der Proben wurden sowohl die Schlamm- als auch die Wasserproben als Vollprobe, also unfiltriert analysiert (ausgenommen Estrogene im Wasserweg). Somit konnte die Gesamtkonzentration der Spurenstoffe in der wässrigen und der festen Phase der Probe ermittelt werden.

Die angegebenen Konzentrationen in den Schlammproben enthalten somit für die Stoffe auch die Konzentration an gelösten Stoffen im Schlammwasser. Um bei der Bilanzierung den Anteil an der Gesamtelimination, der durch Sorption erfolgt, spezifizieren zu können, wurden daher die Frachten entsprechend den Wassergehalten der Rohschlämme nach unten korrigiert, so dass nur noch der tatsächlich am Feststoff sorbierte Anteil der Frachten berücksichtigt wurde. Für das Schlammwasser wurde dabei, soweit separat beprobbar, die Konzentration in den Überstandswässern der Schlammeindicker oder alternativ der Ablauf der jeweiligen biologischen Behandlungsstufe nach der Sedimentation im Zwischen- bzw. Nachklärbecken verwendet.

Die anfallenden Prozesswassermengen lagen je nach Anfallstelle zwischen 100 m³/d und 15.000 m³/d. Da sich für die betrachteten Parameter keine Aufkonzentrierung in den Prozesswässern zeigte, sind signifikante Rückbelastungen durch Prozesswasserfrachten für die organischen Spurenstoffe nicht zu berücksichtigen. Einzige Ausnahme bildeten die Alkylphenole. Hier ergaben sich durch die verstärkte anaerobe Bildung von Alkylphenolen aus Alkylphenoethoxylaten im Faulturm erhöhte Konzentrationen im Zentrat der Schlammmentwässerung.

Da die Aussage der Bilanzierung durch die Berücksichtigung der Prozesswässer nicht verbessert werden konnte, wurden diese zur Vereinfachung der Bilanzierung vernachlässigt.

3 Charakterisierung der bilanzierten Substanzen

3.1 Aufbau der Steckbriefe zur Charakterisierung der Substanzen

Die im Teil 2 des Forschungsvorhabens untersuchten bzw. bilanzierten Stoffe sind in Form von einzelnen Informationsblättern, sogenannten Steckbriefen, im Anhang 1 aufgeführt. Die Steckbriefe dienen der Charakterisierung der einzelnen Substanzen. Sie enthalten Informationen über die wesentlichen Eigenschaften der Stoffe insbesondere im Hinblick auf den Eintrag in das Abwasser und die Elimination in kommunalen Kläranlagen. Die Steckbriefe besitzen jeweils die gleiche Struktur.

In einem übergeordneten Teil werden zunächst

- der systematische Name, die jeweilige Summen- und Strukturformel sowie die spezifische CAS-Nr. (Chemical Abstract Service Nr.) aufgelistet.

Hierdurch ist die jeweilige Substanz eindeutig definiert. Anschließend werden die Punkte

- Chemisch-physikalische Daten,
- Anwendungsbereich,
- Eintragsweg in das Abwasser,
- Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte sowie
- Verhalten im Klärwerk

betrachtet.

Die „chemisch-physikalischen Daten“ (Punkt 1 der Steckbriefe) beinhalten die spezifischen Parameter Molare Masse, Aggregatzustand, Siede- und Schmelzpunkt, Wasserlöslichkeit, $\log P_{OW}$ -, K_{OC} - und pK_A -Wert jedes einzelnen Stoffes. Diese charakteristischen Daten ermöglichen die Bestimmung des Verteilungsverhaltens der Stoffe in der Umwelt. Die Bedeutung der vier letztgenannten Parameter für den Eintrag und die Elimination der einzelnen Stoffe aus der kommunalen Kläranlage wird im anschließenden Kapitel 3.2 erläutert.

Unter dem Punkt 2 „Anwendungsbereich“ werden Verwendung, Einsatz, Gebrauch und Vorkommen der Substanzen aufgeführt.

Bei der Beschreibung des „Eintragsweges in das Abwasser“, Punkt 3, wird zwischen häuslichem, industriell/gewerblichem und klinischem Abwasser unterschieden.

Unter Punkt 4 „Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte“ werden (soweit vorhanden) mögliche Zielwerte auf Basis durchgeführter ökotoxikologischer Untersuchungen unter Angabe der einzelnen Tests, Sicherheitsfaktoren und Literaturquellen aufgeführt. Bereits vorliegende gesetzliche Grenzwerte für Gewässer werden aufgelistet. Die

Methodik zur Ermittlung der aufgeführten Zielwerte sowie die Bedeutung dieser Werte und der bereits vorliegenden gesetzlichen Grenzwerte werden im Kapitel 3.3 erläutert.

Im abschließenden Punkt 5 „Verhalten im Klärwerk“ sind Literaturdaten zusammengestellt, die das Verhalten der Stoffe im Klärwerk beschreiben.

3.2 Bedeutung der chemisch-physikalischen Parameter

Zur Bewertung bzw. Abschätzung des Umweltrisikos eines Stoffes dienen ökotoxologische Untersuchungen und Wirkungsdaten (s. hierzu Kapitel 3.3). Eine Einschätzung der Umweltrelevanz ist dagegen bei Fehlen dieser Werte schwierig. Bei Betrachtung der chemisch-physikalischen Parameter der einzelnen Stoffe ist es jedoch möglich, Prognosen zum Verteilungsverhalten dieser Stoffe in der Umwelt zu treffen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine Elimination bei der Passage einer Kläranlage von Bedeutung. Die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften erlauben eine erste Abschätzung über das Verhalten und den Verbleib des Stoffes während des Klärprozesses und in der Umwelt, d.h. ob ein Verbleib in der Wasser-, der Schlammphase, eine Sorption an feste Partikel oder eine Anreicherung in lebendem Gewebe (Bioakkumulation) stattfindet. Letztendlich sind die chemisch-physikalischen Parameter auch entscheidend bei der Auswahl bzw. Entwicklung von geeigneten, neuen Eliminierungsverfahren für die verschiedenen Stoffe.

3.2.1 Bedeutung der Wasserlöslichkeit

Als Wasserlöslichkeit wird die Eigenschaft eines Stoffes bezeichnet, sich im Lösungsmittel Wasser zu lösen. Die Wasserlöslichkeit einer Substanz wird durch ihre Massensättigungskonzentration in reinem Wasser bei einer bestimmten Temperatur in g/l oder kg/m³ quantifiziert. Die in den Steckbriefen angegebenen Daten stammen zum überwiegenden Teil aus der CAS-Datenbank. Die Bezugstemperatur für die angegebenen Werte (hier: molare Löslichkeit in mol/l) beträgt 25° C bei einem pH-Wert von 7.

Die Löslichkeit eines Stoffes hängt von seiner Zusammensetzung ab. Hierbei gilt allgemein, dass die Löslichkeit von chemischen Verbindungen in Wasser in der Regel mit der Polarität der Verbindung zunimmt. Für organische Substanzen besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Grad ihrer Polarität und ihrer Wasserlöslichkeit. Während polare organische Verbindungen mit den Wasserdipolen in Wechselbeziehung treten und deshalb als Moleküle gut löslich, hydrophil sind, lösen sich die unpolaren Substanzen überwiegend schlecht. Viele organische Stoffe sind relativ unpolare Substanzen, daher wenig wasserlöslich (hydrophob) und neigen dazu, sich an unpolaren Substanzen anzulagern [MER03]. Polare Substanzen befinden sich eher in der Wasserphase, unpolare Verbindungen werden zum größten Teil in partikelgebundener Form in die Kläranlage eingetragen [KUC03].

Weiterhin gibt es auch amphiphile Substanzen mit sowohl polaren als auch unpolaren Eigenschaften. Hierbei ist die polare Gruppe innerhalb des Moleküls für die Wasserlöslichkeit verantwortlich, während der unpolare Teil eher zur Sorption an Partikeln neigt. Allgemein gilt, dass mit zunehmender Molekülgröße bzw. zunehmender Molmasse die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der Substanzen abnimmt und die Affinität zur Partikelbindung zunimmt. [KUC03].

Die Wasserlöslichkeit eines Stoffes erlaubt eine erste Abschätzung darüber, wie rasch und vollständig sich ein Stoff im Abwasser verteilt und in der Wasserphase verbleibt.

3.2.2 Bedeutung des log P_{OW}-Wertes

Der log P_{OW}-Wert (auch log K_{OW}-Wert) ist der dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten P_{OW} (auch K_{OW}) zwischen Octanol und Wasser. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie in den zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Zweiphasensystem) n-Octanol und Wasser im Gleichgewichtszustand:

$$P_{OW} = \frac{C_{n\text{-Octanol}}}{C_{\text{Wasser}}}$$

(C_{n-Octanol} und C_{Wasser} jeweils in mol/l).

Da sich die P_{OW}-Werte verschiedener Stoffe sehr stark voneinander unterscheiden können, wird vereinfachend der dekadische Logarithmus log P_{OW} verwendet.

Der dimensionslose log P_{OW}-Wert gibt somit an, ob der untersuchte Stoff eher wasser- oder fettlöslich ist. Je höher der Wert, desto stärker ist die Neigung des Stoffes sich in Fett anzureichern und desto lipophiler ist der Stoff.

Der log P_{OW}-Wert erlaubt als chemisch-physikalischer Faktor eine erste Abschätzung der Sorptionsfähigkeit eines Stoffes. Weiterhin ist mit zunehmender Lipophilie auch eine Tendenz zu Anreicherung in tierischem Fettgewebe, eine Bioakkumulation gegeben.

Nach dem technischen Leitfaden der Europäischen Kommission zur Risikoabschätzung von Chemikalien [EUC03a] ist ab log P_{OW}-Werten größer 3 mit einem Bioakkumulationspotential in Fettgeweben zu rechnen.

Bei der Betrachtung des Zweiphasensystems n-Octanol/Wasser handelt es sich um ein Modell, wobei das n-Octanol die Fettfraktion im Organismus simuliert und die Möglichkeit der Stoffanreicherung im Fettgewebe belegt. Andere Möglichkeiten der Ablagerung, Akkumulation der Stoffe oder ihrer Metabolite in lebenden Organismen werden hierdurch nicht erfasst. Dies bedeutet, dass der log P_{OW}-Wert keine Aussage

über Veränderung der Stoffe durch Zellmembrandiffusion, Metabolitenbildung, Kinetik der Stoffaufnahme, –umsetzung und -abgabe, etc. erlaubt.

Der log P_{OW} -Wert erlaubt eine erste Abschätzung der Adsorptionsfähigkeit und des Akkumulationspotentials eines Stoffes.

3.2.3 Bedeutung des K_{OC} -Wertes

Der K_{OC} -Wert ist eine charakteristische, stoffbezogene Größe, die das Sorptionsverhalten von Stoffen in Böden oder Klärschlämmen beschreibt. Der K_{OC} -Wert wird durch den Verteilungskoeffizienten K des betrachteten Stoffes, d.h. durch das Verhältnis der Konzentrationen der Substanz in einer festen Phase (Boden oder Schlamm) und der Konzentration dieser Substanz in der umgebenden wässrigen Phase im Gleichgewichtszustand bestimmt. Die Verteilung zwischen Boden bzw. Schlamm und Wasser wird auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Sorptionsmittel bezogen, da dieser maßgeblich die Adsorptionsfähigkeit beeinflusst.

Adsorptionskoeffizient $K_{OC} = \frac{K}{\text{organischer Kohlenstoff [\%]}}$

mit $K = \frac{C_{\text{Boden oder Schlamm}}}{C_{\text{Wasser}}}$

C_{Boden} = Konzentration der Substanz im Boden / Schlamm im Gleichgewichtszustand in $\mu\text{g/g}$

C_{Wasser} = Konzentration der Substanz in der wässrigen Phase im Gleichgewichtszustand in $\mu\text{g/g}$ oder $\mu\text{g/ml}$

K ist eine reine Zahl, wenn die Konzentrationen in beiden Phasen in Gewicht/Gewicht ausgedrückt werden. Wird die Konzentration in der wässrigen Phase in Gewicht/Volumen ausgedrückt, sind die Einheiten ml/g . Entsprechend kann K_{OC} eine dimensionslose Zahl sein oder in ml/g organische Stoffe ausgedrückt werden [EURL67].

Der Adsorptionskoeffizient erlaubt Aussagen zum Mobilitätsverhalten und damit zur Haftung von Chemikalien an Partikeln oder Organismen in Wasser, Boden oder im Sediment [STK97]. Der Adsorptionskoeffizient K_{OC} ist somit ein nützlicher Indikator für die Fähigkeit eines chemischen Stoffes zur Bindung an organische Stoffe im Boden oder Klärschlamm und gestattet Vergleiche zwischen unterschiedlichen Chemikalien [EURL67].

3.2.4 Bedeutung des pK_A -Wertes

Der pK_A -Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der Säurekonstanten K_A . Die Säurekonstante K_A ist die Gleichgewichtskonstante der Säurereaktion eines Stoffes; sie beschreibt das Protolysengleichgewicht einer Säure in wässriger Lösung:

$$K_A = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

mit $C_{H_3O^+/A^-/HA}$ = Konzentrationen in mol/l, mit A^- als konjugierte Base zur Säure HA.

Die Säurekonstante K_A , auch Dissoziationskonstante genannt, gibt Aufschluss darüber, in welchem Maße eine Säure in Wasser protolysiert. Je kleiner der pK_A -Wert (und je größer K_A), desto stärker ist die Säure. Der pK_A -Wert ist ein Maß für die Säurestärke und macht eine Aussage über die Dissoziationsneigung bzw. Reaktivität des Stoffes in Wasser.

3.3 Ökotoxikologische Charakterisierung

Die ökotoxikologische Charakterisierung der untersuchten wasserrelevanten Substanzen ist zur Beurteilung möglicher Auswirkungen auf aquatische Organismen, zur Bestimmung bzw. Abschätzung möglicher Umweltrisiken und letztendlich als Vorbereitung zur Festlegung von Zielwerten und gesetzlichen Grenzwerten erforderlich. Die unter Punkt 4 der Steckbriefe aufgeführten Werte sind ausschließlich der Literatur entnommen.

3.3.1 Methodik zur Abschätzung des Umweltrisikos

Die Ökotoxikologie untersucht als fächerübergreifende Wissenschaft (Biologie, Ökologie, ökologische Chemie, Toxikologie) die Auswirkungen und die Verteilung von Stoffen auf die belebte Umwelt. Bei der Prüfung zur Bestimmung der Ökotoxizität werden verschiedene Organismen unterschiedlicher Trophiestufen betrachtet. Aus der Fülle der verschiedenen Arten hat sich hierbei die Verwendung einiger bestimmter Lebewesen als Testorganismen etabliert. Bei der Bestimmung der aquatischen Toxizität werden folgende gebräuchliche Testorganismen untersucht:

- Fische als Sekundärkonsumenten
- Daphnien als Primärkonsumenten
- Algen als Produzenten und
- Bakterien als Destruenten

Die Bestimmung der akuten Fisch- und Daphnientoxizität sowie der Algen- und Bakterientoxizität erfolgt nach standardisierten Verfahren wie den Prüfverfahren der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD, Guidelines for Testing of Chemicals), den Verfahren der Kommission der EU und gleichwertigen international anerkannten Tests.

Die schädliche Wirkung von Stoffen auf die verschiedenen Testorganismen wird nach Durchführung der Prüfverfahren in Form von verschiedenen Konzentrationswerten angegeben:

1. LC: gibt die letale Konzentration eines Stoffes im Umgebungsmedium an
2. LD: gibt die letale Konzentration des Stoffes im Körper an

Eine beigefügte Zahl gibt dabei den prozentualen Anteil der Versuchstiere an, die bei der angegebenen Konzentration bzw. Dosis sterben (LC_{50} , LD_{50}).

3. EC: Effektkonzentration, die Konzentration bei der alle nicht tödlichen Effekte/Unterschiede (z.B. Veränderungen des Stoffwechsels, der Fortpflanzung, des Wachstums, etc.) im Vergleich zur unbehandelten Kontrollprobe festgestellt werden.

Eine beigefügte Zahl gibt entweder den Anteil der veränderten Individuen oder die prozentuale Veränderung des gemessenen Parameters an (EC_{50}).

Zusätzlich zur Wirkkonzentration wird die Zeit angegeben, in der der Stoff auf den Organismus wirkt bzw. während der Testorganismus dem Stoff ausgesetzt ist, die Expositionszeit (z.B. 96h- EC_{50}).

Weiterhin wird zwischen akuten (Effekt nach einigen Stunden bis Tagen) und chronischen (Effekt erst nach Wochen bis Monaten) Wirkungen unterschieden. Grundsätzlich werden bei ökotoxikologischen Untersuchungen neben den Wirkkonzentrationen die Testorganismen mit angegeben.

4. NOEC: No Observed Effect Concentration, die Konzentration des Stoffes bei der keine Veränderung im Aussehen oder Verhalten der Testorganismen bei einer chronischen Studie im Vergleich zur Kontrolle erfolgt.

Zur Abschätzung des Umweltrisikos eines Stoffes wird basierend auf den ermittelten Effektkonzentrationen ein Wert ermittelt, bei dem keine Auswirkungen auf das (aquatische) Ökosystem zu erwarten sind. Zur Bestimmung dieses PNEC-Wertes (PNEC: Predicted No Effect Concentration) wird der jeweils niedrigste ermittelte Wert für eine ökotoxische Wirkung (NOEC, LC_{50} , EC_{50}) auf Testorganismen verschiedener trophischer Ebenen durch einen Sicherheitsfaktor dividiert [BLAC03].

Der Sicherheitsfaktor berücksichtigt die Faktoren, die bei der Ermittlung von Wirkungsdaten unter Laborbedingungen die Verhältnisse im Ökosystem nicht ausreichend abbilden [BLAC03]. Mit zunehmender Datenbasis und Komplexität der durchgeführten Tests verringert sich der Faktor. (Langzeittests haben generell eine größere Aussagekraft als Akuttests).

Der Sicherheitsfaktor berücksichtigt die Aspekte [BLAC03; EUC03a]:

1. Extrapolation von akuter zu chronischer Toxizität
2. inter-Spezies-Variationen auf Grund unterschiedlicher Sensitivität
3. intra-Spezies-Variabilität
4. Extrapolation von Labordaten auf das Freiland

Die in dem Technical Guidance Document der EU [EUC03a] vorgeschlagenen Sicherheitsfaktoren sind in der folgenden Tabelle 3-1 zusammengestellt:

Tabelle 3-1: Sicherheitsfaktoren zur Ermittlung der PNEC nach TGD [EUC03a]

Verfügbare Daten	Sicherheitsfaktor
Je eine Kurzzeit-Studie LC ₅₀ an Fisch, Daphnie und Alge als Vertreter verschiedener trophischer Ebenen	1000
Eine chronische Studie (NOEC) (Fisch oder Daphnie)	100
Zwei chronische Studien an Arten unterschiedlicher trophischer Ebenen (Fisch und/oder Daphnie und/oder Alge)	50
Chronische Studien (NOEC) an mindestens drei Arten unterschiedlicher trophischer Ebenen (Fisch, Daphnie, Alge)	10

3.3.2 Bedeutung des PNEC-Wertes

Der PNEC-Wert wird, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, über eine Effektabschätzung ermittelt. Er stellt nach heutigem Kenntnisstand den Wert dar, unterhalb dessen keine Schadefekte auf das aquatische Ökosystem zu erwarten sind [BLAC03]. Bei der Diskussion um mögliche Ziel- oder Grenzwerte und auch bei der darauf abgestimm-

ten Entwicklung möglicher Eliminationsverfahren sind die PNEC-Werte von zentraler bzw. maßgebender Bedeutung. Nicht berücksichtigt bleiben jedoch Kombinationswirkungen und ggf. spezielle Wirkungen bei anderen Testorganismen.

Eine detailliertere Bewertung der derzeitigen ökotoxikologischen Datenlagen erfolgt im Kapitel 6 Relevanzbetrachtung der Ablaufkonzentrationen.

In den Steckbriefen sind die PNEC-Werte sowie die durchgeführten Ökotoxizitätsuntersuchungen unter Punkt 4 aufgeführt. Es sind hierbei als Maßgabe die Tests mit den jeweils niedrigsten Wirkkonzentrationen genannt.

3.3.3 Bedeutung gesetzlicher Grenzwerte

In der Gewässerqualitätsverordnung [GQV01], als Umsetzung der EG-Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EWG [EURL76], wurden erstmals stoffspezifische Qualitätsziele für die Gewässer verbindlich festgelegt (s. auch Kapitel 1.2). Weiterhin werden mit der EG-Wasserrahmenrichtlinie [EURL00] weitere rechtlich verbindliche Qualitätsziele eingeführt (Anhang X: Liste prioritärer Stoffe). Besonders hervorzuheben ist hierbei Artikel 16 der WRRL, nach dem die Kommission einen Vorschlag zu Umweltqualitätsnormen und Emissionsbegrenzungen für die prioritären Stoffe erarbeiten wird. Hierzu liegt bereits ein Entwurf einer Tochterrichtlinie der WRRL der EU-Kommission zur internen Konsultation vor [IRM05]. Weiterhin muss die Liste der prioritären Stoffe alle 4 Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie überprüft werden.

Dafür und letztendlich zur Erreichung der Ziele einer „guten“ Gewässerqualität in Deutschland sowie insbesondere zur Verringerung der Einleitung gefährlicher Stoffe in die Gewässer sind die Formulierung und Festlegung von Begrenzungen unvermeidbar. Dies kann sowohl eine Einschränkung der verschiedenen Stoffe an der Quelle oder bei der Eintragung in die Gewässer bedeuten.

Somit können auch weitergehende Maßnahmen innerhalb des Reinigungsprozesses einer kommunalen Kläranlage erforderlich werden. Hierfür ist es notwendig, Kenntnisse über die Eliminationsleistung von Kläranlagen und den eventuellen Verbleib der gefährlichen Stoffe während der Reinigung zu gewinnen.

Bereits vorliegende Ziel- oder Grenzwerte der in diesem Forschungsvorhaben betrachteten Stoffe sind in den einzelnen Steckbriefen unter Punkt 4 mit aufgeführt.

4 Ergebnisse der Untersuchungen

4.1 Bilanzierung der Klärwerke Düsseldorf und Köln

4.1.0 Allgemeines zur Bilanzierung

4.1.0.1 KW Düsseldorf Süd

Die zu berücksichtigenden Stoffströme und Eliminationspfade zur Bilanzierung des KW Düsseldorf-Süd sind in der folgenden Abbildung 4-1 dargestellt:

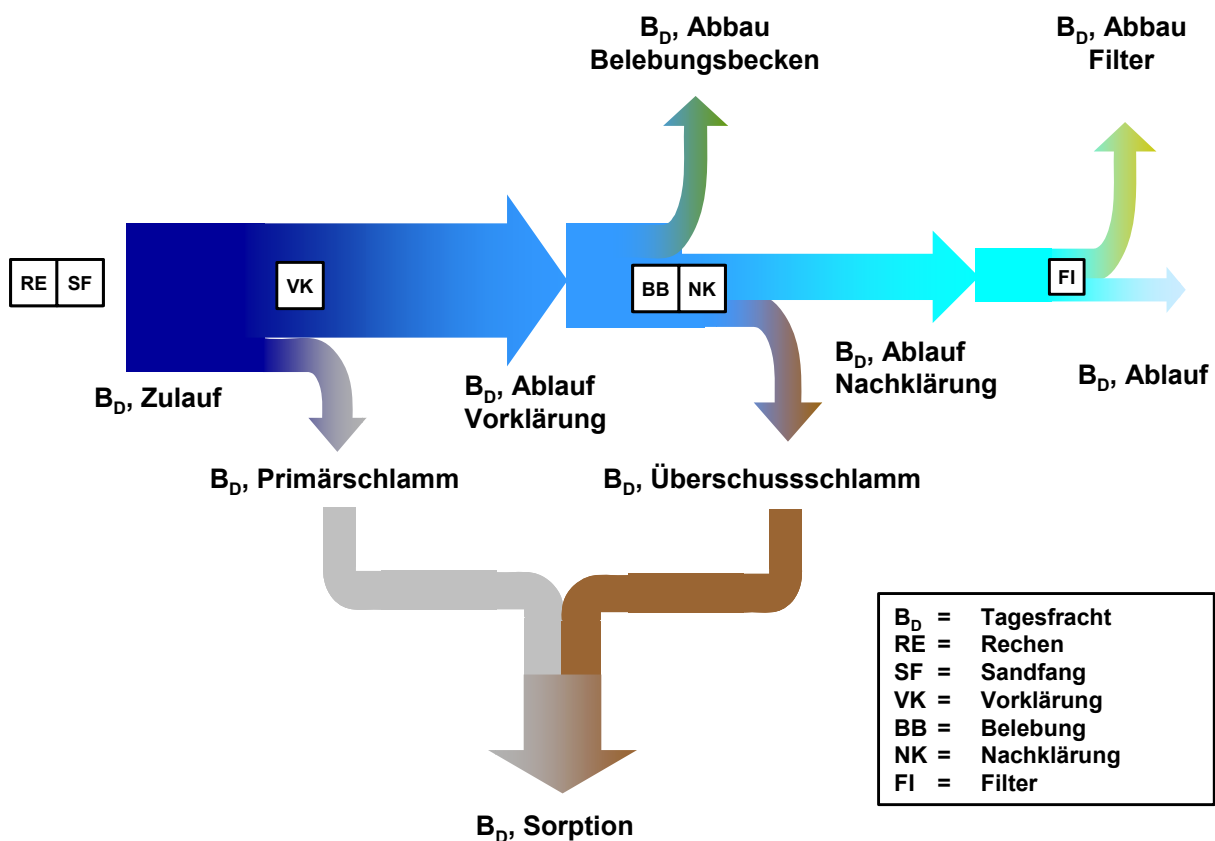


Abbildung 4-1: Stoffströme des KW Düsseldorf-Süd

Anhand der Messstellen Zulauf und Ablauf ergibt sich nach der folgenden Gleichung die Gesamtelimination in der Kläranlage.

$$B_{D, \text{Gesamtelimination}} = B_{D, \text{Zulauf}} - B_{D, \text{Ablauf Filter}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Gesamtelimination lässt sich anhand der weiteren Messstellen spezifizieren. Die entscheidenden Eliminationswege sind dabei die Elimination über die Sorption an den

Belebtschlamm bzw. Sedimentation in der Vorklärung und der biologische Abbau in den Belebungsbecken. Demnach gilt:

$$B_{D, \text{Gesamtelimination}} = B_{D, \text{Sorption}} + B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} + B_{D, \text{Elimination, Filter}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Die Elimination über Sorption ergibt sich aus den Schlammfrachten, die dem System entnommen werden. Für das KW Düsseldorf-Süd gilt:

$$B_{D, \text{Sorption}} = B_{D, \text{Primärschlamm}} + B_{D, \text{Überschussschlamm}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Die Genauigkeit der Bilanzierung lässt sich für das KW Düsseldorf-Süd anhand der Bilanz über die Vorklärung überprüfen. Unter der Annahme, dass in der Vorklärung lediglich Sorptions- und Sedimentationsprozesse auftreten, gilt die folgende Gleichung:

$$B_{D, \text{Zulauf}} = B_{D, \text{Ablauf Vorklärung}} + B_{D, \text{Primärschlamm}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Demnach wird für Stoffe, die nicht sorbieren oder partikuläre sedimentierbare Bestandteile enthalten, keine Elimination in der Vorklärung angenommen.

Der biologische Abbau im Belebungsbecken lässt sich unter Vernachlässigung der geringen Strippeffekte (siehe Kapitel 4.1.0.4) anhand der folgenden Formel bilanzieren:

$$B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} = B_{D, \text{Ablauf Vorklärung}} - B_{D, \text{Ablauf Nachklärung}} - B_{D, \text{Überschussschlamm}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Gleichzeitig muss für eine geschlossene Bilanzierung nach Gl. 4-2 gelten:

$$B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} = B_{D, \text{Gesamtelimination}} - B_{D, \text{Sorption}} - B_{D, \text{Elimination Filter}} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Dabei erfolgt die Bilanzierung des Filters nach der Formel:

$$B_{D, \text{Elimination, Filter}} = B_{D, \text{Ablauf Nachklärung}} - B_{D, \text{Ablauf Filter}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

4.1.0.2 GWK Köln-Stammheim

Für das GWK Köln Stammheim sind die folgenden Stoffströme gemäß Abbildung 4-2 zu berücksichtigen:

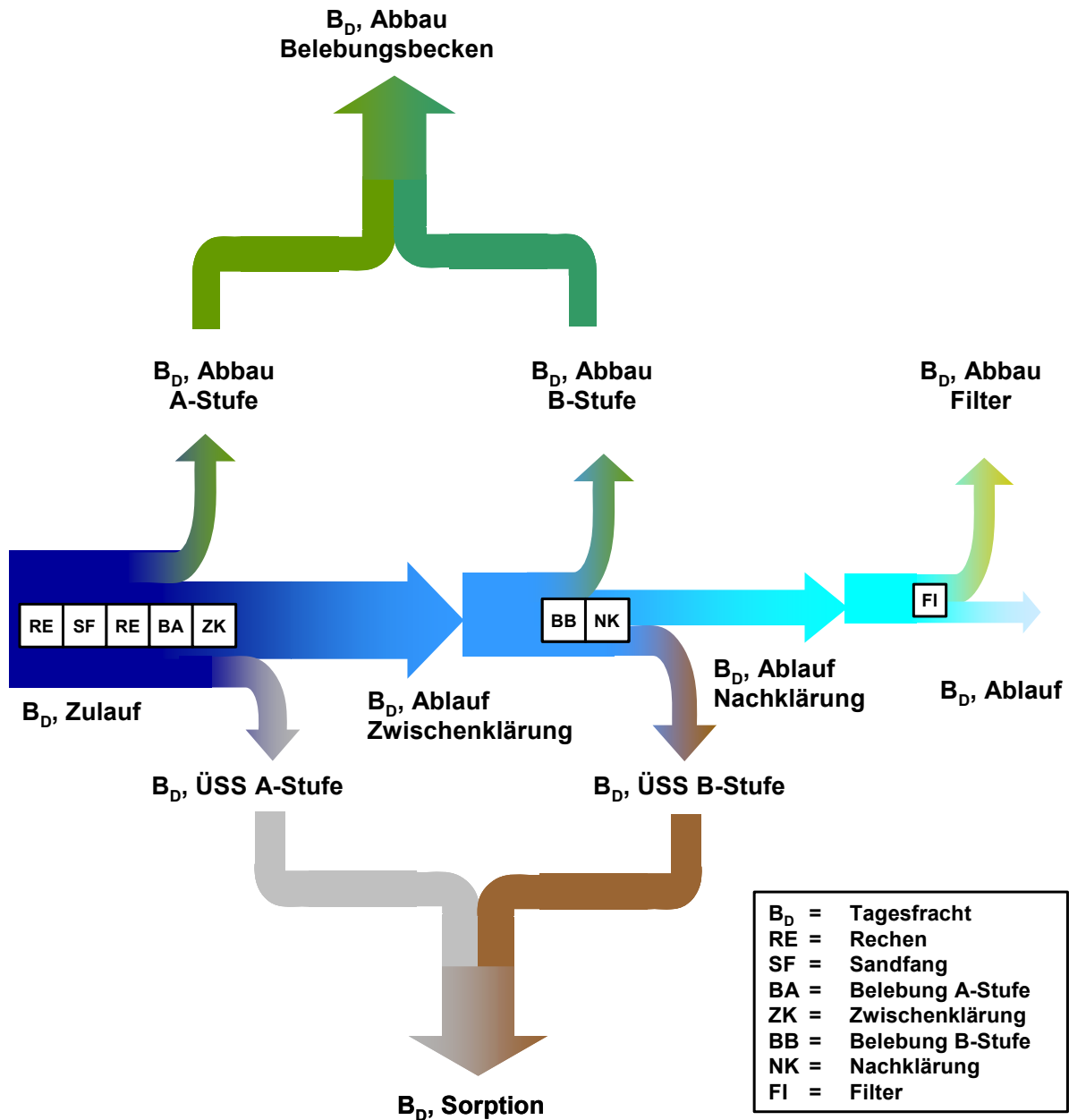


Abbildung 4-2: Stoffströme des GWK Köln-Stammheim

Die Gesamtelimination berechnet sich wie auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd nach folgender Formel:

$$B_{D, \text{Gesamtelimination}} = B_{D, \text{Zulauf}} - B_{D, \text{Ablauf Filter}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Elimination der Spurenstoffe erfolgt durch Sorption an den Belebtschlamm und durch biologischen Abbau. Für das GKW Köln-Stammheim können in der A-Stufe und B-Stufe jeweils beide Prozesse ablaufen.

Es gilt:

$$B_{D, \text{Gesamtelimination}} = B_{D, \text{Sorption}} + B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} + B_{D, \text{Elimination, Filter}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$B_{D, \text{Sorption}} = B_{D, \text{Überschussschlamm A-Stufe}} + B_{D, \text{Überschussschlamm B-Stufe}} \quad \text{Gl. 4-8}$$

$$B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} = B_{D, \text{Abbau A-Stufe}} + B_{D, \text{Abbau B-Stufe}} \quad \text{Gl. 4-9}$$

Dabei ergibt sich der jeweilige biologische Abbau in den beiden Belebungsstufen wie folgt:

$$B_{D, \text{Abbau A-Stufe}} = B_{D, \text{Zulauf}} - B_{D, \text{Ablauf Zwischenklärung}} - B_{D, \text{Überschussschlamm A-Stufe}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

$$B_{D, \text{Abbau B-Stufe}} = B_{D, \text{Ablauf Zwischenklärung}} - B_{D, \text{Ablauf Nachklärung}} - B_{D, \text{Überschussschlamm B-Stufe}} \quad \text{Gl. 4-11}$$

Auch hier muss für eine geschlossenen Bilanzierung gleichzeitig gelten:

$$B_{D, \text{Abbau Belebungsbecken}} = B_{D, \text{Gesamtelimination}} - B_{D, \text{Sorption}} - B_{D, \text{Elimination Filter}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Dabei erfolgt die Bilanzierung des Filters wieder nach der Formel:

$$B_{D, \text{Elimination, Filter}} = B_{D, \text{Ablauf Nachklärung}} - B_{D, \text{Ablauf Filter}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

4.1.0.3 Allgemeine Bemerkungen

Die Bilanzen für die organischen Spurenstoffe lassen sich nicht immer vollständig schließen. So treten insbesondere für die Bilanzierung der Vorklä rung des KW Düsseldorf-Süd nach Gl. 4-4 des öfteren Differenzen auf, die aufgrund von Messungenauigkeiten infolge der besonders anspruchsvollen Analytik im Abwasserbereich im unteren µg/l Bereich nicht ausgeschlossen werden können. Die Folge ist dabei, dass sich der Abbau im Belebungsbecken, aus Gl. 4-5 und Gl. 4-6 unterschiedlich ergibt. In diesen Fällen wurde bei kleineren Abweichungen der Abbau im Belebungsbecken anhand Gl. 4-6 ermittelt, da als Bezugsgröße für die Bilanzierung die ermittelte Zulauffracht angenommen wurde. Größere Diskrepanzen wurden in den Bilanzierungen dargestellt und erläutert.

Auch für das GKW Köln Stammheim kann nicht jede Bilanz vollständig geschlossen werden. Insbesondere ergaben sich nach Gl. 4-11 und Gl. 4-12 zum Teil negative Werte, die vermutlich auf Ungenauigkeiten insbesondere bei der Schlammanalytik zurückzuführen sind. Solch rechnerisch negativer biologischer Abbau wurde bei der Bilanzierung zu „Null“ gesetzt, also als nicht vorhandener Abbau angesehen.

Zur Vergleichbarkeit des Eliminationsverhaltens der verschiedenen Stoffe wurden die ermittelten Frachten als Prozentanteile bezogen auf die Zulauffracht angegeben. Zur Berücksichtigung der nicht zu vermeidenden Ungenauigkeiten wurden die Angaben dabei auf 5 % gerundet. Eine genauere Angabe ist auf Grund der vorliegenden Messbedingungen nicht gerechtfertigt.

Bei der Auswertung der vorliegenden Messergebnisse wurden zunächst die Daten eines jeden Messblocks separat ausgewertet. Später konnte dann auch ein Vergleich zwischen den einzelnen Messblöcken erfolgen. Bereits bei der Auswertung der ersten Messergebnisse zeigten sich zum Teil Unklarheiten bei der Bilanzierung, die auf analytische Probleme zurückzuführen waren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für fast alle der in diesem Vorhaben untersuchten Stoffe keine standardisierten Verfahren zur Analyse existieren. Zusätzlich wird die Bestimmung der Spurenstoffe durch die komplexe Abwasser- und Schlammatrix erheblich erschwert. Im Verlauf des Forschungsvorhabens konnte dann insbesondere die Schlammanalytik abgesichert oder verbessert werden. Aus den oben genannten Gründen wurden zur Bilanzierung der jeweiligen Parameter nicht immer alle Messblöcke gemeinsam ausgewertet. Stattdessen wurden die jeweiligen Messblöcke in ihrer Aussagekraft bewertet, so dass vereinzelte Blöcke mit entsprechend geringer Aussagekraft nicht in die Bilanzierung eingeflossen sind. Die Bilanzen stellen somit unter Berücksichtigung aller verfügbaren Messergebnisse das wahrscheinlichste Verhalten der einzelnen Stoffe dar. Auf besondere Auffälligkeiten innerhalb der einzelnen Messblöcke wird jeweils im Detail hingewiesen.

Für die konkrete Bilanzierung wurden ausschließlich Trockenwettertage herangezogen, da nur für den Trockenwetterfall von gut nachweisbaren und einheitlichen Konzentrationsverhältnissen im Zulauf der Kläranlagen auszugehen war. Die genaue Anzahl der jeweils für die Bilanzen berücksichtigten Proben kann dem Kapitel 2.3 „Messprogramm“ entnommen werden.

Die Verfahrenstechniken der für die Untersuchungen ausgewählten Klärwerke Düsseldorf-Süd und GWK Köln-Stammheim sind detailliert in Kapitel 2.2 beschrieben. In den Kapiteln 2.3 bis 2.5 sind das Vorgehen und die Bedingungen von Probenahme (Beschreibung der Messblöcke, Probenahmestellen, etc.) und Analytik erläutert.

4.1.0.4 ‚Stripping‘ durch Belüftung

Neben den biologischen Abbauprozessen und der Sorption an Primär- und Sekundärschlämmen, kann theoretisch auch durch Ausstrippen in der Belebungsstufe die Konzentration der Spurenstoffe im Abwasser reduziert werden. Die Spurenstoffe werden dabei physikalisch durch Lufteintrag aus der wässrigen Phase in die Gasphase überführt.

Das Bestreben eines Stoffes aus der flüssigen Phase in die Gasphase z.B durch Belüftung ausgetragen zu werden, wird über das Henry-Gesetz (s. auch Kapitel 7.1.6.1, Gl. 7-7) beschrieben. Dieses besagt, dass bei gegebener Temperatur die Konzentration eines gelösten (in der Regel flüchtigen) Stoffes proportional zu seinem Partialdruck über der Flüssigkeit ist; es beschreibt somit das Löslichkeitsverhalten von Stoffen im Wasser in Abhängigkeit von bestimmten Druckverhältnissen. Der stoffspezifische Proportionalitätsfaktor ist der sogenannte Henry-Koeffizient.

Die Menge der ausgestrippten Komponente, d.h. der jeweilige Strippeffekt ist abhängig von Art und Menge der Belüftung [POS04].

Im Abschlussbericht zum EU Forschungsvorhaben Poseidon [POS04] wurde der rechnerische Strippteil für verschiedene Substanzen erläutert und wird hier zusammenfassend dargestellt. Er ergibt sich in Abhängigkeit des dimensionslosen Henry-Koeffizienten und der eingetragenen Luftmenge nach der Gleichung

$$\eta_{stripping} = \frac{H_i \cdot Q_{Luft}}{1 + H_i \cdot Q_{Luft}} \quad \text{Gl. 4-13}$$

Für einen volldurchmischten Reaktor sind dabei:

$\eta_{stripping}$ = Relativer ausgestrippter Anteil [-]

H_i = Henry-Koeffizient [-]

Q_{Luft} = Eingelegene Luftmenge [$\text{m}^3_{Luft}/\text{m}^3_{Abwasser}$]

Bei Annahme eines Lufteintrags von 5 - 10 $\text{m}^3_{Luft}/\text{m}^3_{Abwasser}$ für konventionelle Belebungsanlagen und einem erhöhten Lufteintrag bei Membranbioreaktoren von 25 $\text{m}^3_{Luft}/\text{m}^3_{Abwasser}$ ergibt sich damit das Diagramm in Abbildung 4-3:

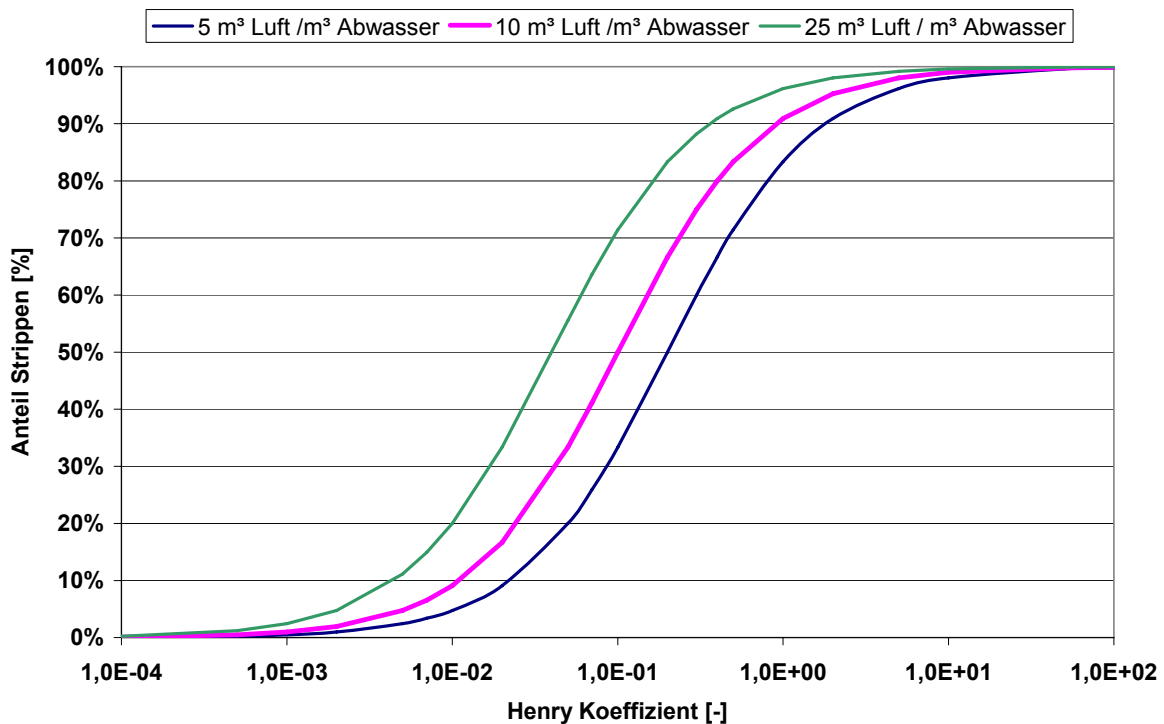


Abbildung 4-3: Ausgestrippter Anteil für einige Substanzen/-gruppen in Abhängigkeit des Henry Koeffizienten und der eingebrachten Luftmenge pro m³ Abwasser; in Anlehnung an [POS04]

Um eine mögliche Reduzierung der Konzentrationen der betrachteten Stoffe durch ein Ausstrippen in der Belebungsstufe beurteilen zu können, wurden für einige Vertreter der verschiedenen Stoffgruppen die dimensionslosen Henry-Koeffizienten (bezogen auf 15° C) auf Basis der in der Literatur verfügbaren Angaben ermittelt. In der folgenden Tabelle 4-1 sind die Henry-Koeffizienten dem jeweils berechneten Strippanteil (s. Gl. 4-13) gegenübergestellt.

Tabelle 4-1: Henry-Koeffizienten für einige ausgewählte organische Spurenstoffe

	Henry Koeffizient bei 15° Celsius	Literatur	Strippanteil bei 25 m³ _{Luft} / m³ _{Abwasser}
Organophosphate			
TBEP	5,08E-10	[ADR03]	< 0,1 %
TPP	5,08E-04	[EPA05]	1,3 %
TBP	6,35E-06	[OECD01]	< 0,1 %
TCEP	1,39E-04	[ADR03]	0,3 %
TDCP	1,10E-07	[EPA05]	< 0,1 %
Phthalate			
DEHP	4,65E-03	[EPA06]	10,4 %
BBzP	2,42E-07	[BKH00]	< 0,1 %

	Henry Koeffizient bei 15° Celsius	Literatur	Strippanteil bei 25 m ³ _{Luft} / m ³ _{Abwasser}
	5,43E-05		0,1 %
DBP	1,13E-04 2,80E-07	[BKH00]	0,3 % < 0,1 %
Pharmaka	<1E-05	[POS05]	< 0,1%
Moschusduftstoffe			
HHCB	4,48E-03	[HER04]	10,1 %
AHTN	5,88E-03	[HER04b]	12,8 %
Sonstige			
Bisphenol A	4,18E-09 4,18E-10	[BKH00]	< 0,1 % < 0,1 %
4-Tert Octylphenol	4,43E-03	[EUC02b]	10,0%
Tributylzinnoxid	8,35E-06	[BKH00]	< 0,1 %

Die Berechnung in Tabelle 4-1 berücksichtigt eine Lufteintragungsmenge von 25 m³_{Luft} pro m³_{Abwasser}, was in etwa einer Luftbeaufschlagung von Membranbelebungsanlagen entspricht, und somit bereits deutlich über dem üblichen Lufteintrag von konventionellen Belebungsanlagen liegt. Die höchsten Strippanteile ergeben sich für den Moschusduftstoff AHTN mit 12,8 % sowie für HHCB, 4-Tert-Octylphenol und DEHP mit Werten um die 10 %. Bei Ansatz kleinerer Lufteintragungsmengen (5 bzw. 10 m³_{Luft}/m³_{Abwasser}, entsprechend konventionellen Belebungsanlagen) ergibt sich zur Erzielung eines Strippanteiles von mindestens 9 % rein rechnerisch ein erforderlicher Henry-Koeffizient von $H_i = 2,00E-02$ bzw. von $H_i = 1,00E-02$. Diese niedrigen Henry-Koeffizienten finden sich aber bei keinem der betrachteten Stoffe.

Für die o.g. organischen Spurenstoffe mit den höchsten Strippanteilen und somit den höchsten Henry-Koeffizienten liegen bei Ansatz von Lufteintragungsmengen von 5 bis 10 m³ Luft/m³ Abwasser die rechnerischen Strippanteile im Größenbereich von 2 bis 5 %. Für alle anderen Stoffe ergeben sich bei konventioneller Lufteintragung Werte von kleiner 0,5 %.

Zusammenfassen ist somit der Anteil der Elimination der betrachteten Spurenstoffe durch ein Ausstrippen in konventionellen Kläranlagen vernachlässigbar. Die geringen Strippanteile der einzelnen Komponenten sind bei den vorliegenden Bilanzierungen der Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim im biologischen Abbau der Stoffe enthalten.

4.1.1 Bilanzierung der Personal Care Produkte (PCP)

Bei den betrachteten Stoffen handelt es sich um die synthetischen Moschusverbindungen HHCB (Galaxolid), AHTN (Tonalid), Moschus-Xylol und Moschus Keton sowie um das Desinfektionsmittel Triclosan.

4.1.1.1 Polyzyklische Moschusverbindungen

4.1.1.1.1 Darstellung der Ergebnisse

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Bilanzierungen der Frachten für HHCB und für AHTN über die verschiedenen Verfahrensschritte der beiden Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln dargestellt.

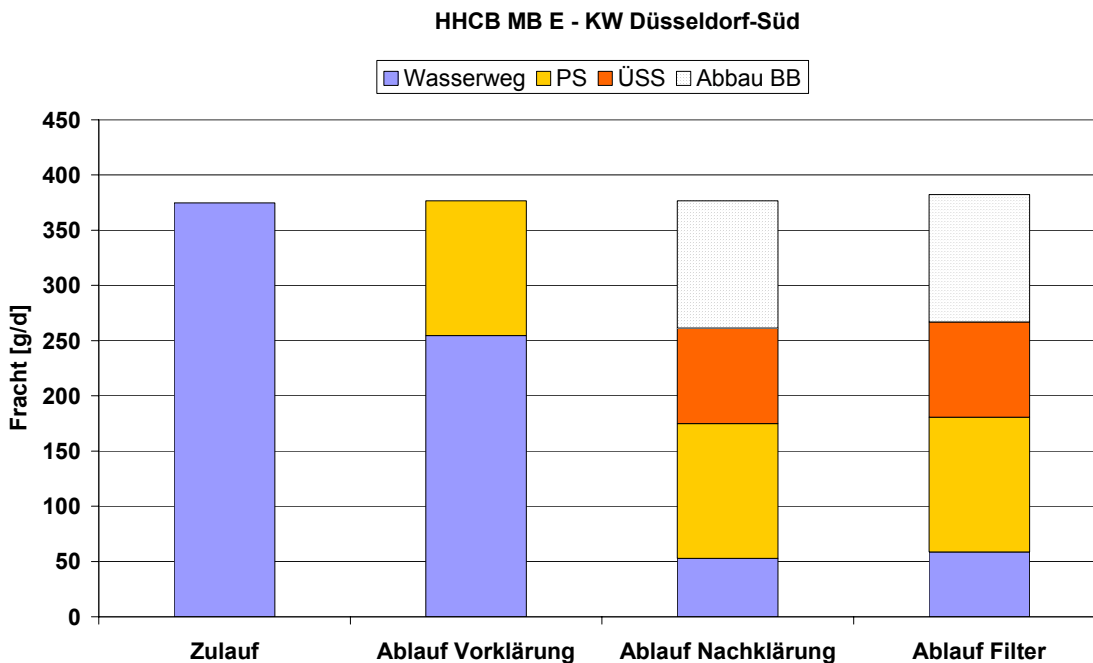


Abbildung 4-4: Bilanzierung HHCB – Messblock E, KW Düsseldorf

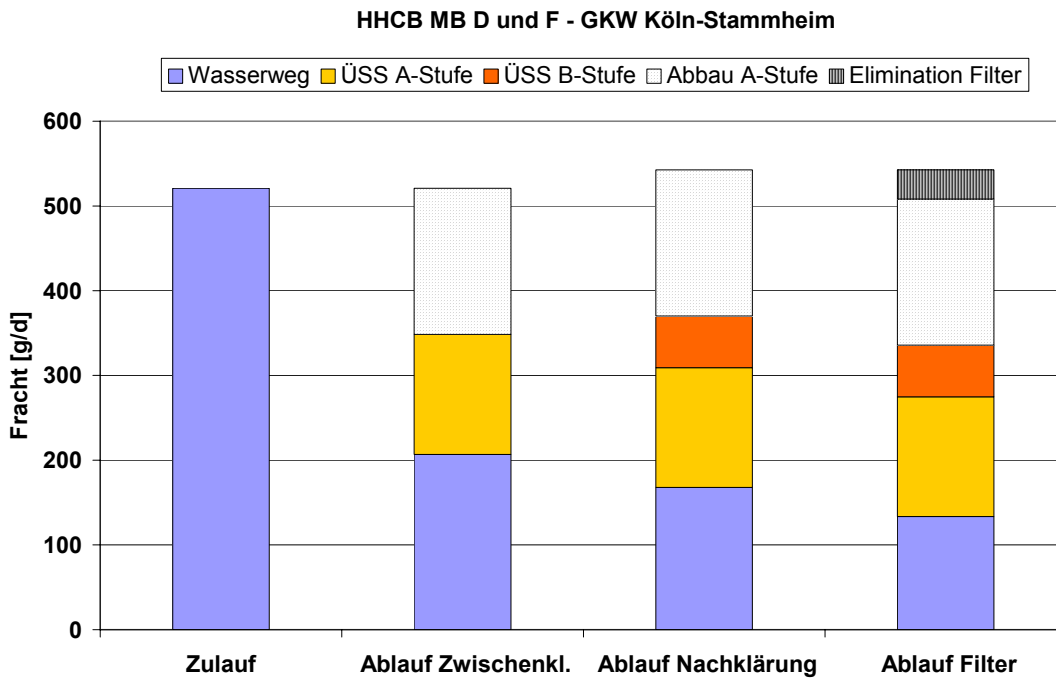


Abbildung 4-5: Bilanzierung HHCB – Messblöcke D und F, GWK Köln

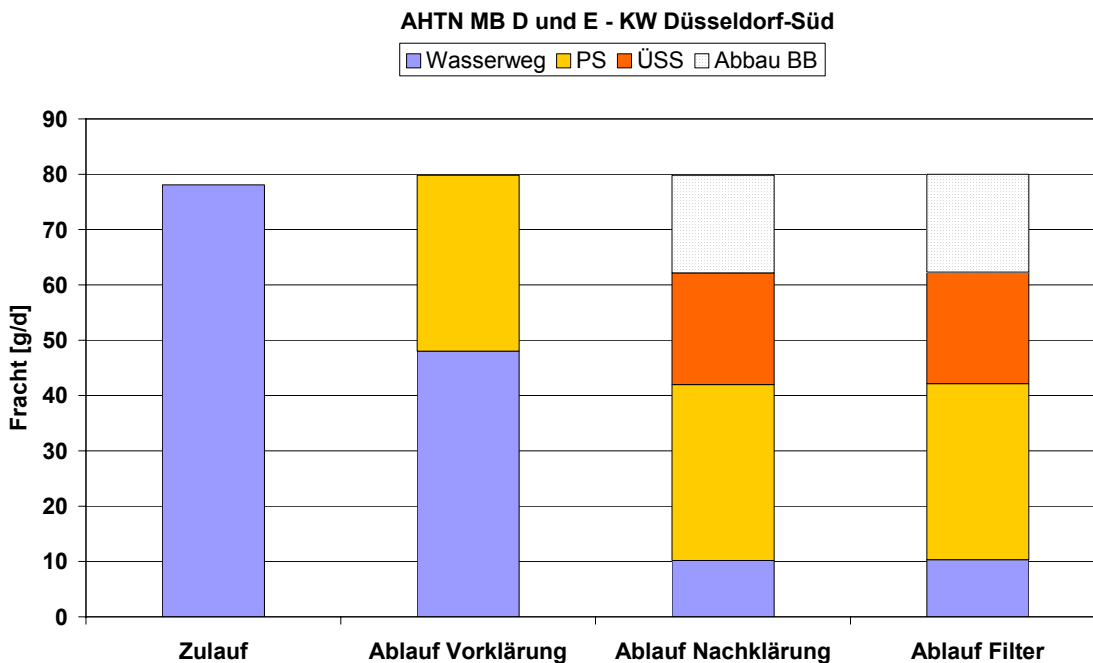


Abbildung 4-6: Bilanzierung AHTN – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf

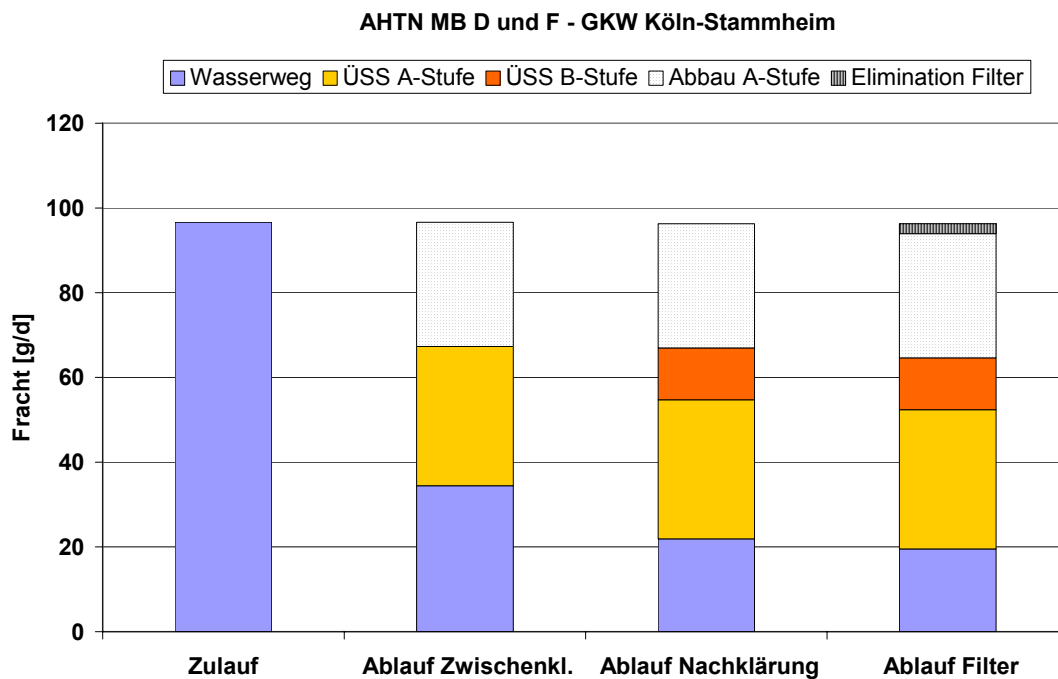


Abbildung 4-7: Bilanzierung AHTN – Messblöcke D und F, GWK Köln

Das jeweilige Eliminationsverhalten innerhalb der Kläranlagen zeigt die Tabelle 4-2. Die Konzentrationen für HHCb und AHTN im Wasser- und Schlammweg sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Eliminationsverhalten HHCb und AHTN, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
HHCb				
MB E, Düsseldorf	85	55	30	< 5
MB D+F, Köln	75	40	30	5
AHTN				
MB D+E, Düsseldorf	90	70	20	< 5
MB D+F, Köln	80	50	30	< 5

Tabelle 4-3: Konzentrationsbetrachtung HHCB und AHTN, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
HHCB				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	4,4	0,69	7.500	6.100
90 % Perzentil	6,4	0,74	10.000	8.300
10 % Perzentil	2,3	0,38	6.700	5.500
Messblock D und F, Köln				
Median	2,5	0,73	3.400	3.700
90 % Perzentil	3,0	0,88	4.300	4.900
10 % Perzentil	1,4	0,64	2.300	2.500
AHTN				
Messblock D und E, Düsseldorf				
Median	0,91	0,12	1.900	1.400
90 % Perzentil	1,2	0,13	2.600	1.900
10 % Perzentil	0,52	0,089	1.000	1.200
Messblock D und F, Köln				
Median	0,46	0,11	770	740
90 % Perzentil	0,61	0,12	1.000	880
10 % Perzentil	0,25	0,086	570	530

Insgesamt zeigen die Ergebnisse aus beiden Kläranlagen für HHCB und AHTN eine hohe Gesamtelimination von 75 bis 90 % aus dem Abwasser.

Im Zulauf zeigen die Düsseldorfer Messwerte insbesondere für HHCB größere Schwankungen und insgesamt leicht höhere Konzentrationen als in Köln. Im Ablauf werden beide Stoffe im Median jeweils mit ähnlich hohen Ablaufkonzentrationen detektiert.

Die Elimination erfolgt sowohl über Sorption an die Schlämme als auch durch einen biologischen Abbau in den Belebungsstufen. Der biologische Abbau von HHCB beträgt bei beiden Kläranlagen 30 %, für AHTN wurden hierfür Werte von 20 und 30 % ermittelt. Dagegen wurde für beide Substanzen sowohl in Köln als auch in Düsseldorf ein jeweils höherer Anteil der Entnahme über Primär- und Überschussschlamm festgestellt (40-70 %).

Eine Elimination der Substanzen über die Filterstufen konnte lediglich für das GWK Köln-Stammheim festgestellt werden, liegt jedoch bei maximal 5 % (HHCB) bezogen auf die Zulaufcharge.

Bei Betrachtung der Ergebnisse beider Substanzen fällt auf, dass der biologische Abbau in Köln bereits in der A-Stufe vollständig erfolgt, trotz des geringen Schlammalters von unter fünf Tagen. In der B-Stufe tritt lediglich eine geringe weitere Elimination durch Sorption an den Belebtschlamm auf. Im Klärwerk Düsseldorf-Süd wird in der Vorklärung zunächst der bereits partikulär gebundene Anteil der Substanzen über Sedimentation entfernt. In der Belebungsstufe tritt dann neben biologischem Abbau eine weitere Sorption an den Belebtschlamm auf. Auf Grund der unterschiedlichen Anlagenkonfiguration ergibt sich somit trotz einer ähnlichen Gesamtelimination für die polyzyklischen Moschusduftstoffe ein höherer Anteil an Sorption im KW Düsseldorf-Süd.

4.1.1.1.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Für HHCB und AHTN wird in [POS04] bei Untersuchungen mit unterschiedlichen Messreihen einerseits von Eliminationen durch biologischen Abbau von 70 bis 90 % und andererseits von Eliminationen durch Sorption von 40 bis 65 % bei gleichzeitig nicht nennenswertem biologischem Abbau berichtet. Dies zeigt, dass beide Anteile an der Gesamtelimination der betrachteten Stoffe von Bedeutung sind, wenn die Ergebnisse auch im Detail nicht mit den hier erzielten verglichen werden können.

Für HHCB wurde im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens eine Gesamtelimination von 72 % ermittelt [MUN04a], die mit den vorliegenden 75 bis 85 % noch überschritten werden. Dabei lagen die Zulaufkonzentrationen im Klärwerk Düsseldorf mit 2,8 µg/l im Median ca. 50 % unter den heutigen. Für das GWK Köln-Stammheim liegen Zu- und Ablaufkonzentrationen etwas unter den im Teil 1 ermittelten.

Für AHTN lag die im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens ermittelte Gesamtelimination bei 78 % [MUN04a], auch diese wird leicht überschritten. Auch hier liegen die aktuellen Zulaufkonzentrationen des KW Düsseldorf-Süd über den damaligen (ca. 45 %). Für das GWK Köln-Stammheim sind, wie für HHCB, Zu- und Ablaufkonzentrationen leicht gesunken.

4.1.1.1.3 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Elimination von HHCB und AHTN hauptsächlich über die Sorption und über einen Abbau im Belebungsbecken erfolgt. Die Elimination über den Filter ist bezogen auf die Zulaufcharge vernachlässigbar.

Beide Stoffe verfügen über einen verhältnismäßig hohen $\log P_{OW}$ -Wert (ca. 5,9 für HHCB und 5,7-6,4 für AHTN) bzw. K_{OC} -Wert (ca. 41.000 für HHCB und 69.400 für

AHTN (s. Kapitel 3.2.2, 3.2.3 und 11, Anhang 1)); was auch als ein Grund für die hohe Sorptionsneigung der Stoffe zu sehen ist. Hervorzuheben ist außerdem der erhebliche biologische Abbau beider Substanzen in der A-Stufe (Schlammalter < 5 Tage) des GW Köln-Stammheim. Beim Vergleich der Ergebnisse aus den Kläranlagen in Düsseldorf und Köln fällt auf, dass sich für das GW Köln-Stammheim eher ein Gleichgewicht zwischen Sorption und biologischem Abbau einstellt, in KW Düsseldorf-Süd dagegen eine deutliche Verlagerung zur Sorption erfolgt. Dies ist, mit hoher Wahrscheinlichkeit, auf die fehlenden biologischen Prozesse in der Vorklä rung des KW Düsseldorf-Süd bzw. den weitgehenden Abbau in der A-Stufe des GW Köln-Stammheim zurückzuführen.

Die ermittelten Ablaufkonzentrationen liegen unterhalb der derzeit diskutierten PNEC-Werte von 6,8 µg/l für HHCB und 3,5 µg/l für AHTN (s. Kapitel 11, Anhang 1). Bei der vorliegenden Untersuchung beträgt der Median für HHCB im Ablauf für Düsseldorf 0,69 µg/l und für Köln 0,73 µg/l. Alle gemessenen Werte im Ablauf der beiden Kläranlagen lagen unter einem Wert von 0,89 µg/l. Der Median für AHTN liegt im Ablauf in Düsseldorf bei 0,12 µg/l, in Köln bei 0,11 µg/l. Kein Ablaufwert der beiden Anlagen lag über 0,14 µg/l.

Auch wenn die derzeitigen PNEC-Werte im Ablauf der Kläranlagen unterschritten sind, steht eine endgültige ökotoxikologische Risikobewertung noch aus.

4.1.1.2 Nitroaromatische Moschusverbindungen

4.1.1.2.1 Darstellung der Ergebnisse

Es wurden die Nitromoschusverbindungen Moschus-Keton und Moschus-Xylol untersucht. In Düsseldorf konnte die Verbindung Moschus-Xylol für den Messblock D bereits im Zulauf (im Median) nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l nachgewiesen werden. Die gemessenen Zulaufwerte für die Messblöcke E und F lagen nur geringfügig oberhalb der Bestimmungsgrenze. In Köln lagen die Messergebnisse z.T. unter der Bestimmungsgrenze, z.T. nur geringfügig darüber (zum Zeitpunkt der Kölner Messungen lag die Bestimmungsgrenze bei 0,01 µg/l). Im Ablauf beider Kläranlagen konnten keine Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt werden. Aus diesen Gründen ist eine aussagefähige Bilanzierung für Moschus-Xylol nicht möglich.

In Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 sind die Bilanzierungen der Frachten für die Nitromoschusverbindung Moschus-Keton über die verschiedenen Verfahrensschritte der beiden Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim dargestellt.

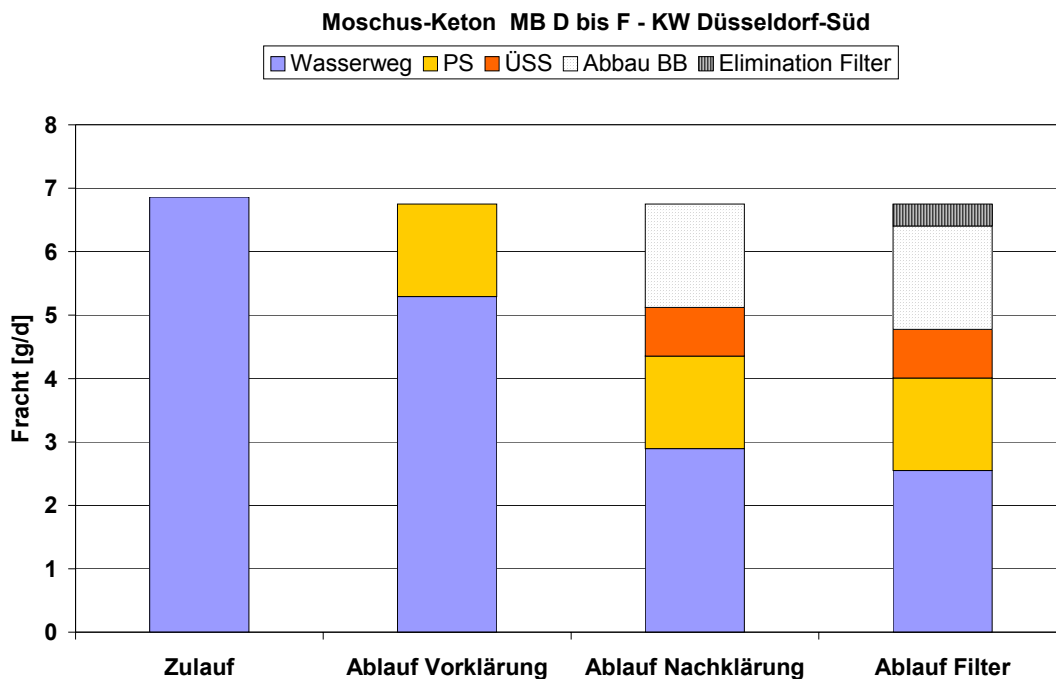


Abbildung 4-8: Bilanzierung Moschus-Keton – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf

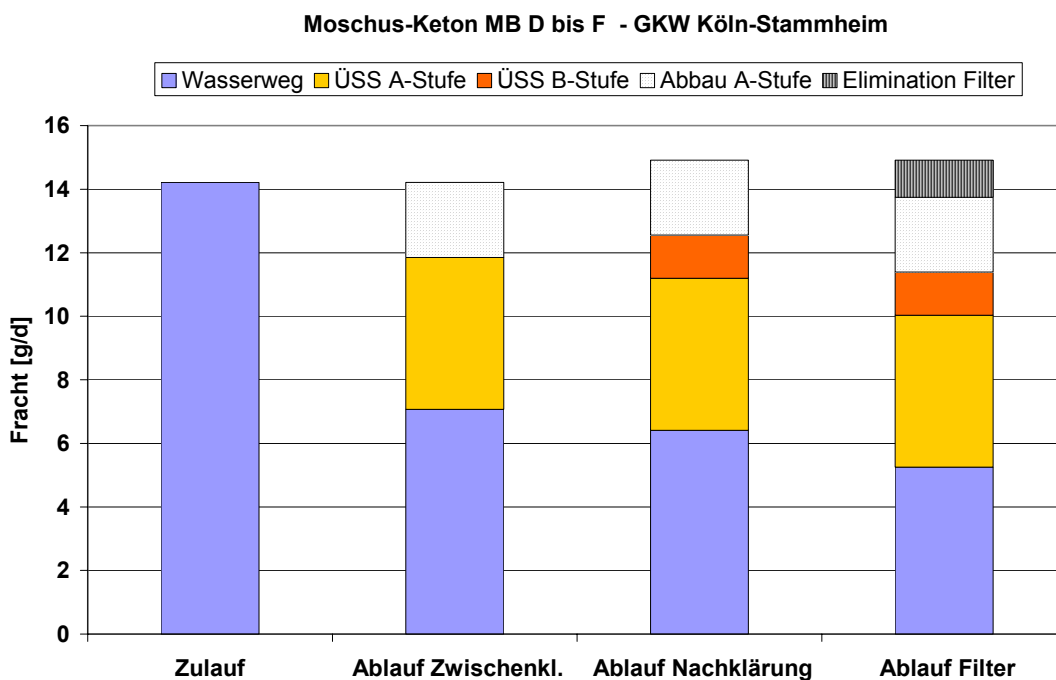


Abbildung 4-9: Bilanzierung Moschus-Keton – Messblöcke D bis F, GWK Köln

Das Eliminationsverhalten von Moschus-Keton innerhalb der beiden Kläranlagen zeigt die Tabelle 4-4. Die Konzentrationen der beiden untersuchten Nitromoschus-

verbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton für den Wasser- und Schlammweg sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Eliminationsverhalten Moschus-Keton, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Moschus-Keton				
MB D-F, Düsseldorf	60	30	25	5
MB D-F, Köln ^{*)}	65	45	15	10

^{*)} Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, ggf. Mehrbefund im Überschussschlamm der B-Stufe

Tabelle 4-5: Konzentrationsbetrachtung Moschus-Keton und Moschus-Xylol, Düsseldorf und Köln

BG* Wasserweg: 0,02 µg/l Düsseldorf bzw. 0,01µg/l Köln BG* Schlämme 20 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Moschus-Xylol				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	< BG*	< BG*	26	20
90 % Perzentil	0,20	< BG*	27	37
10 % Perzentil	< BG*	< BG*	22	20
Messblock D bis F, Köln				
Median	< BG	< BG*	< BG*	< BG*
90 % Perzentil	0,13	< BG*	< BG*	< BG*
10 % Perzentil	< BG	< BG*	< BG*	< BG*
Moschus-Keton				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	0,080	0,030	90	80
90 % Perzentil	0,12	0,040	160	120
10 % Perzentil	0,047	0,021	70	65

BG* Wasserweg: 0,02 (bzw. 0,01)µg/l BG* Schlämme 20 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A- Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B- Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Messblock D bis F, Köln				
Median	0,068	0,029	110	82
90 % Perzentil	0,13	0,041	150	120
10 % Perzentil	0,036	0,019	85	73

*BG = Bestimmungsgrenze

Insgesamt zeigen die Ergebnisse auf beiden Kläranlagen für Moschus-Keton eine Gesamtelimination von 60 bis 65 % aus dem Abwasser.

Die Elimination erfolgt überwiegend über Sorption an die Schlämme und mit einem geringeren Anteil durch den biologischen Abbau in den Belebungsstufen. Für den biologischen Abbau von Moschus-Keton wurden Werte von 15 und 25 % ermittelt. Für beide Substanzen wurde sowohl in Köln als auch in Düsseldorf ein jeweils höherer Anteil der Entnahme über Primär- und Überschussschlamm festgestellt (30-45%).

Eine Elimination von Moschus-Keton über die Filterstufen konnte bei beiden Kläranlagen festgestellt werden, sie beträgt bezogen auf die Zulauffracht 5 bis 10 %.

Wie bei den polyzyklischen Moschusverbindungen fällt bei Betrachtung der Ergebnisse auf, dass der biologische Abbau in Köln bereits in der A-Stufe vollständig erfolgt, trotz des geringen Schlammalters von unter fünf Tagen. In der nachfolgenden B-Stufe tritt lediglich eine geringere weitere Elimination durch Sorption an den Belebtschlamm auf. Im Klärwerk Düsseldorf-Süd wird in der Vorklärung zunächst der bereits partikulär gebundene Anteil der Substanzen über Sedimentation entfernt. In der Belebungsstufe tritt dann neben biologischem Abbau eine weitere Sorption an den Belebtschlamm auf.

4.1.1.2.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Für Moschus-Keton wurde im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens eine Gesamtelimination von 50 % ermittelt [MUN04a], die mit den vorliegenden 60 bis 65 % noch überschritten wird. Dabei lagen die Zu- und Ablaufkonzentrationen sowohl im Klärwerk Düsseldorf als auch im GWK Köln-Stammheim in einem ähnlichen Bereich wie die aktuellen.

Die Zu- und Ablaufwerte für Moschus-Xylol lagen bereits im ersten Teil des Forschungsvorhabens ebenfalls nahe der Bestimmungsgrenze (Zulauf) bzw. konnten nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden (Ablauf).

4.1.1.2.3 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Elimination von Moschus-Keton hauptsächlich über die Sorption und weniger über einen Abbau im Belebungsbecken erfolgt. Die Elimination über den Filter ist bezogen auf die Zulauffracht mit 5 bis 10% nicht vernachlässigbar.

Die ermittelten Ablaufkonzentrationen liegen unterhalb der derzeit diskutierten PNEC-Werte von 1,1 µg/l für Moschus-Xylol und 6,3 µg/l für Moschus-Keton (s. Kapitel 11, Anhang 1). Der Median der Ablaufwerte für Moschus-Keton liegt bei der vorliegenden Untersuchung sowohl in Düsseldorf als auch in Köln bei 0,03 µg/l. Alle gemessenen Werte im Ablauf der beiden Kläranlagen lagen unter einem Wert von 0,044 µg/l. Für Moschus-Xylol wurde kein Ablaufwert oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l bzw. 0,01 µg/l detektiert.

Die deutlich geringeren Konzentrationen der nitroaromatischen Moschusduftstoffe im Vergleich zu den polyzyklischen Verbindungen bestätigen die stark reduzierte Verwendung der Nitromoschusverbindungen auf Grund ihrer erhöht toxischen Metabolite. Beide Verbindungen unterschreiten die existierenden PNEC-Werte deutlich und sind bereits im Zulauf nur in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Im Vergleich zu den polyzyklischen Moschusduftstoffen scheinen sie damit heute für die aquatische Umwelt nicht mehr so relevant zu sein.

4.1.1.3 Triclosan

4.1.1.3.1 Darstellung der Ergebnisse

In Abbildung 4-10 und in Abbildung 4-11 sind die Bilanzen für Triclosan für die Messblöcke D und E des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und für den Messblock D des Großklärwerkes Köln aufgeführt.

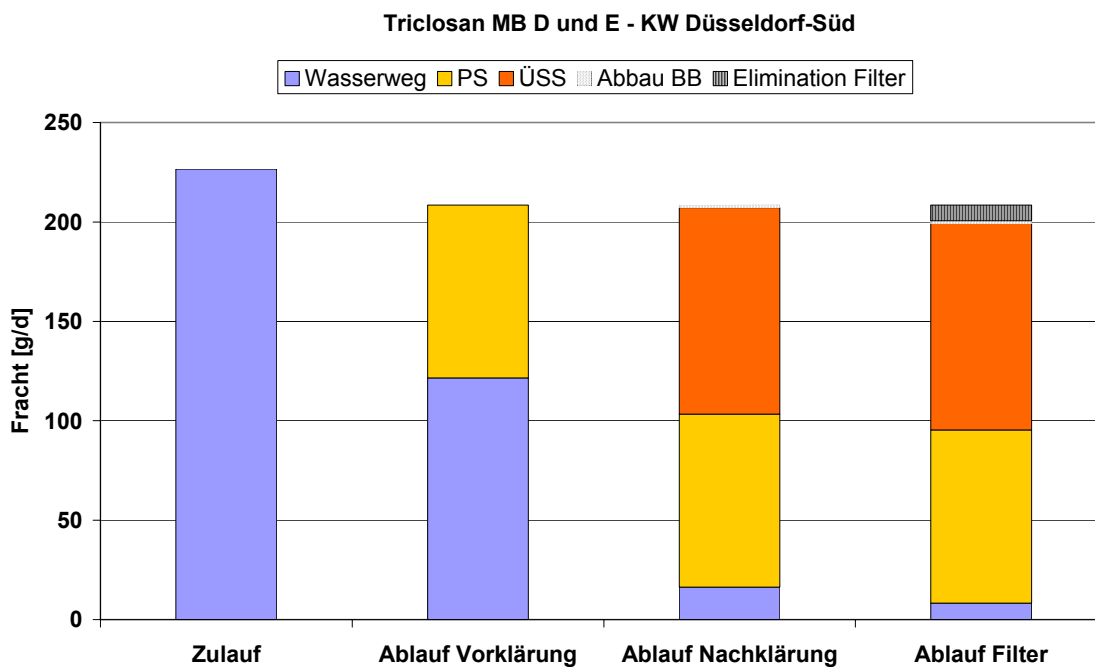


Abbildung 4-10: Bilanzierung Triclosan – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf

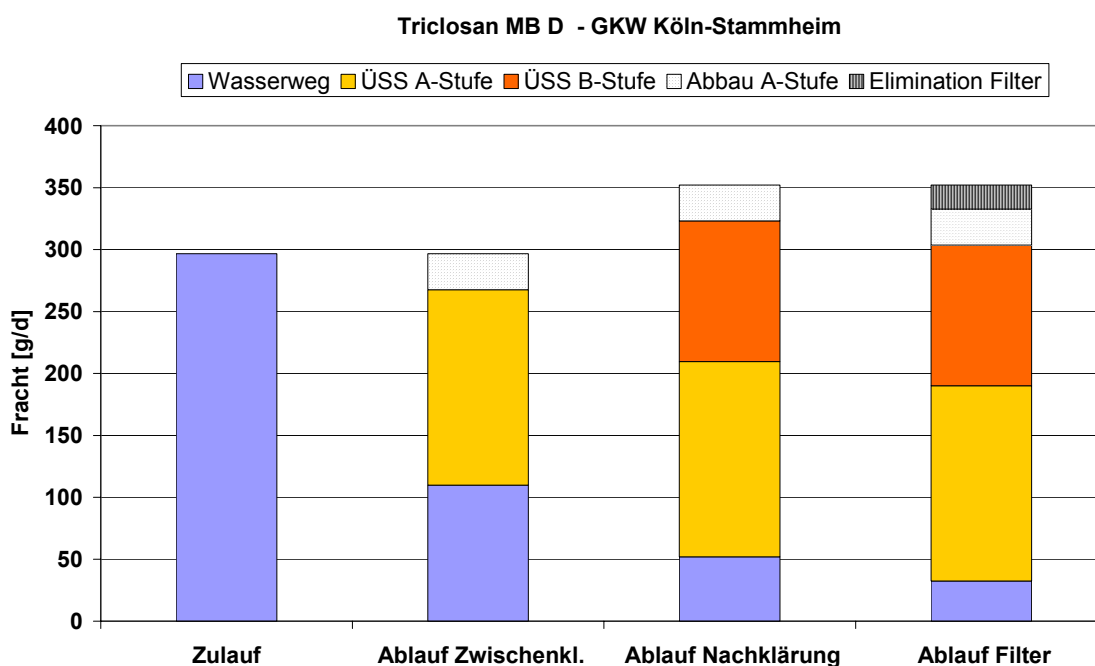


Abbildung 4-11: Bilanzierung Triclosan – Messblock D, GWK Köln

Das jeweilige Eliminationsverhalten innerhalb der Kläranlagen zeigt die Tabelle 4-6. In der Tabelle 4-7 sind die Konzentrationen für Triclosan im Wasser- und Schlammweg aufgeführt.

Tabelle 4-6: Eliminationsverhalten Triclosan, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Triclosan				
MB D + E, Düsseldorf	95	85	5	5
MB D, Köln *)	> 95	90	5 -10	5

*) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen; ggf. Mehrbefund im Überschussschlamm B-Stufe

Tabelle 4-7: Konzentrationsbetrachtung Triclosan, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Triclosan				
Messblock D und E, Düsseldorf				
Median	2,6	0,10	5.300	7.300
90 % Perzentil	6,7	0,14	13.000	12.000
10 % Perzentil	1,2	0,080	3.900	2.500
Messblock D, Köln				
Median	1,4	0,18	3.600	6.900
90 % Perzentil	1,7	0,21	5.700	8.600
10 % Perzentil	0,80	0,14	3.200	6.300

Mit einer Gesamtelimination von 90 % und mehr wird die Substanz Triclosan sehr gut aus dem Wasserweg der Kläranlagen entfernt. Der Stoff wird bis zu 90 % über Sorption bzw. den Schlammweg eliminiert; insgesamt kann für Triclosan keine bedeutende biologische Elimination über die Stoffbilanz berechnet werden.

Eine geringe biologische Elimination auf dem GWK Köln (ca. 10 % der Zulauffracht) ergibt sich ausschließlich in der A-Stufe der Anlage. Ein weiterer biologischer Abbau in der nachfolgenden B-Stufe konnte nicht ermittelt werden. Allerdings lässt sich die Bilanz für das GWK Köln-Stammheim nicht vollständig schließen, da die Summe der Frachten aus dem Ablauf der Nachklärung und der Schlämme die Zulauffracht übersteigen.

Eine Elimination über die Filterstufen wurde mit 5 % bezogen auf die Zulauffracht festgestellt. Bezogen auf die Frachten im Zulauf zu den Filterstufen konnte jedoch

auf beiden Kläranlagen eine signifikante Elimination im Filter von 40-50 % ermittelt werden.

Auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd wurden gegenüber dem GWK Köln-Stammheim höhere Zulauf- und Ablaufkonzentrationen gemessen. Die Messwerte zeigten in Düsseldorf auch größere Schwankungen als in Köln, im Ablauf ist dagegen ein ähnliches Schwankungsverhalten bei beiden Anlagen festzustellen.

4.1.1.3.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Die in [MUN04a] ermittelte Elimination von 97 % für Triclosan wird durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt. Dabei lagen die Zu- und Ablaufkonzentrationen in ähnlichen Bereichen.

4.1.1.3.3 Bewertung der Ergebnisse

Die Elimination von Triclosan erfolgt hauptsächlich über die Sorption. Für Triclosan werden in der Literatur $\log P_{OW}$ -Werte von 4,7 bis 5,8 bzw. K_{OC} Werte von 30.000 (s. Kapitel 3.2.2, 3.2.3 und 11, Anhang 1) angegeben, was auf eine hohe Sorptionsfähigkeit dieser Substanz schließen lässt. Die biologische Elimination und der Ausstrom über den Filter mit bis zu 5 % der Zulaufkonzentration sind dagegen weitaus geringer.

Die ermittelten Ablaufkonzentrationen von 0,10 µg/l und 0,18 µg/l als Median im Ablauf überschreiten den derzeit diskutierten PNEC-Wert von 0,05 µg/l (s. Kapitel 11). Die maximal gemessenen Werte im Ablauf betragen für Köln 0,23 µg/l und für Düsseldorf 0,14 µg/l.

Neben der ökotoxikologischen Wirkung von Triclosan besteht auch die Gefahr einer Resistenzbildung durch die ubiquitäre Verteilung von Desinfektionsmitteln.

4.1.2 Bilanzierung der Organophosphate

4.1.2.1 TPP, TBEP, TnBP, TiBP

Insgesamt wurden sieben Organophosphate untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die vier nicht chlorierten Stoffe dargestellt und diskutiert. Im Kapitel 4.1.2.2 werden die Bilanzen für die chlorierten Substanzen dargestellt, da sich die beiden Gruppen bezüglich ihrer Elimination in der Kläranlage deutlich voneinander unterscheiden.

4.1.2.1.1 Darstellung der Ergebnisse

Wie der Tabelle 4-8 zu entnehmen ist, ergeben sich für die vier untersuchten Substanzen Eliminationen zwischen 70 % und > 95 %. Dabei liegt für das Klärwerk Düsseldorf-Süd die Elimination sogar für alle Substanzen > 90 %.

In Tabelle 4-9 wird ersichtlich, dass auf beiden Kläranlagen für TBEP deutlich die höchsten Zulaufkonzentrationen auftraten. Im Median lagen diese bei 23 µg/l bzw. 14 µg/l für die Kläranlagen in Düsseldorf bzw. Köln. Die niedrigsten Zulaufkonzentrationen wurden mit 0,22 / 0,23 µg/l (Düsseldorf/Köln) im Median für TPP bzw. mit 0,21 µg/l für TnBP ermittelt. Hier lagen die Konzentrationen jedoch nur für das GWK Köln-Stammheim so niedrig. Für TnBP wurden für die verschiedenen Messblöcke auf dem KW Düsseldorf-Süd deutliche Unterschiede in den Zulaufkonzentrationen ermittelt.

In Abbildung 4-12 bis Abbildung 4-19 werden die Massenbilanzen für die vier nicht chlorierten Organophosphate dargestellt. Das Eliminationsverhalten wird in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass mit Ausnahme von TPP (Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13) die Elimination der nicht chlorierten Organophosphate überwiegend durch biologischen Abbau erfolgt. Neben TPP ließ sich lediglich für TnBP auf dem GWK Köln-Stammheim ein Sorptionsanteil von etwas über 5 % der Zulaufmenge ermitteln. Die insgesamt geringe Sorptionsneigung der Substanzen wird auch bestätigt durch die geringe Abnahme der Frachten in der Vorklärung des KW Düsseldorf-Süd, wie sie in Abbildung 4-14, Abbildung 4-16 und Abbildung 4-18 deutlich wird.

Für TPP jedoch zeigte sich die Sorption als signifikanter Eliminationsweg aus dem Abwasser, wobei insbesondere die Elimination der sorbierten Anteile über den Schlamm aus der Vorklärung bzw. der A-Stufe entscheidend ist. In der Belebungsstufe des KW Düsseldorf-Süd, bzw. der B-Stufe des GWK Köln-Stammheim überwiegt wiederum der biologische Abbau. Die Bilanz für TPP im KW Düsseldorf-Süd ließ sich jedoch nicht vollständig schließen. Bezogen auf die Elimination in der Vorklärung ergibt sich eine zu hohe Fracht im Primärschlamm. Dieser Fehler lässt sich

nicht eindeutig auf einen Minderbefund im Zulauf oder einen Mehrbefund im Primärschlamm zurückführen.

Für TiBP auf dem KW Düsseldorf-Süd konnte die Bilanz ebenfalls nicht eindeutig geschlossen werden, da im Vergleich zur Elimination in der Vorklärung weniger Befunde im Primärschlamm gefunden wurden.

Vergleicht man das Eliminationsverhalten der Stoffe in der A und der B-Stufe des GWK Köln-Stammheim, wird deutlich, dass der maßgebende biologische Abbau aller Stoffe erst in der B-Stufe auftritt.

In den Filterstufen der beiden Kläranlagen tritt mit Ausnahme von TBEP für alle Stoffe eine bezogen auf die Zulauffracht signifikante Elimination von 5 bis 20 % auf (siehe Tabelle 4-8). Auch für TBEP konnte eine weitere Reduzierung der Ablaufwerte erreicht werden (60 – 80 %), die jedoch wegen der höheren Zulaufkonzentrationen bezogen auf die Zulauffracht unterhalb von 5 % liegt.

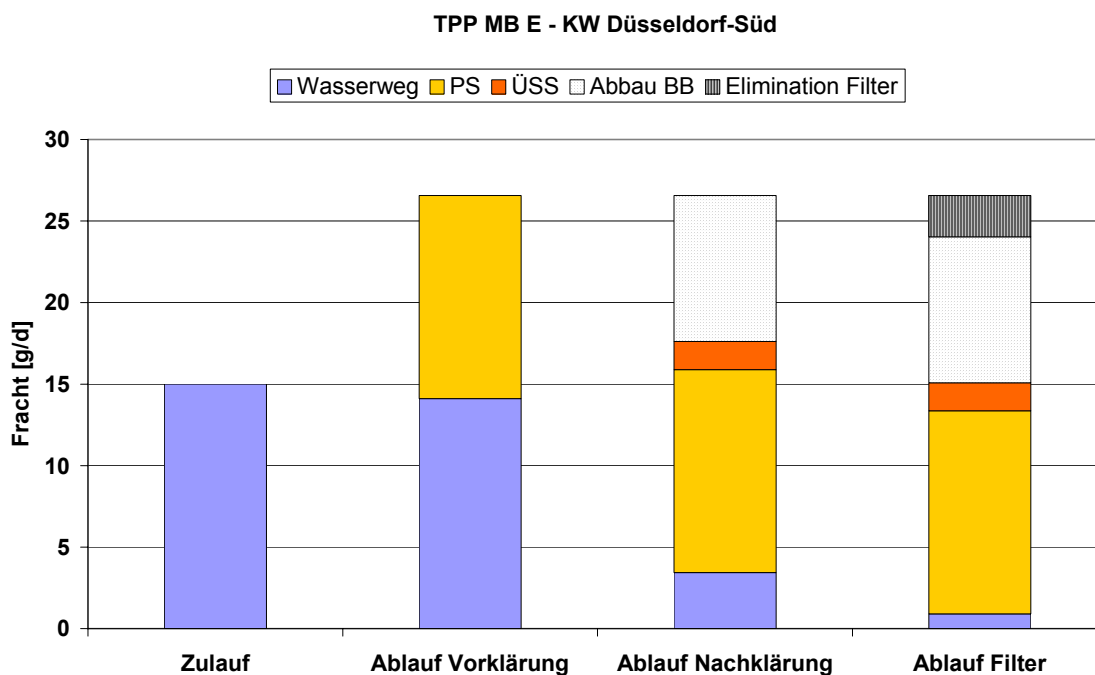


Abbildung 4-12: Bilanzierung TPP – Messblock E, KW Düsseldorf

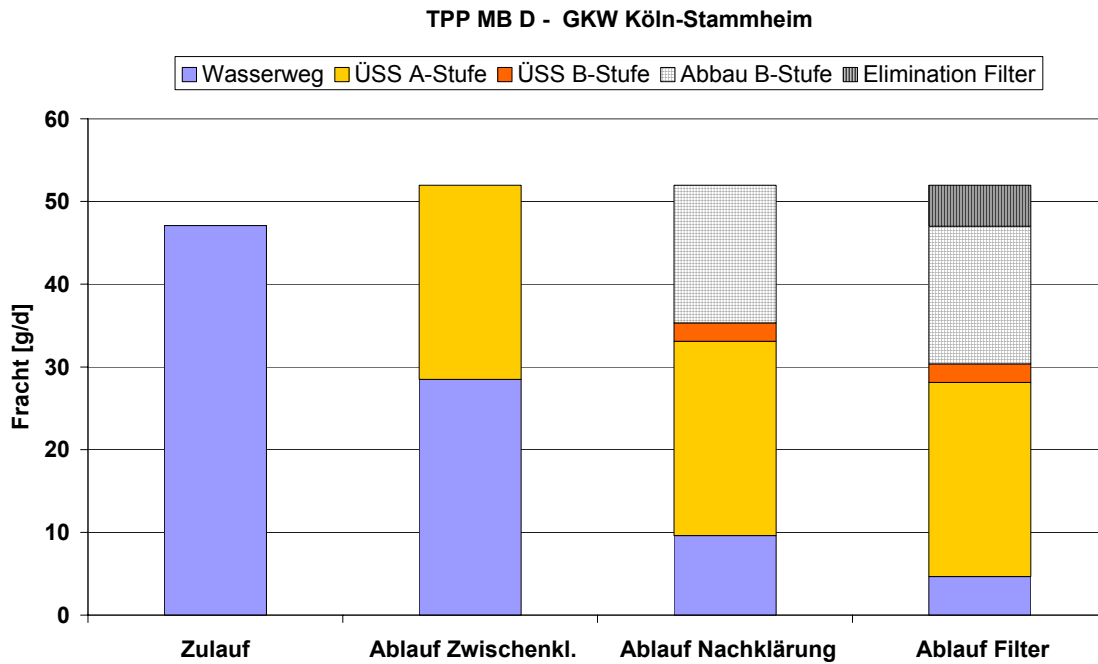


Abbildung 4-13: Bilanzierung TPP – Messblock D, GWK Köln

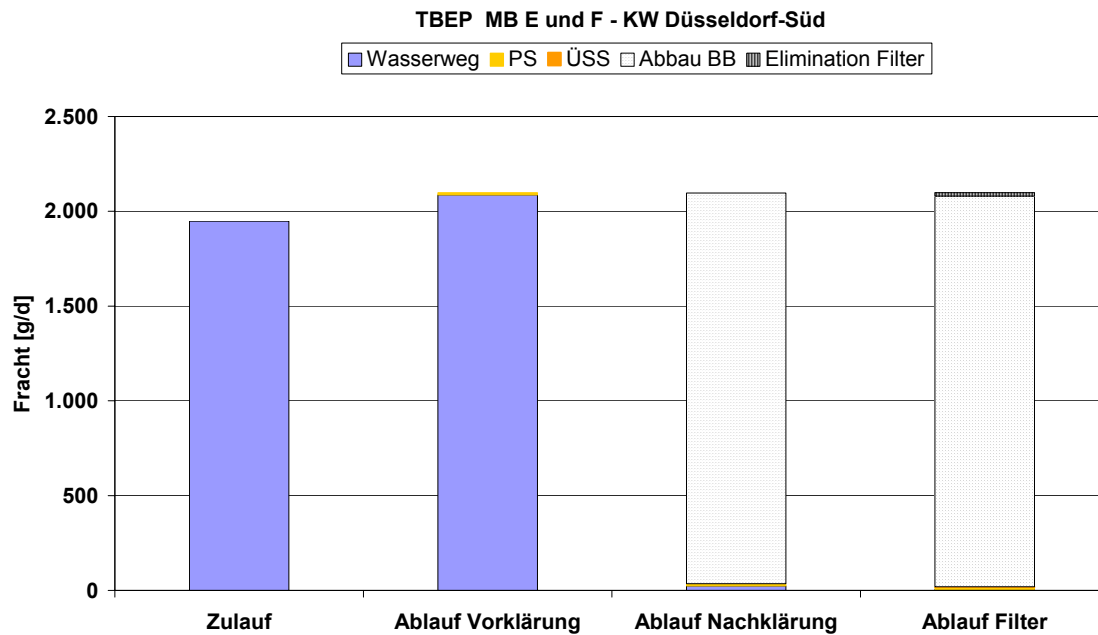


Abbildung 4-14: Bilanzierung TBEP – Messblöcke E und F, KW Düsseldorf

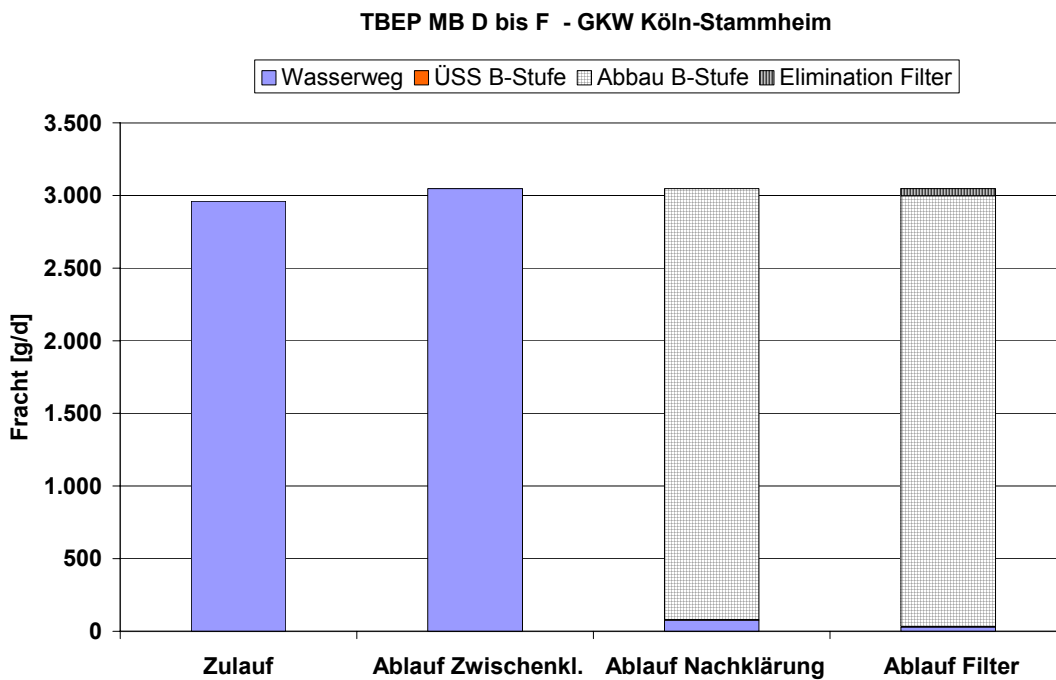


Abbildung 4-15: Bilanzierung TBEP – Messblöcke D bis F, GWK Köln

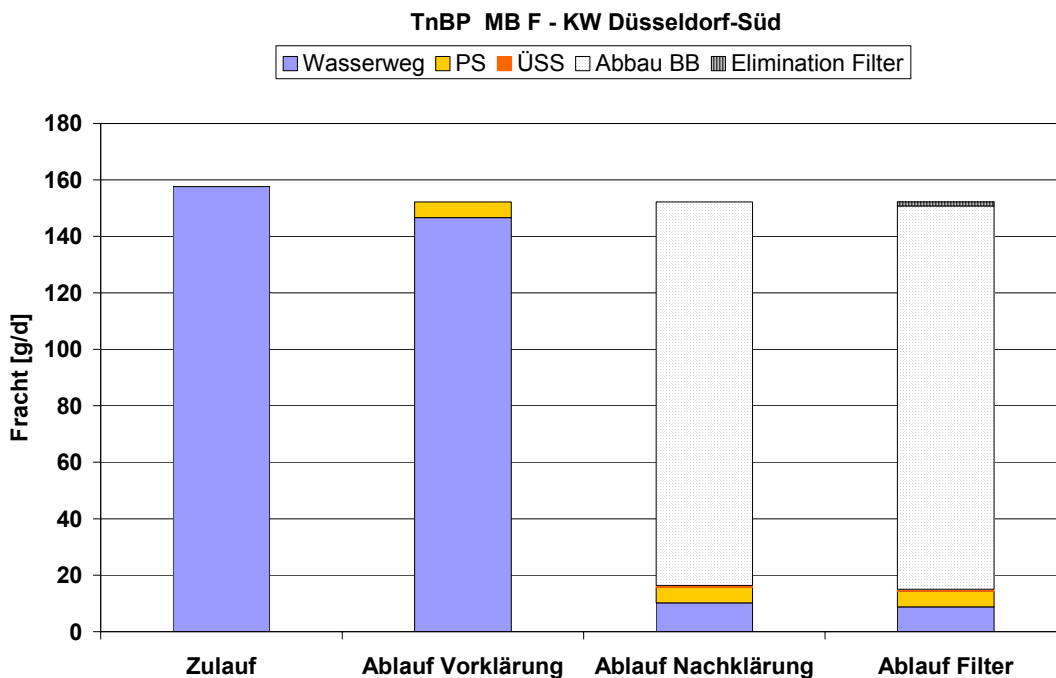


Abbildung 4-16: Bilanzierung TnBP – Messblock F, KW Düsseldorf

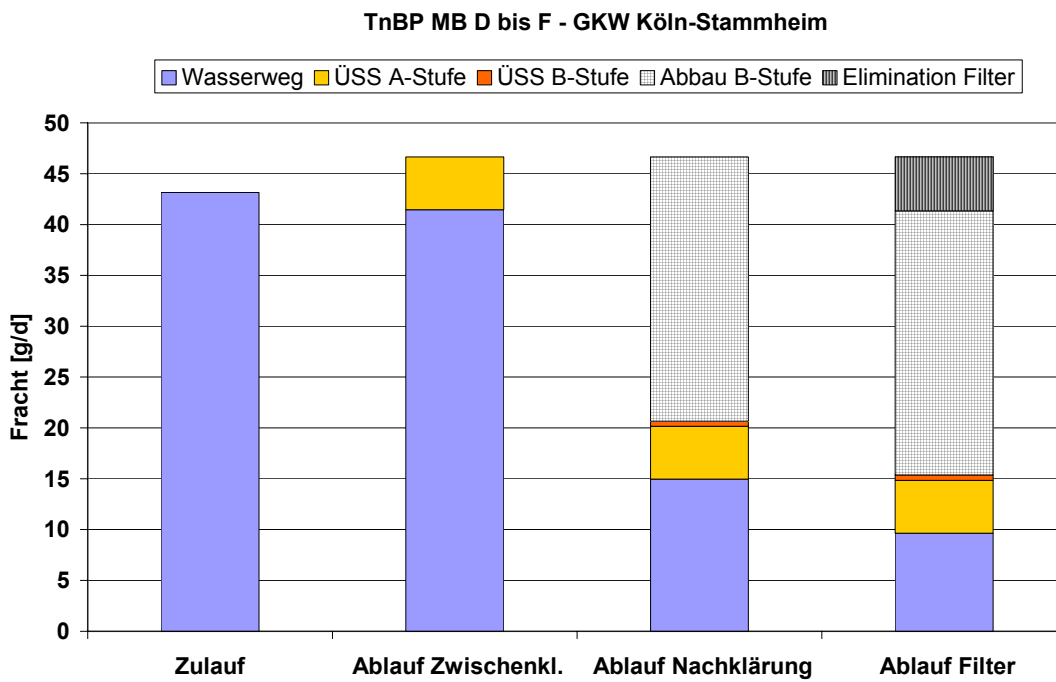


Abbildung 4-17: Bilanzierung TnBP – Messblöcke D bis F, GWK Köln

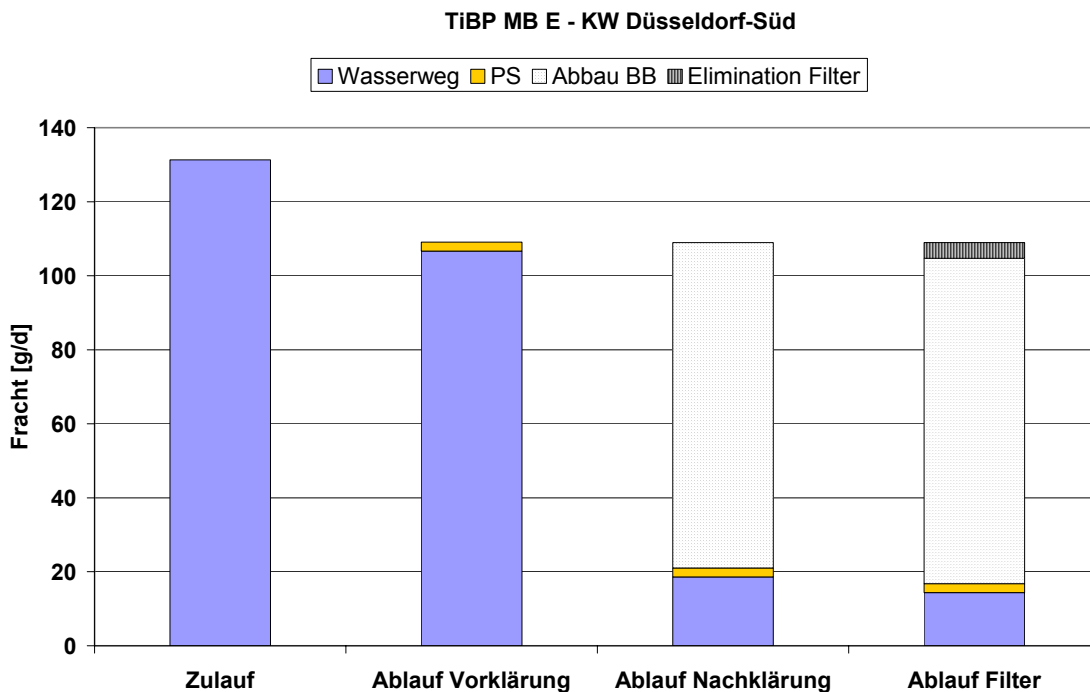


Abbildung 4-18: Bilanzierung TiBP – Messblock E, KW Düsseldorf

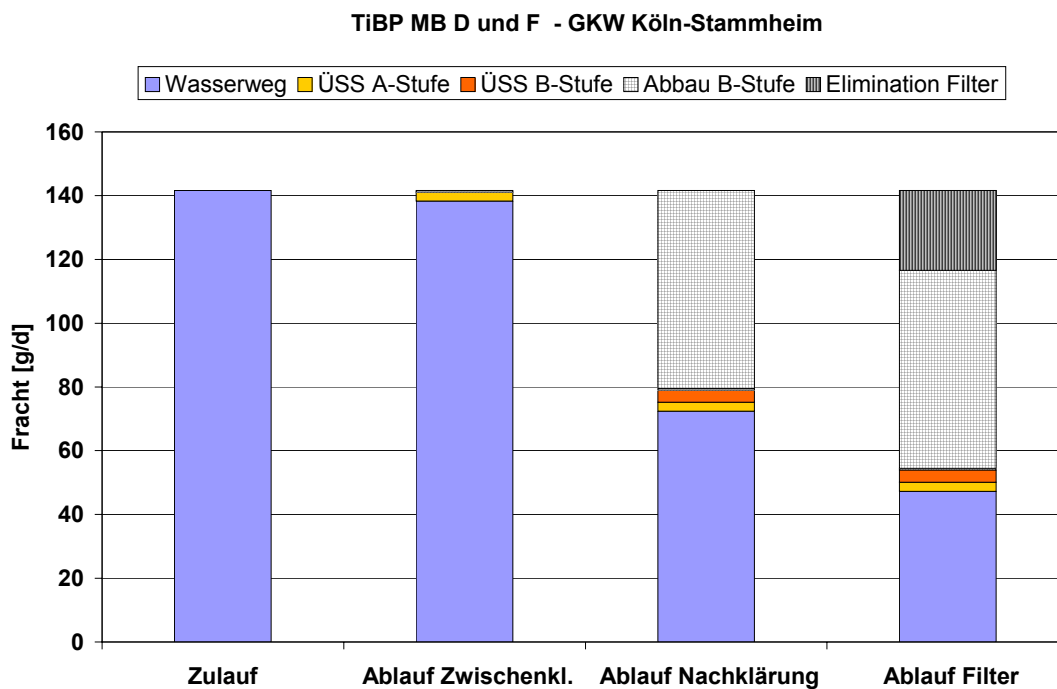


Abbildung 4-19: Bilanzierung TiBP – Messblöcke D und F, GWK Köln

Tabelle 4-8: Eliminationsverhalten TPP, TBEP, TiBP, TnBP, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
TPP				
MB E, Düsseldorf *)	95	> 95	60	20
MB D, Köln	90	55	> 25	10
TBEP				
MB E+ F, Düsseldorf	> 95	< 5	> 85	< 5
MB D-F, Köln	>95	< 5	> 95	< 5
TnBP				
MB E, Düsseldorf	90	5	80	5
MB F, Düsseldorf	95	5	> 85	< 5
MB D-F, Köln	80	10	60	10

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
TiBP				
MB E, Düsseldorf **)	90	< 5	70	5
MB D+F, Köln	70	5	45	20

*) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen da deutlicher Mehrbefund im Primärschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

**) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Minderbefund im Primärschlamm vorliegt

Tabelle 4-9: Konzentrationsbetrachtung TPP, TBEP, TiBP, TnBP, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
TPP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	0,22	0,011	760	120
90 % Perzentil	0,30	0,050	2.100	230
10 % Perzentil	0,14	0,009	400	60
Messblock D, Köln				
Median	0,23	0,025	550	130
90 % Perzentil	0,40	0,041	720	180
10 % Perzentil	0,12	0,019	240	120
TBEP				
Messblock E und F, Düsseldorf				
Median	23	0,058	1.400	150
90 % Perzentil	54	0,21	2.800	1.200
10 % Perzentil	19	0,030	680	100
Messblock D bis F, Köln				
Median	14	0,16	1.600	220
90 % Perzentil	24	0,57	3.000	430
10 % Perzentil	6,0	0,10	620	150
TnBP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	0,75	0,069	150	56
90 % Perzentil	1,0	0,12	250	73
10 % Perzentil	0,69	0,052	84	39

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,8	0,10	350	47
90 % Perzentil	3,0	0,16	790	55
10 % Perzentil	1,4	0,074	330	35
Messblock D bis F, Köln				
Median	0,21	0,053	160	31
90 % Perzentil	0,43	0,078	330	250
10 % Perzentil	0,08	0,028	59	22
TiBP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	1,5	0,17	169	7
90 % Perzentil	1,9	0,21	333	51
10 % Perzentil	1,3	0,074	83	1
Messblock D und F, Köln				
Median	0,68	0,26	210	230
90 % Perzentil	0,93	0,52	500	630
10 % Perzentil	0,53	0,20	170	63

4.1.2.1.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tabelle 4-10 sind die hier erzielten Ergebnisse für die Elimination nicht chlorierter Organophosphate Literaturwerten gegenüber gestellt.

Tabelle 4-10: Literaturübersicht Elimination TPP, TBEP, TnBP

	Elimination		
	TPP	TBEP	TnBP
Dieses Vorhaben	90 - 95 %	> 95 %	80 -95 %
[MUN04a]	63 -87 %	89 -96 %	69 -77 %
[IPCS91a] und [IPCS91b]	90 %	-	71 %
[FRS03]	-	77 %	96 %

Im Teil 1 des Forschungsvorhabens [MUN04a] wurden für die Substanzen Eliminationen zwischen 63 % und 96 % ermittelt. Die aktuell ermittelten Eliminationen liegen für alle Stoffe somit etwas höher als bei den damaligen Messungen.

Die weiteren verfügbaren Literaturdaten zeigen ebenfalls eine Eliminationsleistung zwischen 71 und 96 % und bestätigen somit die erzielten Messergebnisse.

Beim Vergleich der Zulaufkonzentrationen des ersten und zweiten Teils des Vorhabens fällt auf, dass diese in Teil 2 für alle Substanzen um den Faktor 2 - 4 höher liegen als bei den Messungen im Teil 1. Einzige Ausnahme ist TnBP im GWK Köln Stammheim, dessen Konzentrationen auf ein Drittel zurückgegangen sind. Die Ablaufkonzentrationen liegen im ähnlichen Bereich.

4.1.2.1.3 Bewertung der Ergebnisse

Alle nicht chlorierten Organophosphate konnten zu 70 bis 95 % in den Kläranlagen eliminiert werden. Der überwiegende Teil der Elimination erfolgt dabei durch biologischen Abbau im Belebungsbecken. Lediglich für TPP konnten mehr als 55 % der Zulauffracht in den Rohschlamm detektiert werden.

Auf dem GWK Köln-Stammheim erfolgt für alle Stoffe der maßgebliche Teil des Abbaus erst in der Schwachlastbelebungsstufe (B-Stufe). Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass das geringe Schlammalter (< 5 d) in der Hochlastbelebungsstufe (A-Stufe) des GWK Köln-Stammheim nicht ausreicht, um die Verbindungen biologisch abzubauen.

Für TnBP besteht in der Gewässerqualitätsverordnung ein Qualitätsziel von 0,1 µg/l, dessen Wert jedoch im Ablauf der Kläranlagen durchaus überschritten wird.

Für TBEP ergibt sich aus den verfügbaren Ökotoxikologiedaten unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 50 (zwei chronische Studien an Arten unterschiedlicher trophischer Ebenen) ein möglicher PNEC Wert von 200 µg/l. Dieser wird in beiden Kläranlagen im Ablauf deutlich unterschritten.

Für TPP liegen Daten über eine NOEC von 1,4 µg/l (Fisch) vor. Dieser Wert wird bereits im Ablauf der Kläranlagen eingehalten, mit Konzentrationen von 0,011 bis 0,025 µg/l im Median.

Es lässt sich festhalten, dass die verfügbaren ökotoxikologischen Daten keine hohe Relevanz der abbaubaren Organophosphate aufzeigen. Jedoch wurde für TnBP in der Gewässerqualitätsverordnung ein sehr anspruchsvolles Qualitätsziel festgelegt, welches nicht direkt aus den ökotoxikologischen Daten herleitbar ist. Wegen ihrer Persistenz scheinen aber die nachfolgend beschriebenen chlorierten Organophosphate höhere Relevanz zu besitzen.

4.1.2.2 TCPP, TDCP; TCEP

4.1.2.2.1 Darstellung der Ergebnisse

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Bilanzierungen der Frachten für die chlorierten Organophosphate TCPP, TDCP und TCEP über die einzelnen Verfahrensschritte der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim dargestellt.

Das jeweilige Eliminationsverhalten innerhalb der beiden Kläranlagen wird in Tabelle 4-11 dargestellt. Hieraus ist zu erkennen, dass sich für die drei untersuchten Substanzen Gesamteliminationen zwischen 25 % und 60 % ergeben. In den hier nicht dargestellten Messblöcken trat über den Wasserweg eine Zunahme der Konzentrationen auf, so dass die Gesamtelimination für diese Messblöcke teilweise geringer ausfällt, als in den hier aufgeführten Messergebnissen.

Die Konzentrationen der Stoffe für den Wasser- und Schlammweg sind in Tabelle 4-12 aufgeführt. Es wird deutlich, dass die höchsten Zulaufkonzentrationen auf beiden Kläranlagen für den Stoff TCPP auftraten. Im Median wurden für TCPP Werte von 2,4 µg/l und 6,8 µg/l in Düsseldorf (Messblock E und F) und von 2,9 µg/l in Köln gemessen. Die niedrigsten Zulaufkonzentrationen traten für TDCP auf, hier lagen die Werte im Median in Köln mit 0,23 µg/l und in Düsseldorf mit 0,25 µg/l in einem ähnlichen Bereich. Für TCEP wurden höhere Werte ermittelt, die in den verschiedenen Messblöcken im Median bei 0,49 µg/l bzw. 0,77 µg/l (Düsseldorf) und 0,56 µg/l (Köln) lagen.

Die Betrachtung der Massenbilanzen macht deutlich, dass die Elimination der chlorierten Organophosphate sowohl über Sorption (10 -25 %) an die Schlämme als auch durch einen biologischen Abbau in den Belebungsstufen erfolgt (25 -35 %). Nur für TCEP im KW Düsseldorf-Süd zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten. So lag der Sorptionsanteil im Messblock E bei nur 5 % der Zulauffracht, im Messblock F jedoch bei 25 %.

Für TCPP wurden in Düsseldorf gleich hohe Anteile für Sorption und biologischen Abbau ermittelt, in Köln überwiegt dagegen der biologische Abbau leicht. Die Elimination der sorbierten Anteile über den Schlamm erfolgt bei beiden Kläranlagen überwiegend über den Primärschlamm bzw. den Überschussschlamm der A-Stufe. Der biologische Abbau in Köln erfolgt nur in der B-Stufe. Die Bilanzen konnten auf dem KW Düsseldorf-Süd (Messblock E) und auf dem GW Köln-Stammheim nicht eindeutig geschlossen werden, da sich zu hohe Frachten im Primär- bzw. Überschussschlamm fanden. Für den Messblock F in Düsseldorf wurden gegenüber der Elimination in der Vorklärung zu geringe Frachten im Primärschlamm ermittelt.

Bei TDCP zeigt sich ein ähnliches Eliminationsverhalten wie für TCPP. Allerdings findet auf dem GW Köln-Stammheim für diese Substanz bereits ein biologischer Abbau in der A-Stufe statt.

Auch für TCEP in Köln überwiegt der biologische Abbau gegenüber der Elimination über die Sorption. Der Abbau im Belebungsbecken erfolgt zum größten Teil erst in der B-Stufe, die Entnahme über den Schlamm ist in der A-Stufe höher. Für Düsseldorf kann festgestellt werden, dass die Elimination für TCEP im Messblock E maßgebend über den Abbau im Belebungsbecken erfolgt, in Messblock F jedoch der Anteil der Sorption überwiegt. In beiden Messblöcken werden gleich hohe Gesamteliminierungen erreicht.

Eine bedeutsame Elimination der Substanzen über die Filterstufen konnte bei beiden Kläranlagen, mit Ausnahme für TCPP in Köln, nicht festgestellt werden. Hier wurden immerhin 10 % der Zulauffracht eliminiert.

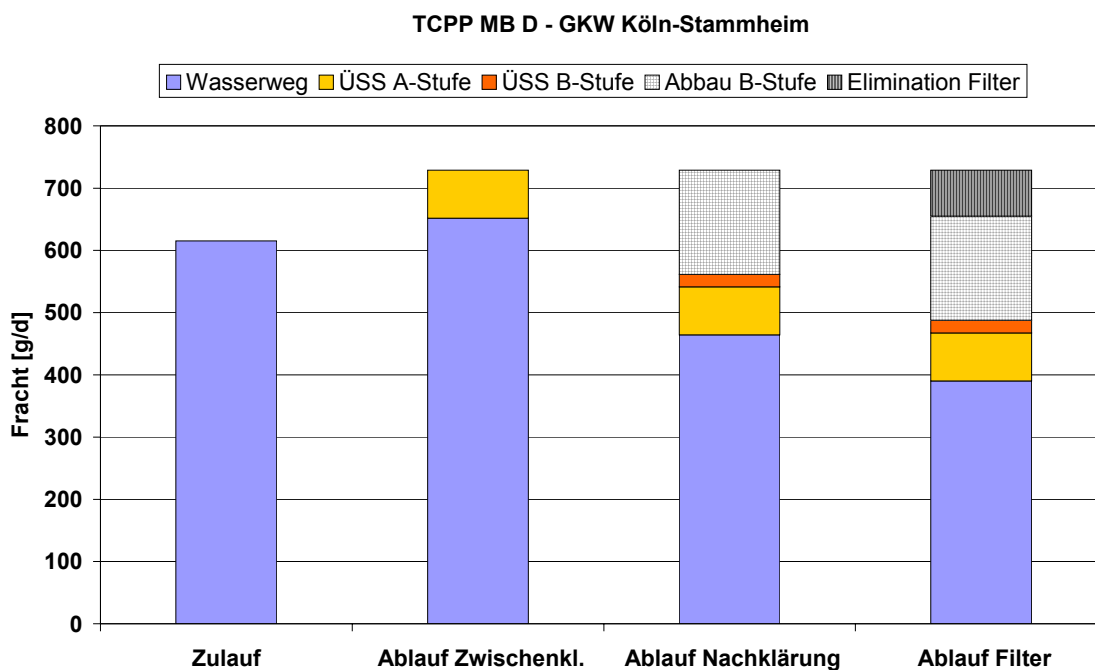


Abbildung 4-20: Bilanzierung TCPP – Messblock D, GWK Köln

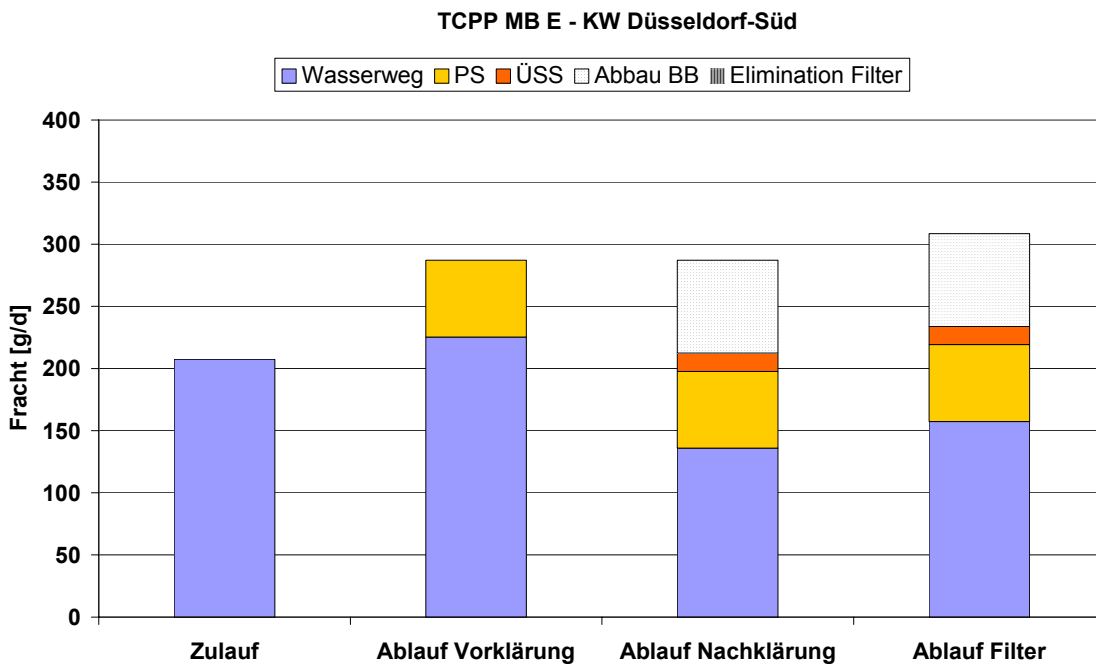


Abbildung 4-21: Bilanzierung TCPP – Messblock E, KW Düsseldorf

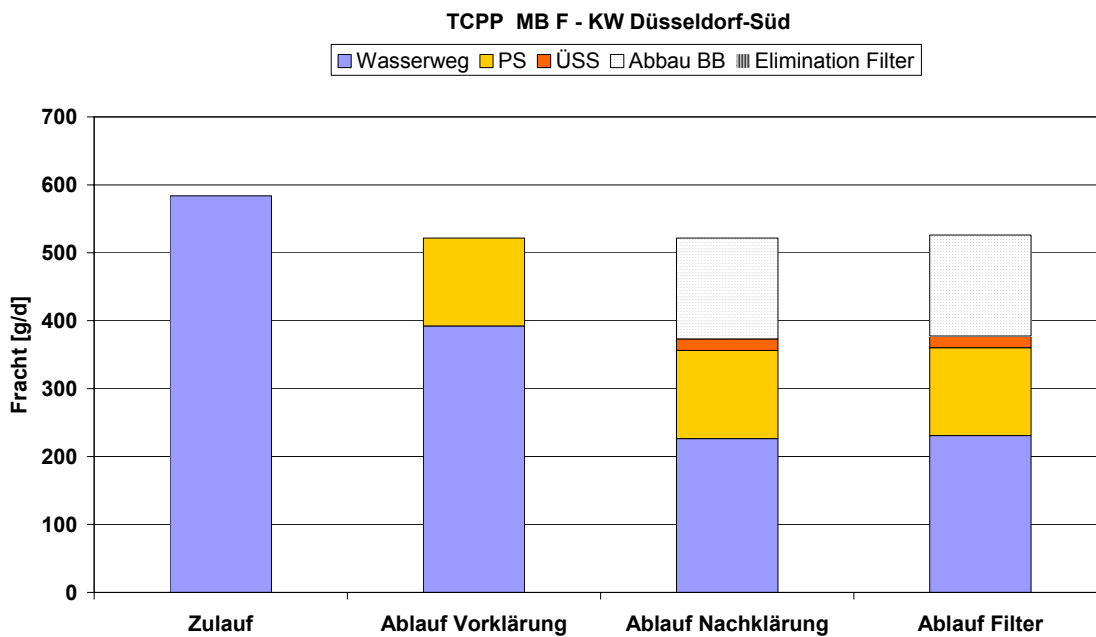


Abbildung 4-22: Bilanzierung TCPP – Messblock F, KW Düsseldorf

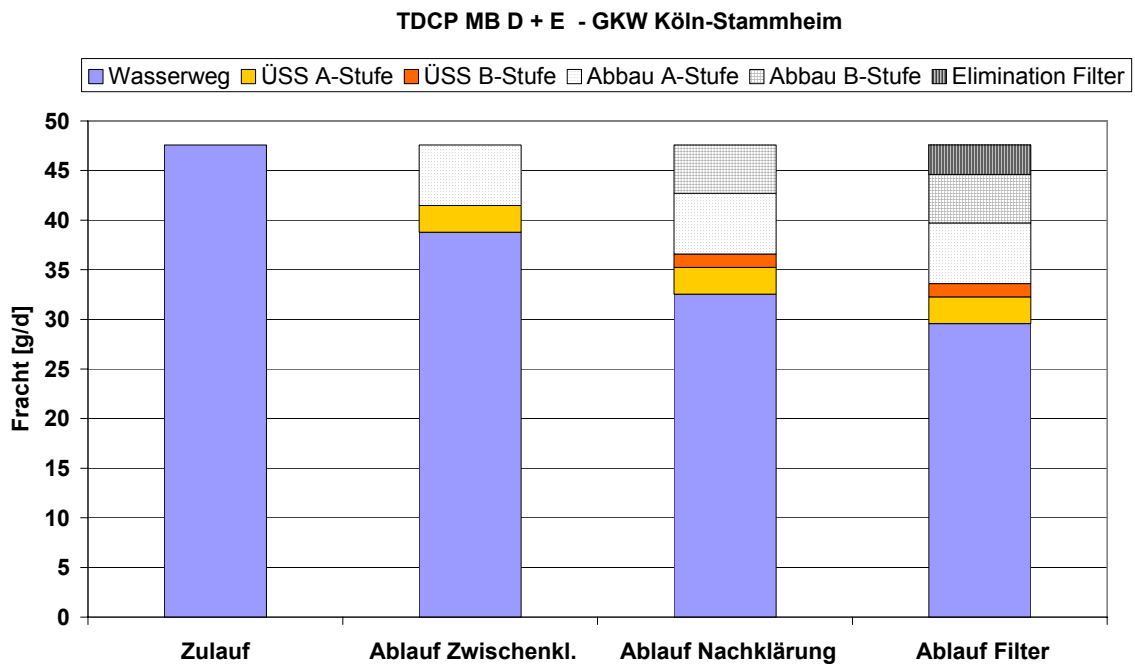


Abbildung 4-23: Bilanzierung TDCP – Messblöcke D und E, GWK Köln

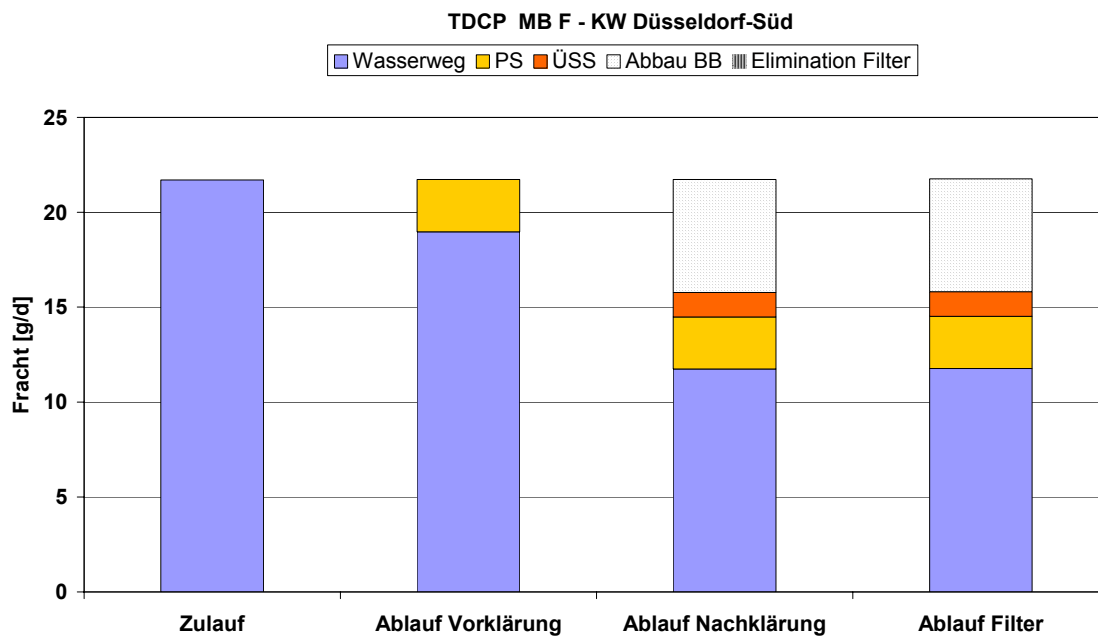


Abbildung 4-24: Bilanzierung TDCP – Messblock F, KW Düsseldorf

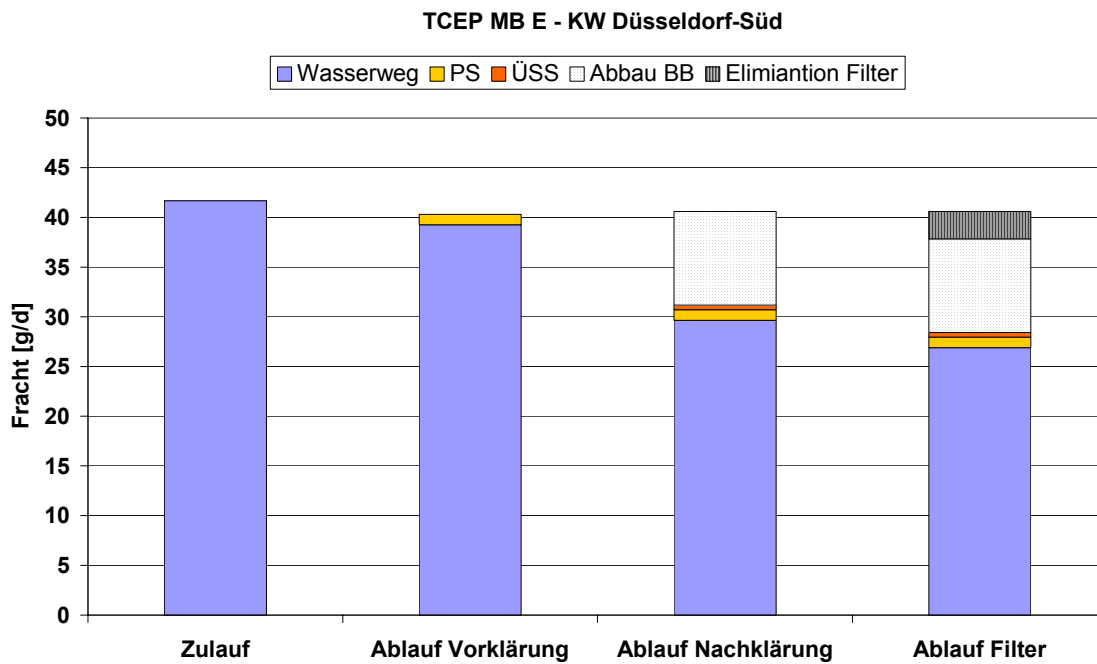


Abbildung 4-25: Bilanzierung TCEP – Messblock E, KW Düsseldorf

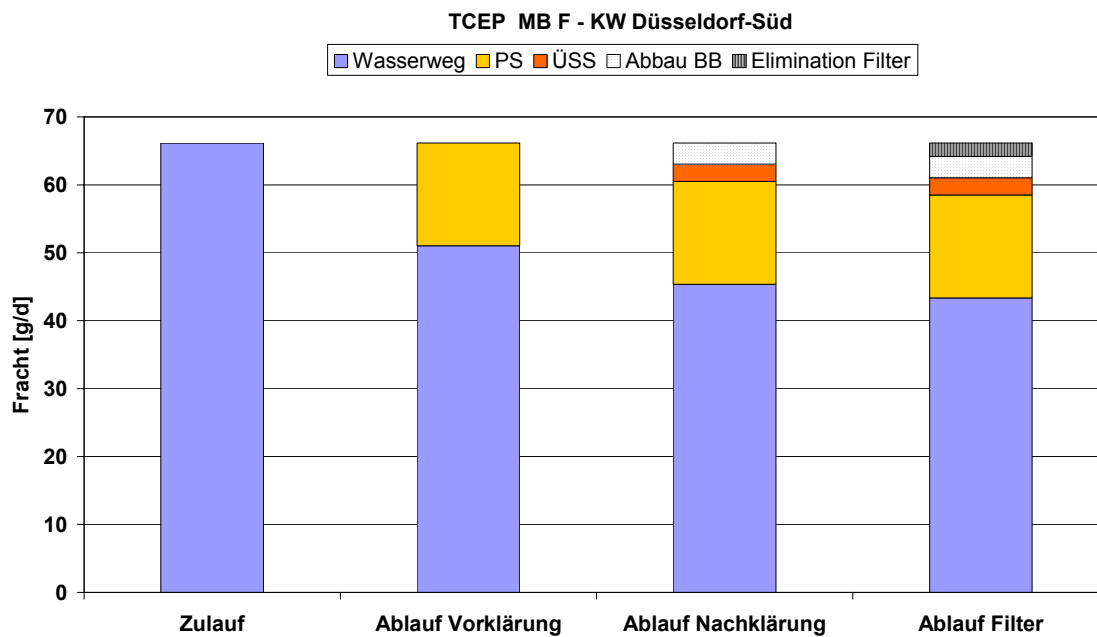


Abbildung 4-26: Bilanzierung TCEP – Messblock F, KW Düsseldorf

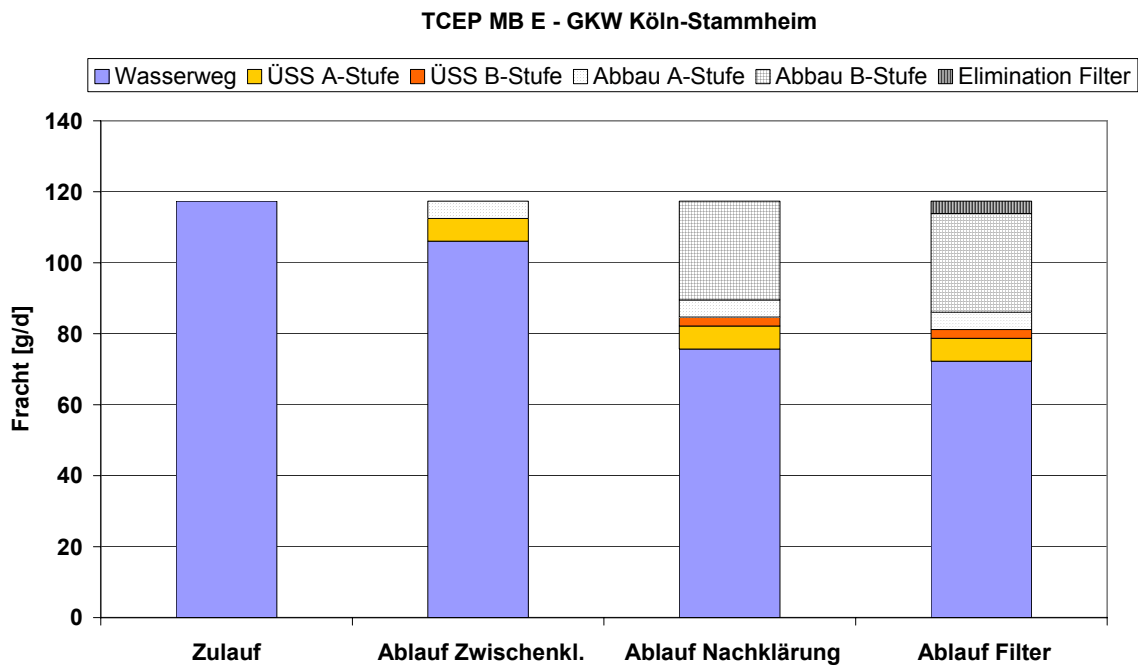


Abbildung 4-27: Bilanzierung TCEP – Messblock E, GWK Köln

Tabelle 4-11: Eliminationsverhalten TCPP, TDCP, TCEP, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
TCPP				
MB D, Köln *)	35	15	25	10
MB E, Düsseldorf **)	25	35	35	< 5
MB F, Düsseldorf ***)	60	25	25	< 5
TDCP				
MB D und E, Köln	40	10	25	5
MB F, Düsseldorf	45	20	> 20	< 5
TCEP				
MB E, Düsseldorf	35	5	25	5
MB F, Düsseldorf	35	25	5	5
MB E, Köln	40	10	25	5

*) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund im Überschussschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

**) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund im Primärschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

***) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Minderbefund im Primärschlamm vorliegt

Tabelle 4-12: Konzentrationsbetrachtung TCPP, TDCP, TCEP, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
TCPP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	2,4	1,9	3.800	1.000
90 % Perzentil	2,8	2,2	9.100	1.400
10 % Perzentil	1,9	1,2	2.500	560
Messblock F, Düsseldorf				
Median	6,8	2,7	7.900	1.200
90 % Perzentil	9,6	4,5	13.000	1.400
10 % Perzentil	3,7	2,1	4.800	900
Messblock D, Köln				
Median	2,9	2,1	2.400	1.200
90 % Perzentil	3,5	5,3	3.500	1.400
10 % Perzentil	2,6	1,7	2.100	960
TDCP				
Messblock D + E, Köln				
Median	0,23	0,16	100	82
90 % Perzentil	0,33	0,24	120	130
10 % Perzentil	0,074	0,07	79	62
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,25	0,14	170	91
90 % Perzentil	0,49	0,16	260	100
10 % Perzentil	0,19	0,07	130	54
TCEP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	0,49	0,32	78	12
90 % Perzentil	0,59	0,47	99	85
10 % Perzentil	0,42	0,28	36	4
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,77	0,51	930	180
90 % Perzentil	1,1	0,82	1.500	260
10 % Perzentil	0,50	0,30	530	170
Messblock E, Köln				
Median	0,56	0,39	260	150
90 % Perzentil	0,65	0,56	340	260
10 % Perzentil	0,20	0,22	210	140

4.1.2.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Für TCEP und TDCP wurden im Teil 1 des Forschungsvorhabens [MUN04a] keine Eliminationen ermittelt. Für TCPP wurde nur in Düsseldorf eine Elimination von 9 % gemessen. Die aktuell ermittelten Eliminationen liegen somit für alle drei Substanzen höher als in Teil 1. Im Vergleich zu [FRS03] liegen die in dieser Untersuchung gemessenen Werte um ca. 30 % niedriger.

Bei Vergleich der Zulaufkonzentrationen zwischen dem ersten und dem zweiten Teil des Vorhabens fällt auf, dass alle Substanzen mit Ausnahme von TCPP in Köln ca. 2 – 7 mal konzentrierter vorliegen als bei den Messungen im Teil 1 des Vorhabens. Für TCPP wurde im GWK Köln-Stammheim im Median eine Zulaufkonzentration gemessen, die um ca. 20 % niedriger liegt als in Teil 1. Die Ablaufkonzentrationen liegen im Teil 2 für TCEP und TDCP im ähnlichen Bereich, für TCPP wurden in Düsseldorf Ablaufwerte gemessen, die im Median um den Faktor 2 bis 3 höher, in Köln um 40 % niedriger lagen.

4.1.2.3 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen, dass die Elimination der chlorierten Organophosphate durch eine Kombination aus Sorption und Abbau im Belebungsbecken erfolgt. Die Elimination über den Filter ist überwiegend als gering einzustufen.

Insgesamt ist die Elimination der chlorierten Organophosphate im Vergleich zu den nicht chlorierten (siehe 4.1.2.1) deutlich schlechter. Im Gegensatz zu den Messungen im ersten Teil des Vorhabens konnten jedoch Eliminationen festgestellt werden.

Die ermittelten Ablaufkonzentrationen liegen für TCEP bei allen Einzelwerten unter einem vorläufigen PNEC-Wert von 65 µg/l [MUN04b], für TCPP unter einem ebenfalls vorläufigen PNEC-Wert von 120 µg/l [MUN04b]. Die in [UBA00] genannte duldbare Konzentration im Gewässer von 0,1 µg/l für TCPP wird jedoch bei allen Messungen überschritten.

Wegen der schlechten Abbaubarkeit der Substanzen und der beobachteten tendenziellen Zunahme der Zulaufkonzentrationen gegenüber früheren Messungen sind die chlorierten Organophosphate durchaus eine beachtenswerte Substanzgruppe, auch wenn die derzeitigen PNEC-Werte im Ablauf der Kläranlagen noch unterschritten werden.

4.1.3 Bilanzierung der Zinnorganika

Von den insgesamt 10 untersuchten Organozinnverbindungen wurden fünf Stoffe oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l nachgewiesen. Die Ergebnisse der Butylzinn- (Tri-, Di- und Monobutylzinn)- sowie der Octylzinnverbindungen (Di- und Mono-octylzinn) werden im Folgenden dargestellt. Bei den Stoffen, deren Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen handelt es sich um Tetrabutyl-, Tricyclohexyl-, Mono-, Di- und Triphenylzinn.

4.1.3.1 Darstellung der Ergebnisse

Das Eliminationsverhalten der fünf untersuchten Substanzen zeigt Tabelle 4-13. Es ergeben sich Eliminationen zwischen 65 % und > 95 %. Für das Klärwerk Köln-Stammheim liegt die Elimination für alle Substanzen > 80 %.

Die Konzentrationen der untersuchten Stoffe für den Wasser- und Schlammweg können der Tabelle 4-13 entnommen werden. Die höchsten Zulaufkonzentrationen der untersuchten Zinnorganika traten bei beiden Kläranlagen für die Stoffe Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) auf. Im Median wurden für DBT Werte von 0,38 µg/l (Düsseldorf) und 0,52 µg/l (Köln) ermittelt; für MBT lagen die Mediane bei 0,48 µg/l (Düsseldorf) und 0,13 µg/l (Köln). Die niedrigsten Zulaufkonzentrationen wurden für Mono-octylzinn (MOT) im Median mit 0,014 µg/l in Düsseldorf und 0,010 µg/l in Köln sowie für Dioctylzinn (DOT) ebenfalls in Köln mit 0,010 µg/l im Median festgestellt.

Bei Betrachtung der Zulaufkonzentrationen der verschiedenen Messblöcke D, E und F konnte festgestellt werden, dass die Konzentrationen für fast alle auswertbaren zinnorganischen Verbindungen über die Messblöcke sinken. Lediglich für die Stoffe Tributylzinn (TBT), MOT und DOT wurden auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim keine signifikant geringeren Werte gefunden.

In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 4-28 bis Abbildung 4-38) sind die Bilanzierungen der Frachten für die fünf Zinnorganika sowie für die Summe der Butylzinnverbindungen dargestellt.

Bei Betrachtung der Massenbilanzen und auch des Eliminationsverhaltens in Tabelle 4-13 wird deutlich, dass mit Ausnahme von DOT (Abbildung 4-35 und Abbildung 4-37) die Elimination der Substanzen überwiegend durch Sorption erfolgt. Die Sorptionsanteile liegen bei allen Stoffen, mit Ausnahme des DOT, bei mindestens 60 %. Besonders hoch ist dieser Anteil für den Stoff MOT in Düsseldorf und für MBT in Köln mit jeweils 90 % (Abbildung 4-36 und Abbildung 4-33). Dagegen wird ein deutlicher biologischer Abbau für DOT in Düsseldorf mit 75 % (Abbildung 4-35) und in Köln mit 50 % (Abbildung 4-37) sowie für den Stoff MOT in Düsseldorf im MB D (hier nicht aufgeführt) mit 55 % erreicht.

In den Filterstufen der beiden Kläranlagen wird für fast alle Substanzen eine Elimination von kleiner bzw. maximal 5 % erreicht (siehe Tabelle 4-13). Für DBT in Düsseldorf und für MBT in Köln wird jeweils eine Entnahme von 10 % ermittelt. Bezogen auf die Konzentrationen im Zulauf zu den Filterstufen konnte insbesondere für die Butylzinnverbindungen eine bedeutsame Eliminationsleistung festgestellt werden, wobei die dem Filter zulaufende Fracht sogar bis zu 55 % (DBT im KW Düsseldorf) zurückgehalten wurde.

Die Bilanzen für TBT, DBT und MBT lassen sich nicht vollständig schließen. Auffallend ist insbesondere bei den Düsseldorfer Bilanzen die Verringerung der Frachten von TBT und DBT im Ablauf der Vorklärung bei gleichzeitigem Anstieg der Frachten für MBT. Ein Grund hierfür kann sein, da es sich bei DBT und MBT vorwiegend um Abbauprodukte von TBT handelt [SAT02b], dass sich während des Reinigungsprozesses auf der Kläranlage eine Umwandlung von TBT zu DBT und MBT ergeben hat. Aus diesem Grund wurde die Bilanz für die Summe der Butylzinnverbindungen ermittelt und wie in Abbildung 4-31 zu erkennen ist, lässt sich die Bilanz in der Summe für Düsseldorf wieder schließen.

Die Kölner Bilanzen für DBT und MBT konnten ebenfalls nicht eindeutig geschlossen werden, da sich gegenüber der geringen Elimination der B-Stufe eine zu hohe Fracht im Überschussschlamm ergibt. Dies verbessert sich bei der Bilanz der summierten Butylzinnverbindungen für Köln. Eine Bilanzierung von TBT konnte nicht erfolgen, da bereits im Zulauf die Konzentrationen sehr nahe an der Bestimmungsgrenze lagen.

Für DOT und MOT in Düsseldorf werden ebenfalls angesichts einer geringen Elimination in der Vorklärung zu hohe Frachten im Primärschlamm gemessen.

Die überwiegende Elimination der Zinnorganika erfolgt auf dem GWK Köln-Stammheim bereits in der A-Stufe. Sowohl die Elimination über den Schlamm als auch der biologische Abbau (mit Ausnahme von MOT) ist jeweils größer als in der B-Stufe. Eine deutliche biologische Elimination in der B-Stufe wurde nur für den Stoff DOT festgestellt, die mit 20 % gegenüber 30 % aus der A-Stufe wieder geringer bleibt.

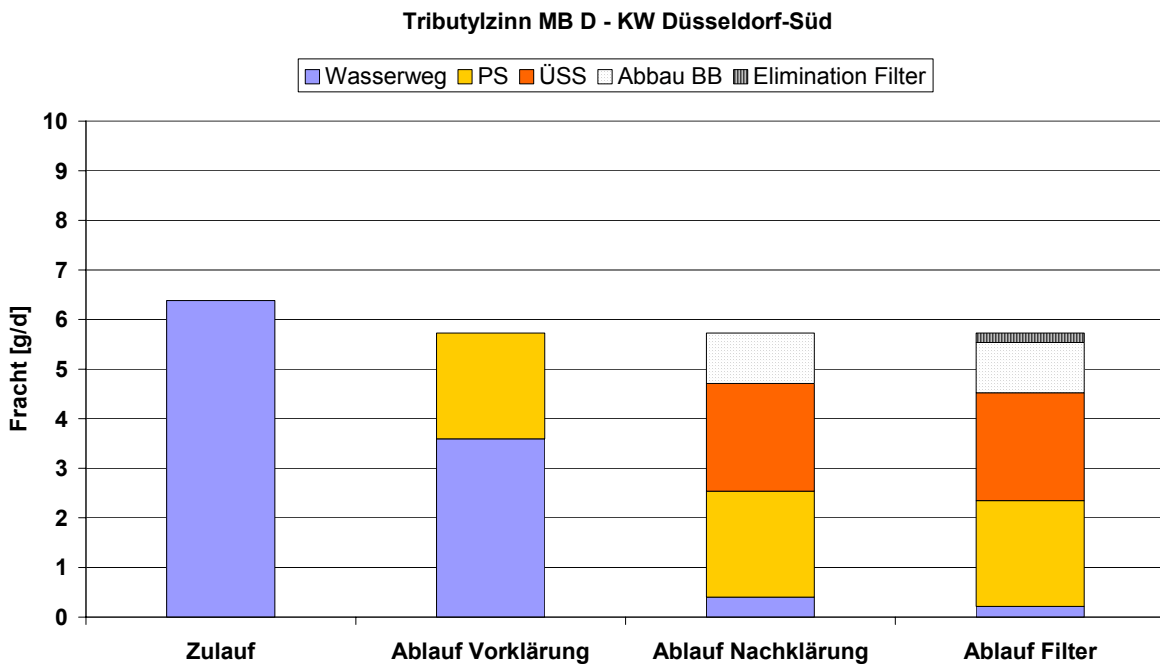


Abbildung 4-28: Bilanzierung TBT – Messblock D, KW Düsseldorf

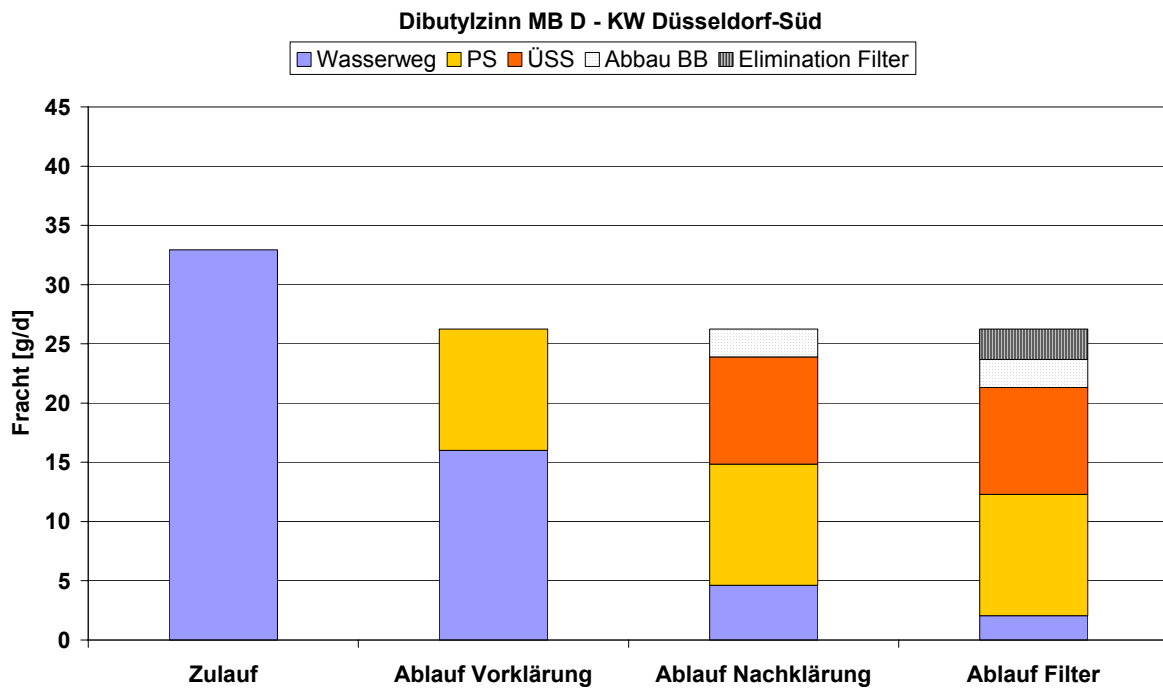


Abbildung 4-29: Bilanzierung DBT – Messblock D, KW Düsseldorf

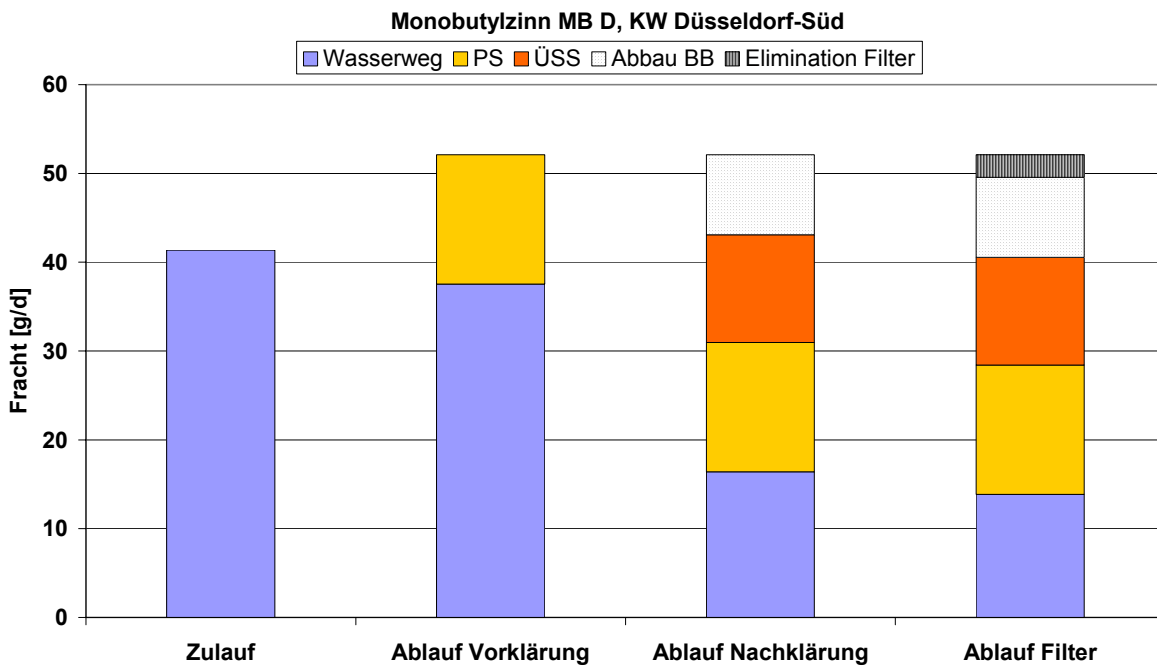


Abbildung 4-30: Bilanzierung MBT – Messblock D, KW Düsseldorf

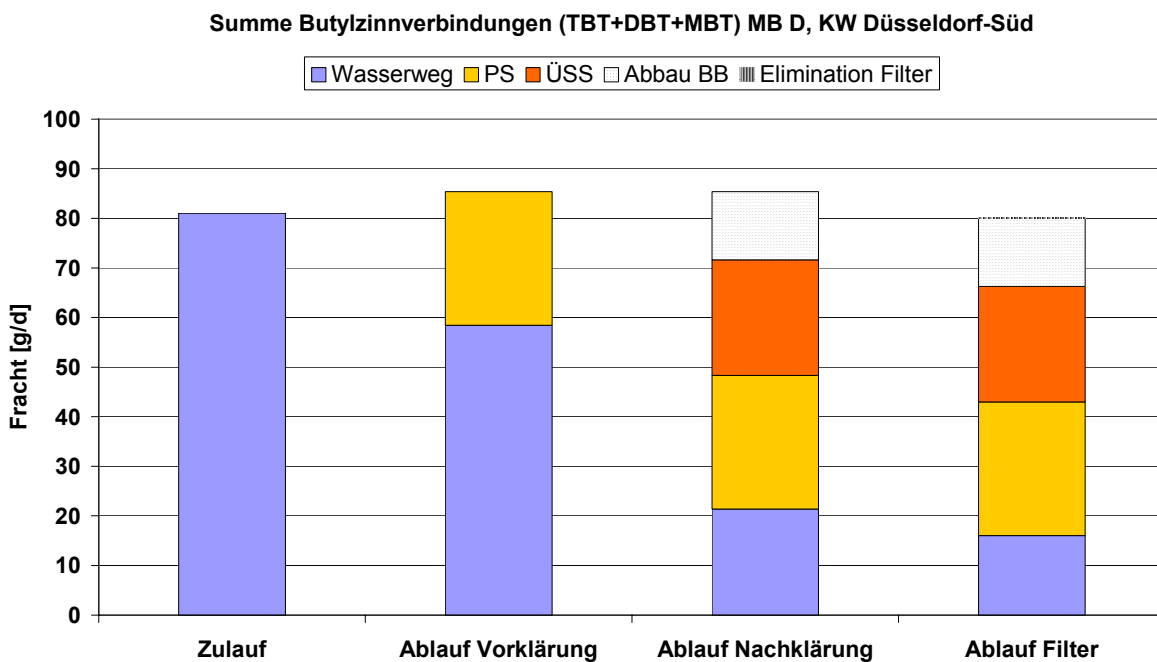


Abbildung 4-31: Bilanzierung Summe Butylzinnverbindungen (TBT+DBT+MBT) – Messblock D, KW Düsseldorf

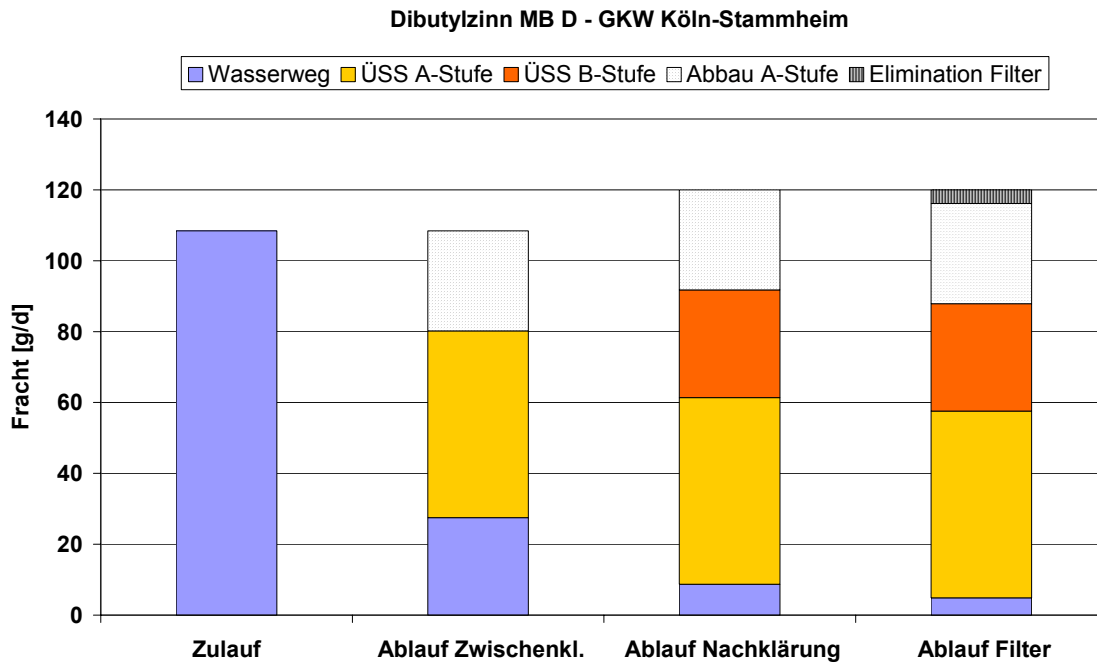


Abbildung 4-32: Bilanzierung DBT – Messblock D, GWK Köln

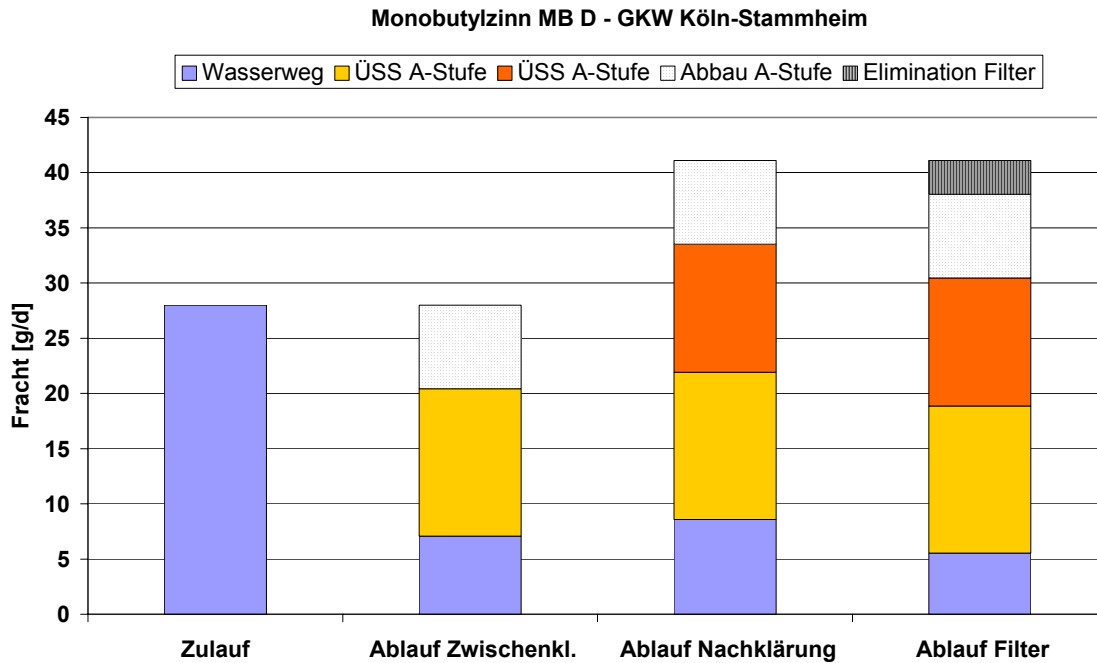


Abbildung 4-33: Bilanzierung MBT – Messblock D, GWK Köln

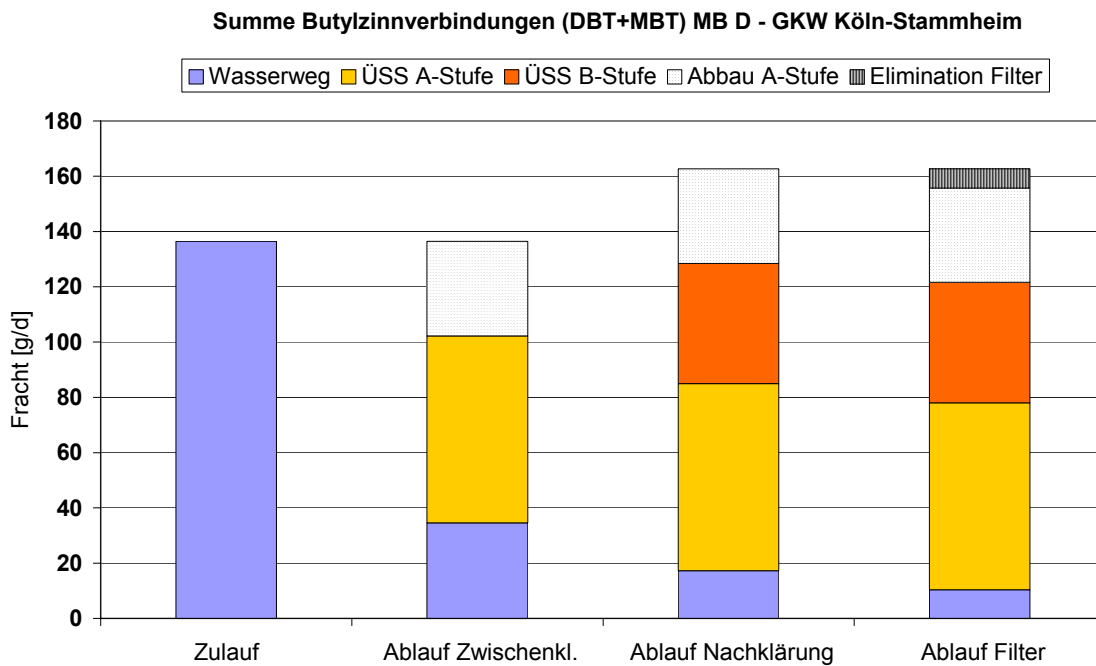


Abbildung 4-34: Bilanzierung Summe Butylzinnverbindungen (DBT+MBT) – Messblock D, KW Köln

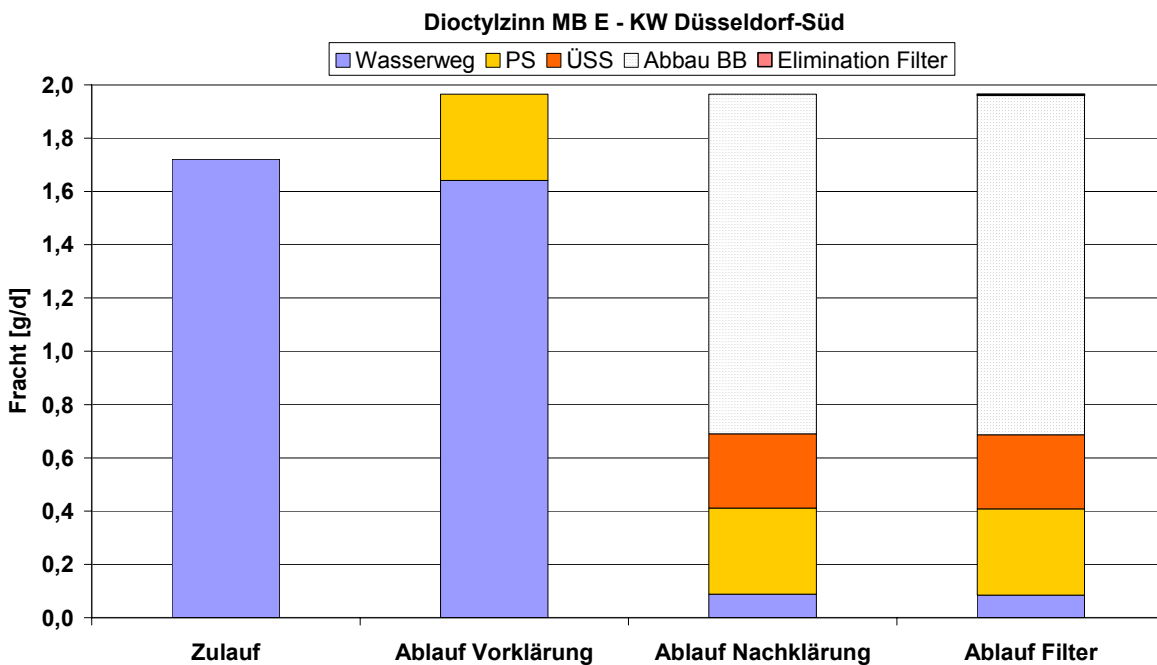


Abbildung 4-35: Bilanzierung DOT – Messblock E, KW Düsseldorf

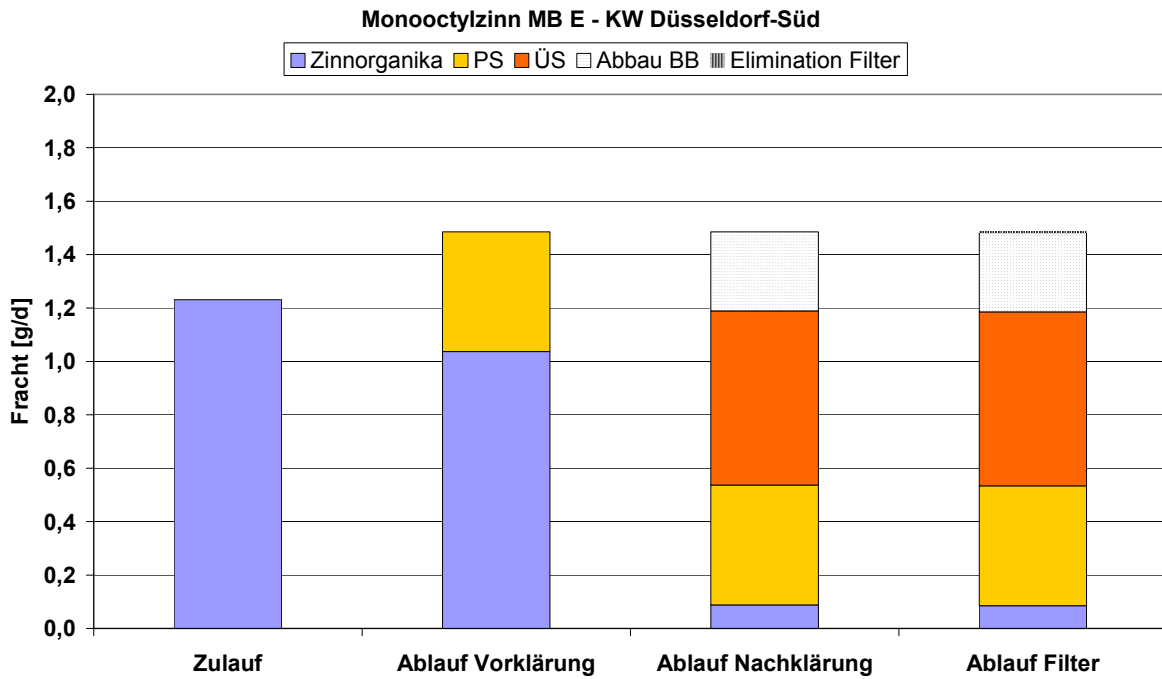


Abbildung 4-36: Bilanzierung MOT – Messblock E, KW Düsseldorf

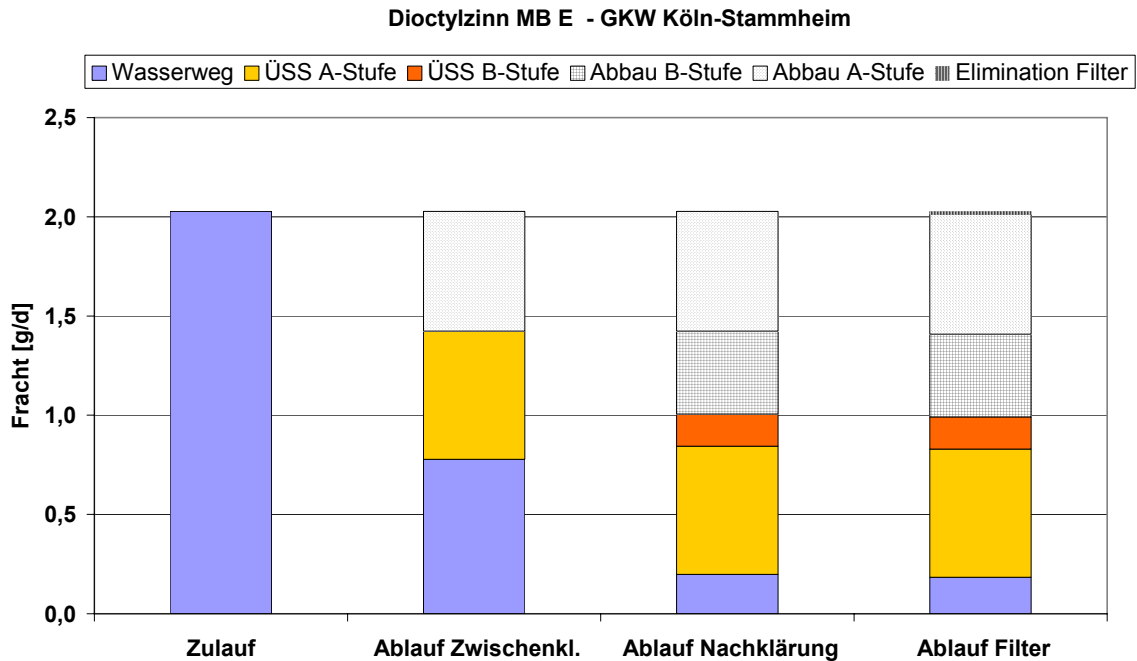


Abbildung 4-37: Bilanzierung DOT – Messblock E, GWK Köln

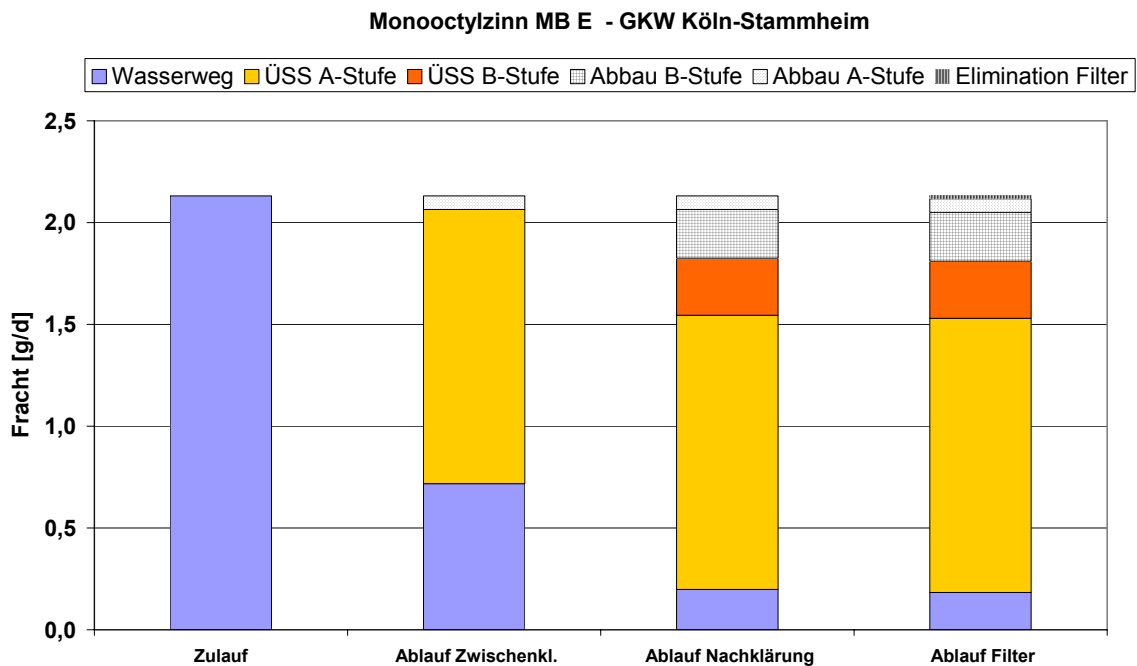


Abbildung 4-38: Bilanzierung MOT – Messblock E, GWK Köln

Tabelle 4-13: Eliminationsverhalten TBT, DBT, MBT, DOT, MOT, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
TBT				
MB D, Düsseldorf *)	> 95	70	15	< 5
DBT				
MB D, Düsseldorf *)	95	60	10	10
MB D, Köln **)	> 95	80	25	< 5
MBT				
MB D, Düsseldorf *)	65	65	20	5
MB D, Köln **)	80	90	25	10
Summe Butylzinnverbindungen				
MB D, Düsseldorf	80	60	20	5
MB D, Köln **)	90	80	25	5
DOT				
MB E, Düsseldorf ***)	95	35	75	< 5
MB E, Köln	90	40	50	< 5

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
MOT				
MB E, Düsseldorf ***)	95	90	25	< 5
MB E, Köln	90	75	15	< 5

*) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Zunahme bzw. Abnahme der Frachten durch Umwandlung von TBT zu DBT und MBT innerhalb des Reinigungsprozesses erfolgt

**) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund im Überschussschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

***) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund im Primärschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

Tabelle 4-14: Konzentrationsbetrachtung TBT, DBT, MBT, DOT, MOT, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,001 µg/l	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
TBT				
Messblock D, Düsseldorf				
Median	0,074	0,003	130	150
90 % Perzentil	0,092	0,003	140	170
10 % Perzentil	0,041	0,002	120	140
DBT				
Messblock D, Düsseldorf				
Median	0,38	0,024	620	640
90 % Perzentil	0,45	0,029	680	800
10 % Perzentil	0,23	0,018	560	590
Messblock D, Köln				
Median	0,52	0,027	1.200	1.800
90 % Perzentil	0,81	0,029	1.700	2.100
10 % Perzentil	0,21	0,021	1.200	1.600
MBT				
Messblock D, Düsseldorf				
Median	0,48	0,16	880	850
90 % Perzentil	0,50	0,17	950	1.100
10 % Perzentil	0,30	0,15	810	690

BG Wasserweg: 0,001 µg/l	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A- Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B- Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Messblock D, Köln				
Median	0,13	0,030	300	700
90 % Perzentil	0,31	0,036	460	780
10 % Perzentil	0,062	0,025	220	530
Summe Butylzinnverbindungen				
Messblock D, Düsseldorf (TBT, DBT + MBT)				
Median	0,94	0,19	1.600	1.600
90 % Perzentil	1,00	0,19	1.600	2.100
10 % Perzentil	0,61	0,18	1.600	1.400
Messblock D, Köln (DBT + MBT)				
Median	0,65	0,057	1.500	2.600
90 % Perzentil	1,11	0,065	2.200	2.900
10 % Perzentil	0,28	0,047	1.400	2.100
DOT				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	0,020	< BG	20	20
90 % Perzentil	0,021	< BG	21	28
10 % Perzentil	0,019	< BG	17	18
Messblock E, Köln				
Median	0,010	< BG	15	10
90 % Perzentil	0,013	< BG	15	12
10 % Perzentil	0,004	< BG	14	9
MOT				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	0,014	< BG	27	46
90 % Perzentil	0,016	< BG	32	47
10 % Perzentil	0,013	< BG	27	36
Messblock E, Köln				
Median	0,010	< BG	31	17
90 % Perzentil	0,012	< BG	31	17
10 % Perzentil	0,007	< BG	26	16

4.1.3.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Im Teil 1 des Forschungsvorhabens [MUN04a] wurden für MBT Eliminationen von 65 % (Düsseldorf) und 96 % (Köln), für DBT größer 90 % (Düsseldorf) und 98 % (Köln) ermittelt. Die aktuell ermittelten Werte liegen bezüglich DBT mit größer 95 %

für Köln und 95 % für Düsseldorf im gleichen Bereich. Für MBT ergibt sich in Düsseldorf eine gleich hohe Elimination, in Köln dagegen fällt sie niedriger aus.

Beim Vergleich der Zulaufkonzentrationen der beiden Teile des Forschungsvorhabens ergibt sich, dass in Teil 2 für DBT in Düsseldorf die Zulaufkonzentration ca. um den Faktor 4 höher liegt, für Köln der Wert kaum verändert ist. Für MBT zeigen sich Zunahmen in den Konzentrationen um die Faktoren 2,4 in Düsseldorf, um 1,8 in Köln. Die Ablaufkonzentrationen für MBT und DBT liegen im aktuellen Teil 2 um Faktoren von 2,3 bis 3 höher.

In [SAT02b] wurden für Zinnorganika Zu- und Ablaufkonzentrationen im Median von 17,5/8 ng/l für MBT, 18,1/7,3 ng/l für DBT und 13,7/6,5 ng/l für TBT ermittelt. Die Konzentrationen auf den Kläranlagen in Düsseldorf und Köln lagen damit deutlich höher.

4.1.3.3 Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Elimination der Zinnorganika hauptsächlich über die Sorption erfolgt. Der Abbau im Belebungsbecken mit Anteilen zwischen 10 und 25 % ist nicht unerheblich, dagegen ist die Elimination über den Filter als gering einzustufen. Diese Verteilung weicht lediglich für den Stoff DOT ab, hier zeigt sich ein höherer Anteil an biologischem Abbau als bei allen anderen Substanzen.

Gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie besteht für TBT, welches in der Liste der prioritären Stoffe im Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt ist, das Ziel, Konzentrationen von Werten nahe Null im Gewässer zu erreichen. Nach dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie [IRM05] beträgt der Grenzwert für Tributylzinnverbindungen 0,0001 µg/l für Binnengewässer als Jahresdurchschnittskonzentration. Bei der vorliegenden Untersuchung beträgt der Median für TBT im Ablauf 0,003 µg/l, alle gemessenen Einzelwerte lagen im Ablauf Filter oberhalb des angegebenen Wertes gemäß Tochterrichtlinie.

Der mögliche Grenzwert für Gewässer wird somit überschritten; die ebenfalls in [IRM05] zitierte akzeptable Höchstkonzentration von 0,002 µg/l wird im Median des betrachteten Messblockes D in Düsseldorf ebenfalls überschritten, in Messblock E (hier nicht dargestellt) allerdings sowohl im Median mit 0,0013 µg/l als auch in den Einzelwerten unterschritten.

Für DBT wird in der Gewässerqualitätsverordnung des Landes NRW ein Qualitätsziel von 0,01 µg/l genannt. Dieser Zielwert wird im Median sowohl in Düsseldorf mit 0,024 µg/l als auch in Köln mit 0,027 µg/l überschritten. Bis auf einen Einzelwert im Messblock E in Düsseldorf liegen alle Messergebnisse über dem Zielwert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kläranlagenabläufe die derzeit diskutierten Zielwerte für Gewässer z.T. deutlich überschreiten.

4.1.4 Bilanzierung der Pharmaka

Im Messprogramm wurden insgesamt 17 verschiedene Pharmaka berücksichtigt. Diese lassen sich nach ihren Indikationsgruppen entsprechend der Tabelle 4-15 aufteilen.

Tabelle 4-15: Untersuchungsprogramm der Pharmaka

Antibiotika	β-Rezeptorenblocker	Lipidsenker	Antirheumatika
Trimethoprim	Atenolol	Clofibrinsäure (Metabolit)	Naproxen
Sulfamethoxazol	Sotalol		Diclofenac
Erythromycin	Metoprolol	Bezafibrat	Ibuprofen
Clarithromycin	Bisoprolol	Antiepileptikum	Analgetikum
Roxithromycin	Propranolol	Carbamazepin	Phenazon

4.1.4.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt getrennt für die verschiedenen Indikationsgruppen gemäß Tabelle 4-15.

4.1.4.1.1 Antibiotika

In den folgenden Grafiken (Abbildung 4-40 bis Abbildung 4-47) sind die relevanten frachtbezogenen Bilanzierungen der Parameter Trimethoprim, Sulfamethoxazol, Erythromycin, Clarithromycin und Roxithromycin über die verschiedenen Behandlungsschritte der beiden Kläranlagen aufgeführt. Dabei sind die Frachten in den beprobten Schlämmen der Klärwerke nur dann in die Grafiken aufgenommen worden, wenn sie darstellbar waren.

Das Eliminationsverhalten der untersuchten Stoffe in den Verfahrensschritten der Kläranlagen ist in Tabelle 4-16 zusammengestellt. Die entsprechenden Konzentrationen können Tabelle 4-17 entnommen werden.

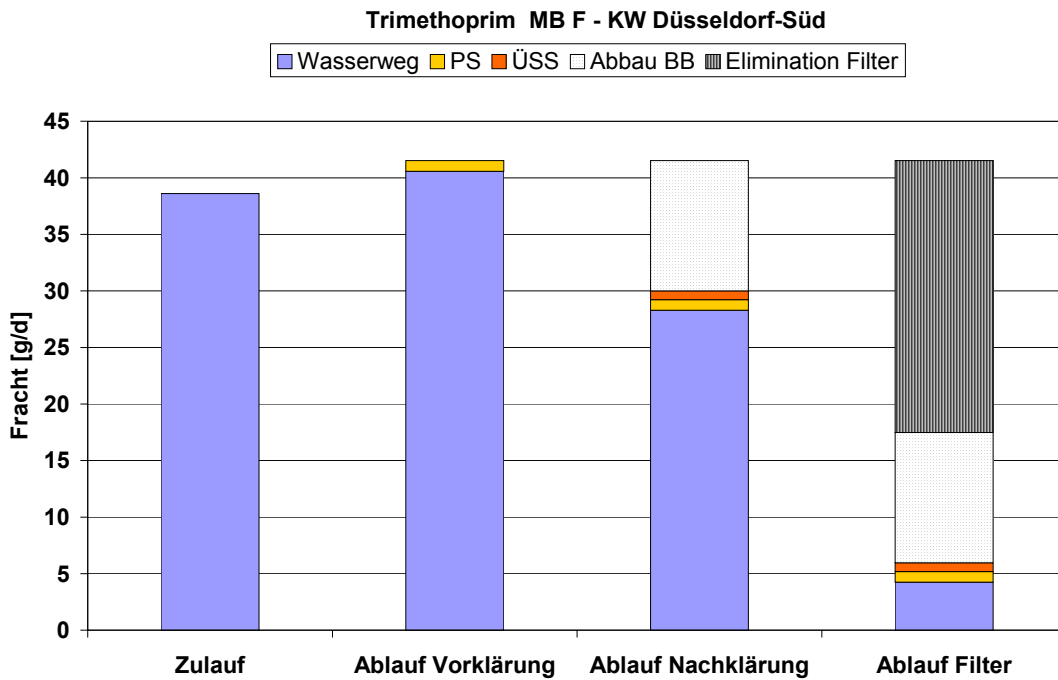


Abbildung 4-39 Bilanzierung Trimethoprim – Messblock F, KW Düsseldorf

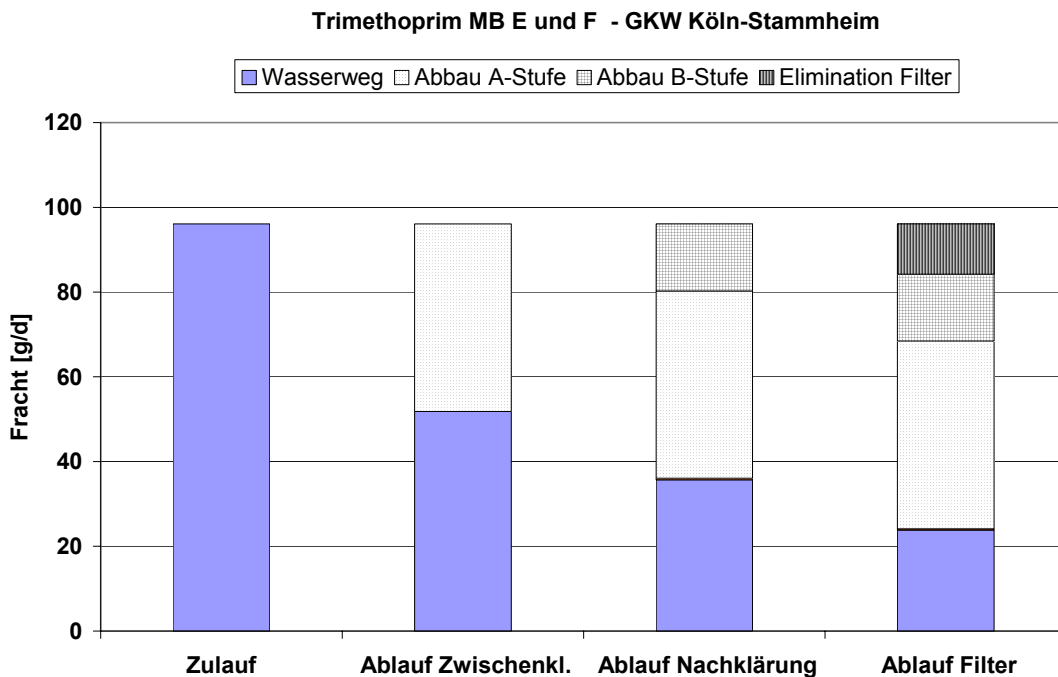


Abbildung 4-40: Bilanzierung Trimethoprim – Messblock E und F, GWK Köln

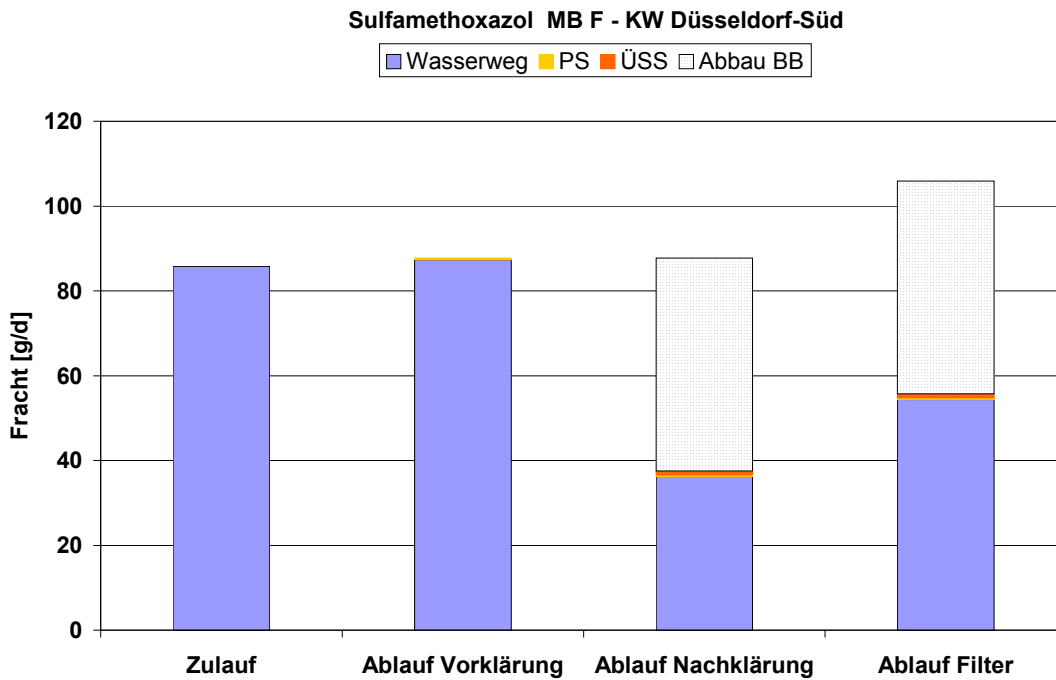


Abbildung 4-41: Bilanzierung Sulfamethoxazol – Messblock F, KW Düsseldorf

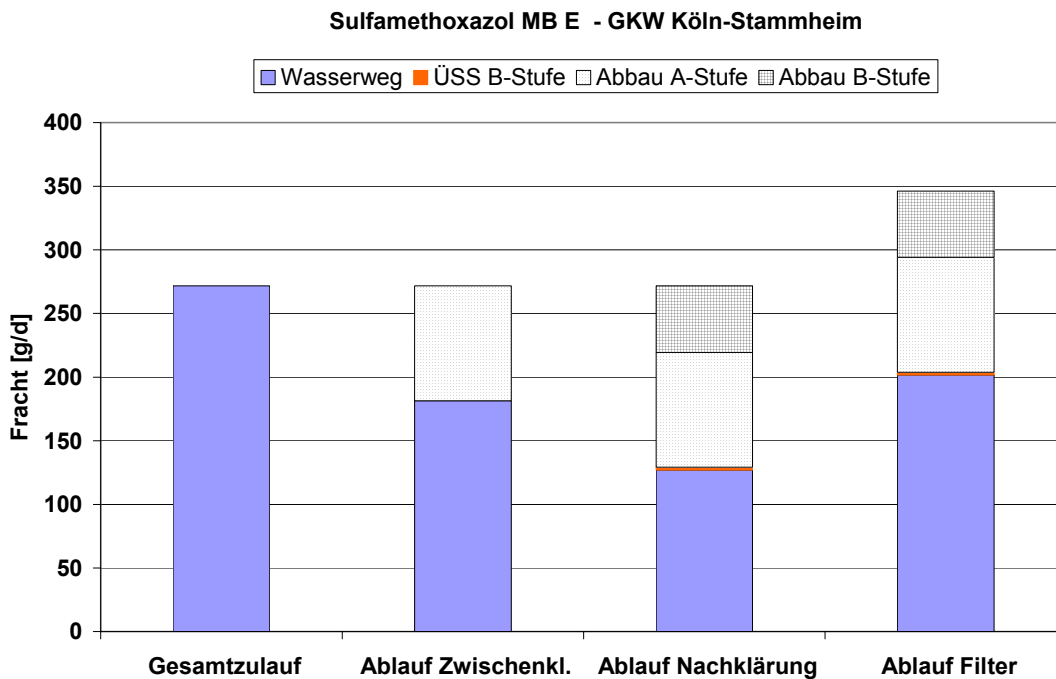


Abbildung 4-42: Bilanzierung Sulfamethoxazol – Messblock E, GWK Köln

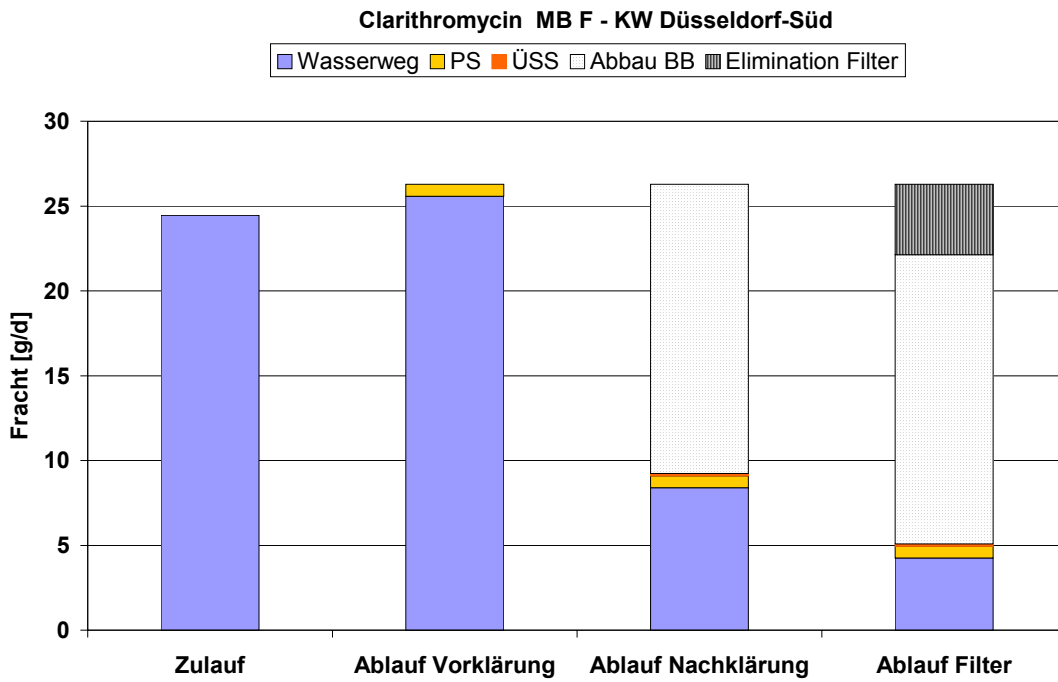


Abbildung 4-43: Bilanzierung Clarithromycin – Messblock F, KW Düsseldorf

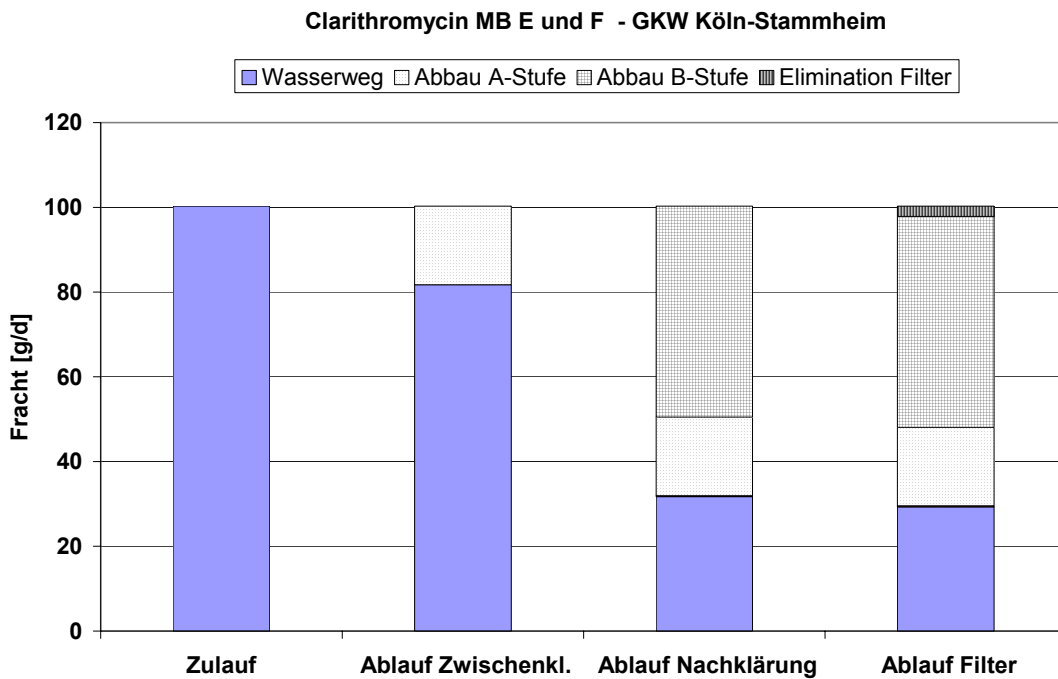


Abbildung 4-44: Bilanzierung Clarithromycin – Messblock E und F, GWK Köln

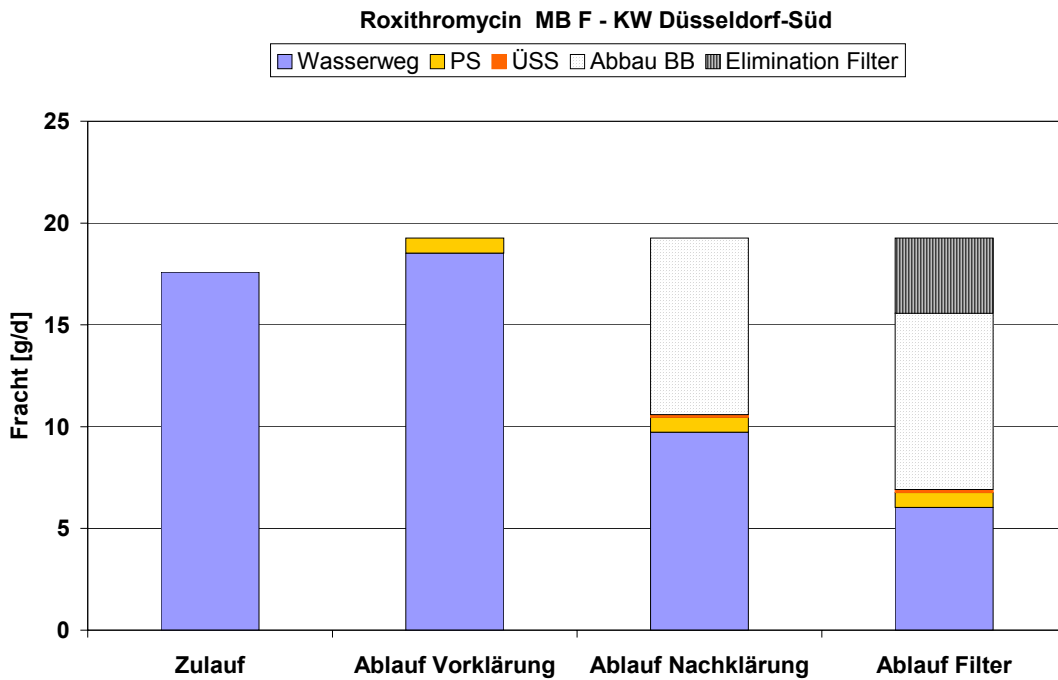


Abbildung 4-45: Bilanzierung Roxithromycin – Messblock F, KW Düsseldorf

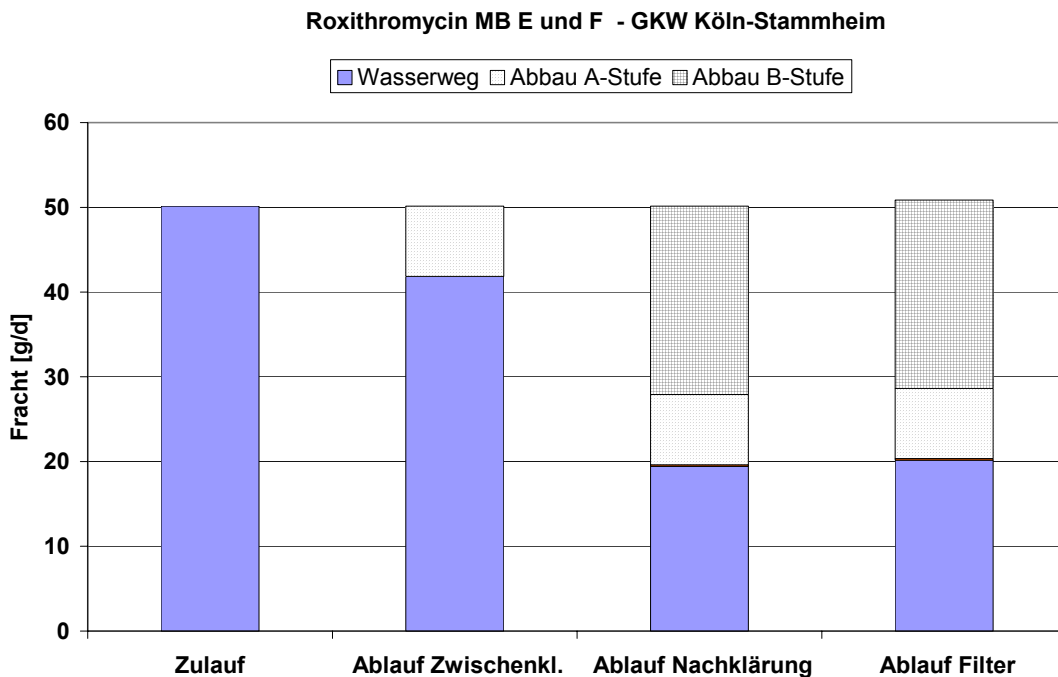


Abbildung 4-46: Bilanzierung Roxithromycin – Messblock E und F, GWK Köln

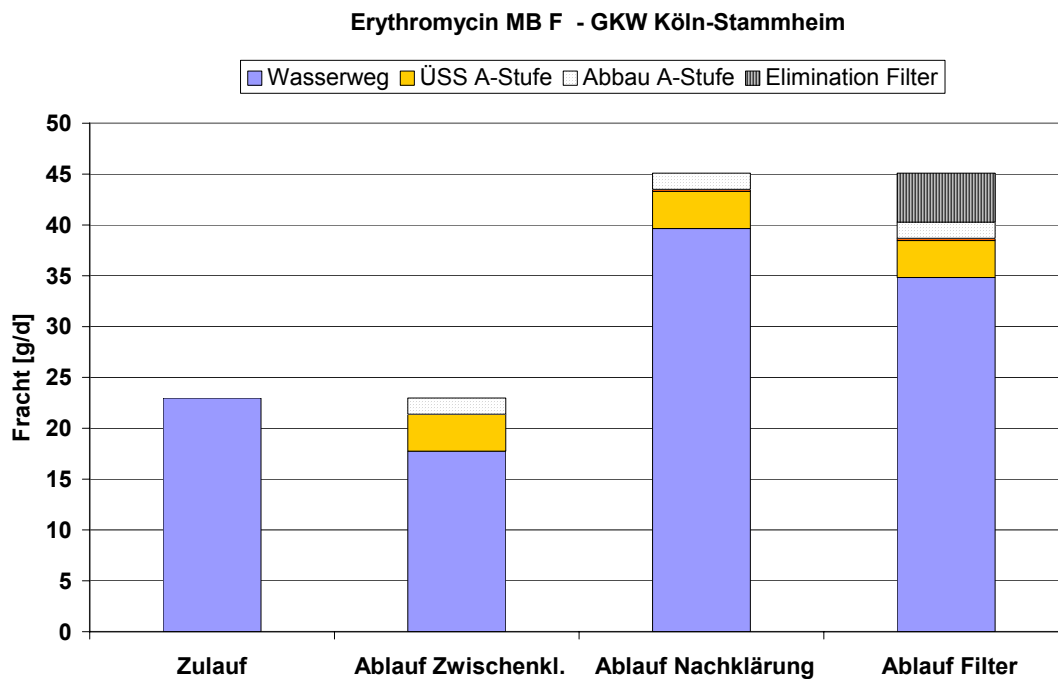


Abbildung 4-47: Bilanzierung Erythromycin – Messblock F, GWK Köln

Tabelle 4-16: Eliminationsverhalten der Antibiotika, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Trimethoprim				
MB F, Düsseldorf	> 90	< 5	30	60
MB E und F, Köln	75	< 5	60	10
Sulfamethoxazol				
MB F, Düsseldorf *)	35	< 5	50	< 5
MB E, Köln *)	25	< 5	50	< 5
Clarithromycin				
MB F, Düsseldorf	> 85	< 5	70	15
MB E und F, Köln	70	< 5	65	< 5
Roxithromycin				
MB F, Düsseldorf	70	< 5	50	20
MB E und F, Köln	60	< 5	55	< 5

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Erithromycin				
MB F, Köln**)	Anstieg über den Wasserweg	15	Anstieg über den Wasserweg	20

*) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Mehrbefund im Ablauf Filter

**) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Anstieg der Frachten über den Wasserweg

Tabelle 4-17: Konzentrationsbetrachtung der Antibiotika, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Trimethoprim				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,45	< BG	69	55
90 % Perzentil	0,47	0,071	70	63
10 % Perzentil	0,41	< BG	60	< BG
Messblock E und F, Köln				
Median	0,46	0,13	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,53	0,18	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,42	0,050	< BG	< BG
Sulfamethoxazol				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,0	0,64	< BG	67
90 % Perzentil	1,2	0,80	< BG	89
10 % Perzentil	0,89	0,61	< BG	66
Messblock E, Köln				
Median	1,3	1,2	170	140
90 % Perzentil	1,4	1,3	300	250
10 % Perzentil	1,1	0,93	110	93
Clarithromycin				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,29	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,34	< BG	120	< BG
10 % Perzentil	0,24	< BG	< BG	< BG
Messblock E und F, Köln				
Median	0,48	0,16	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,56	0,21	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,42	0,082	< BG	< BG

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Roxithromycin				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,21	0,071	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,23	0,082	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,18	0,054	< BG	< BG
Messblock E und F, Köln				
Median	0,24	0,11	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,28	0,15	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,16	0,16	< BG	< BG
Erythromycin				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	< BG	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	< BG	< BG	< BG	< BG
10 % Perzentil	< BG	< BG	< BG	< BG
Messblock F, Köln				
Median	0,11	0,19	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,11	0,22	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,11	0,15	< BG	< BG

Mit Ausnahme von Erythromycin wurden sämtliche Antibiotika im Zulauf oberhalb ihrer Bestimmungsgrenze detektiert. Die Median-Zulaufkonzentrationen der untersuchten Stoffe befinden sich für beide Kläranlagen jeweils in einem ähnlichen Bereich.

Die Betrachtung des Eliminationsverhaltens der Antibiotika lässt kein gemeinsames Verhalten für die gesamte Stoffgruppe erkennen. Während Sulfamethoxazol mit 25-35% in der Kläranlage eher schlecht entfernt wird, ist das Eliminationsverhalten von Trimethoprim mit 75-90% als gut einzustufen. Die Stoffe Clarithromycin und Roxithromycin zeigen ein mäßiges bis gutes Gesamteliminationsverhalten in einem Bereich von 60-85%.

Aus den Grafiken geht hervor, dass die Antibiotika nur sehr wenig an Feststoffen adsorbieren. In den Rohschlamm (Primär- und Überschussschlamm) wurde für alle Parameter mit Ausnahme von Erythromycin ein Frachtanteil von weniger als 5% der Zulauffracht detektiert. Somit ist der Sorptionsanteil vernachlässigbar. Ein wesentlicher Anteil an der Gesamtelimination der Antibiotika ist auf einen biologischen Abbau in den Belebungsbecken zurückzuführen. Ein signifikanter Unterschied des biologischen Abbaus ist zwischen den beiden Klärwerken nicht zu erkennen, obwohl der

Abbau im GWK Köln bereits in der A-Stufe beginnt. Dabei sind Sulfamethoxazol und Trimethoprim einem Abbau in der A-Stufe des GWK Köln sehr zugänglich, während die restlichen Stoffe im Wesentlichen in der B-Stufe entfernt werden.

Für die Parameter Trimethoprim, Clarithromycin und Roxithromycin konnte eine messbare Elimination durch die Filterstufe nachgewiesen werden, die für den Parameter Trimethoprim sogar bis zu 60% des Gesamtzulaufs (das entspricht 85% des Zulaufes zur Filterstufe) betrug. Ein derartiges Verhalten wurde jedoch nur auf dem KW Düsseldorf beobachtet, eine entsprechende Elimination der Filterstufe des GWK Köln lag nicht vor. Die Bilanzen der Substanz Sulfamethoxazol konnten nicht vollständig geschlossen werden, da ein Konzentrationsanstieg in der Filterstufe beobachtet wurde, welcher mit großer Wahrscheinlichkeit nicht real vorliegt, sondern auf Mess- und Bilanzierungsungenauigkeiten zurückgeführt werden muss.

4.1.4.1.2 β -Rezeptorenblocker

Sämtliche β -Rezeptorenblocker wurden auf den Klärwerken oberhalb ihrer Bestimmungsgrenze detektiert. Die Median-Zulaufkonzentrationen der jeweiligen Parameter befinden sich für beide Klärwerke in einem ähnlichen Bereich. Die folgenden Grafiken (Abbildung 4-48 bis Abbildung 4-57) zeigen den Abbauweg der Stoffe im Verlauf der Behandlungsschritte der Kläranlagen. Das Eliminationsverhalten der Parameter ist in Tabelle 4-18 zusammengestellt, die entsprechenden gemessenen Konzentrationen sind Tabelle 4-19 zu entnehmen.

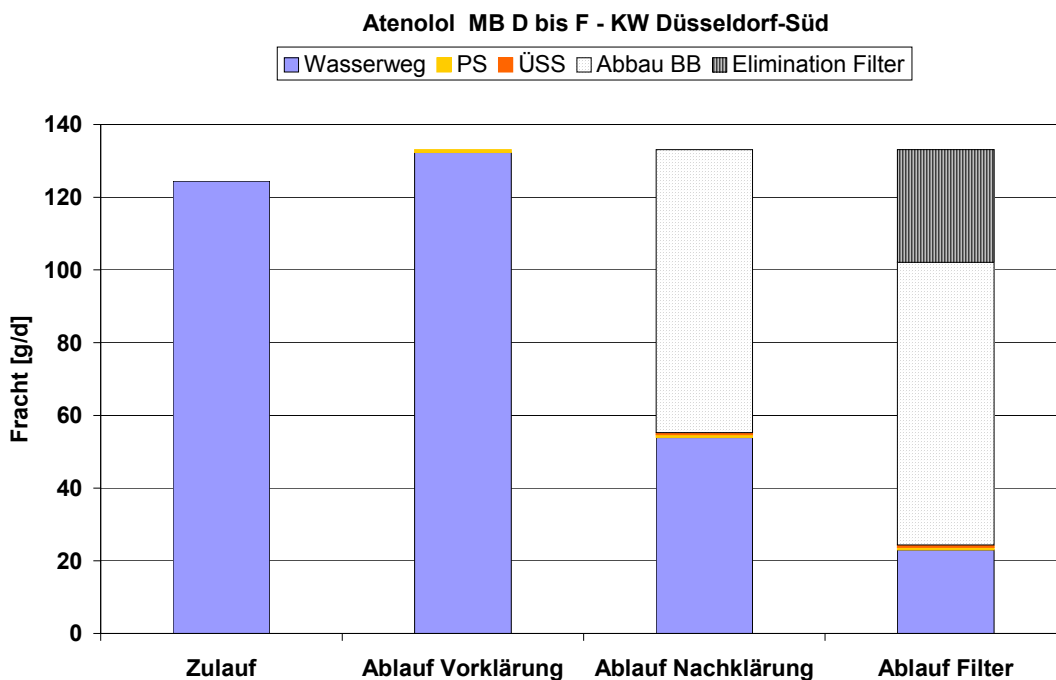


Abbildung 4-48: Bilanzierung Atenolol, Messblock D bis F, KW Düsseldorf

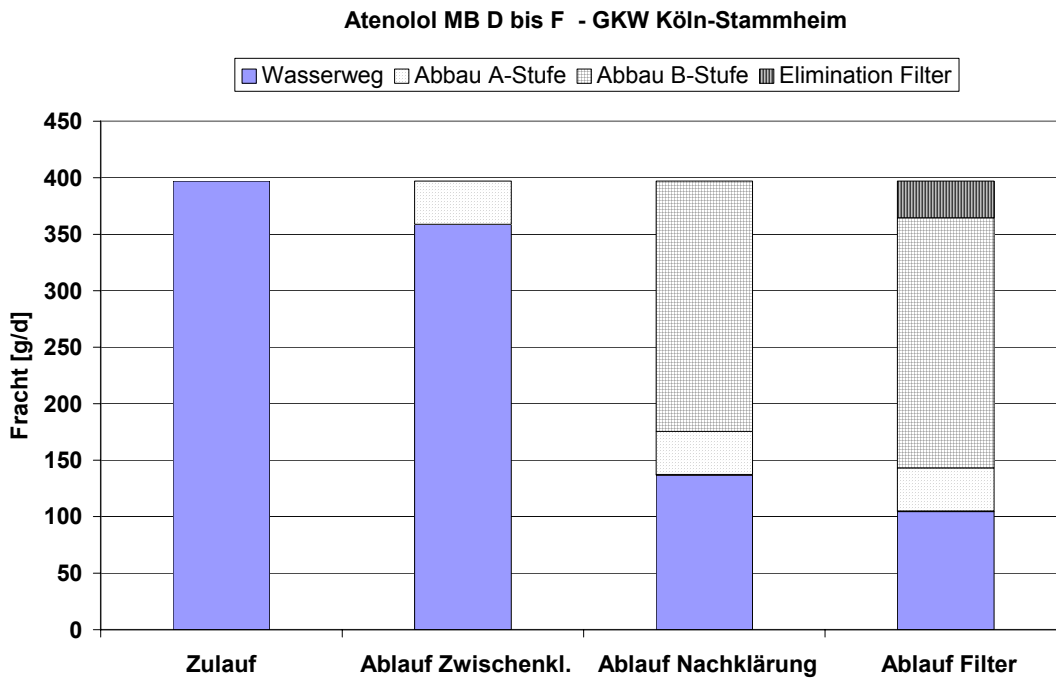


Abbildung 4-49: Bilanzierung Atenolol, Messblock D bis F, GWK Köln

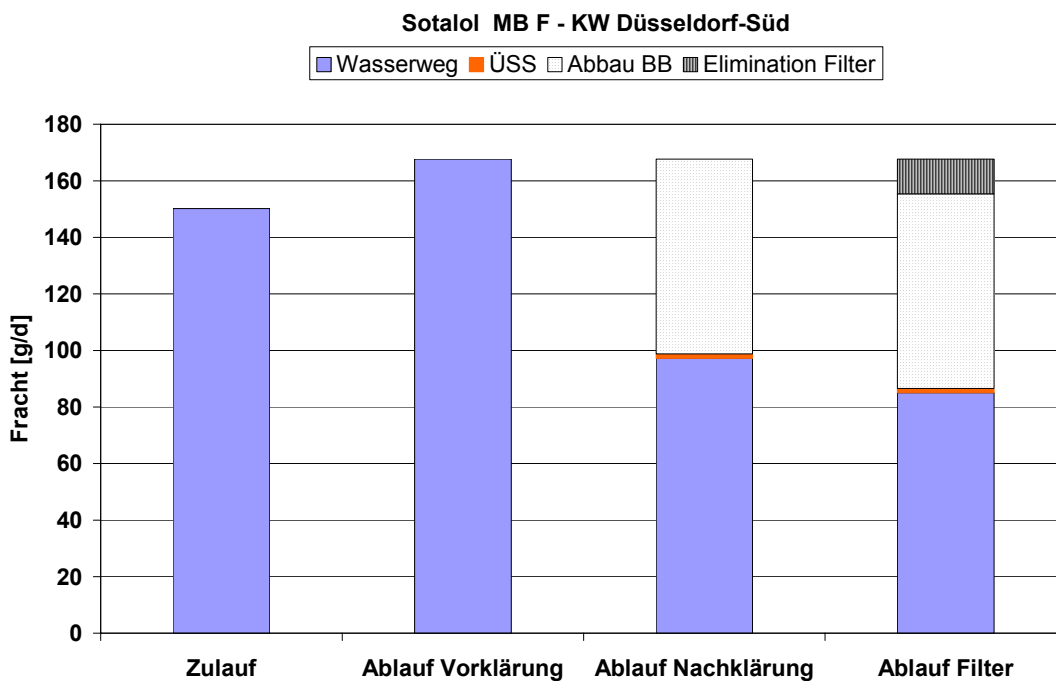


Abbildung 4-50: Bilanzierung Sotalol, Messblock F, KW Düsseldorf

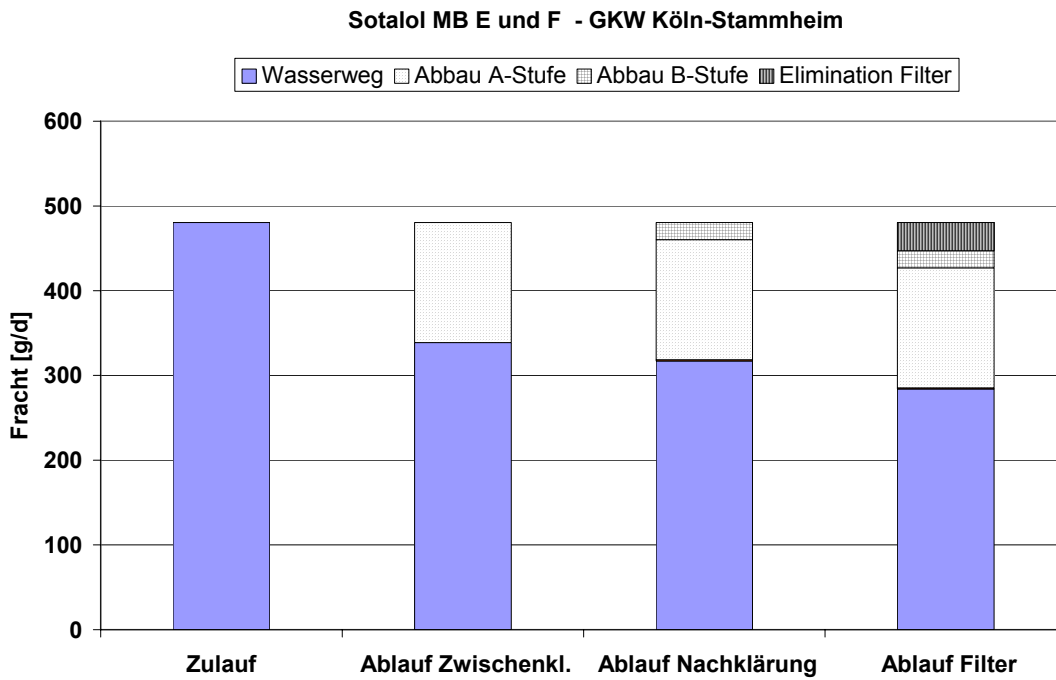


Abbildung 4-51: Bilanzierung Sotalol, Messblock E und F, GWK Köln

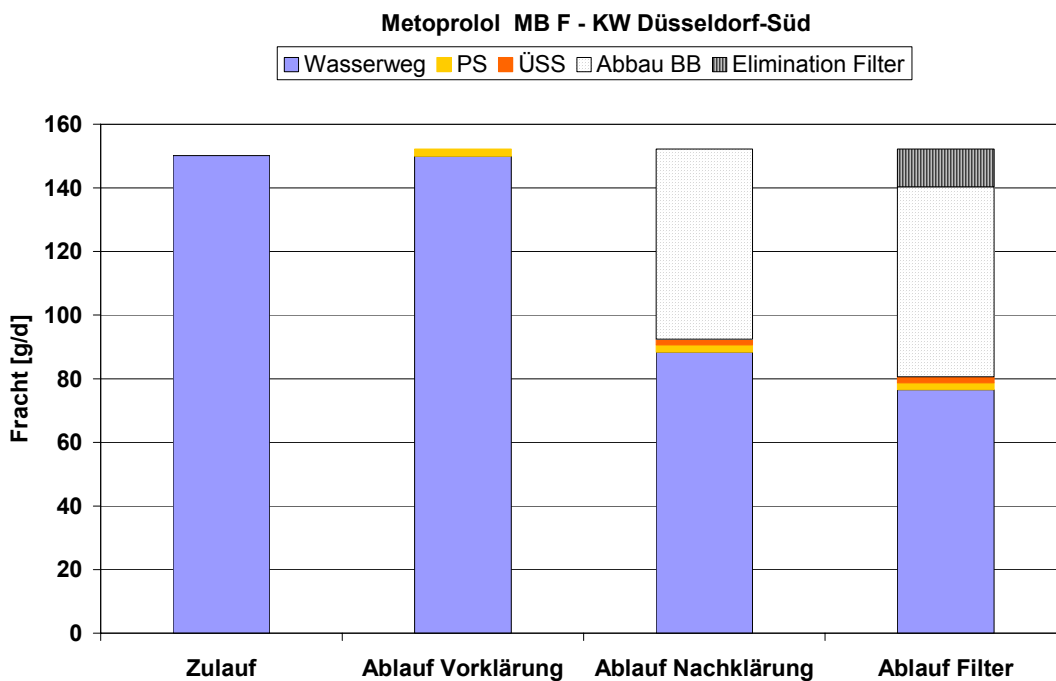


Abbildung 4-52: Bilanzierung Metoprolol, Messblock F, KW Düsseldorf

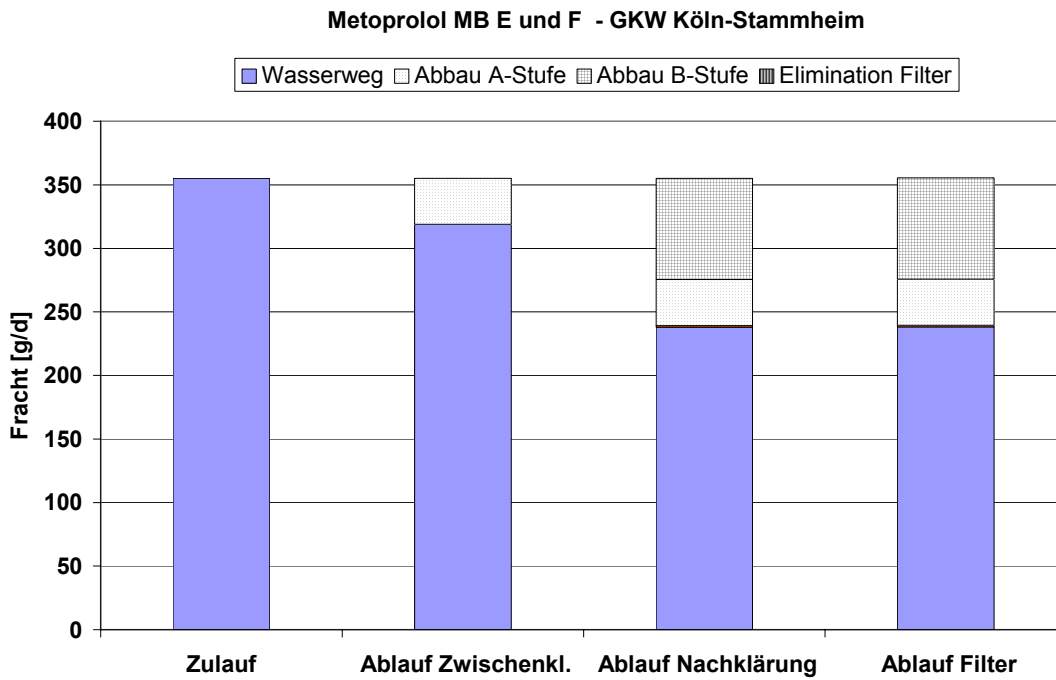


Abbildung 4-53: Bilanzierung Metoprolol, Messblock E und F, GWK Köln

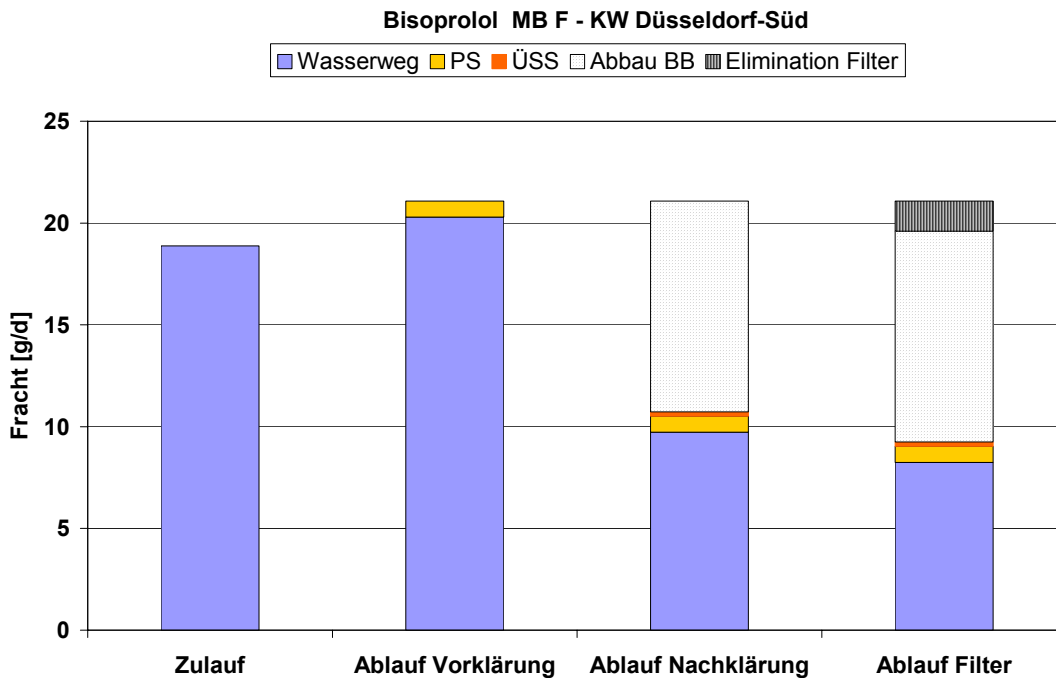


Abbildung 4-54: Bilanzierung Bisoprolol, Messblock F, KW Düsseldorf

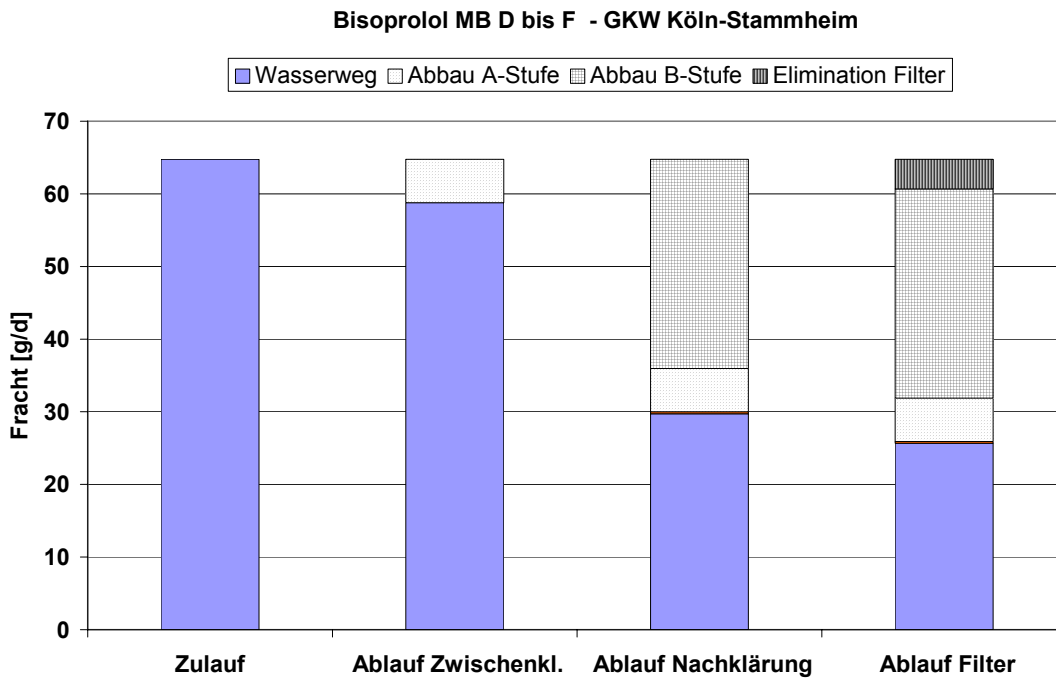


Abbildung 4-55: Bilanzierung Bisoprolol, Messblock D bis F, GWK Köln

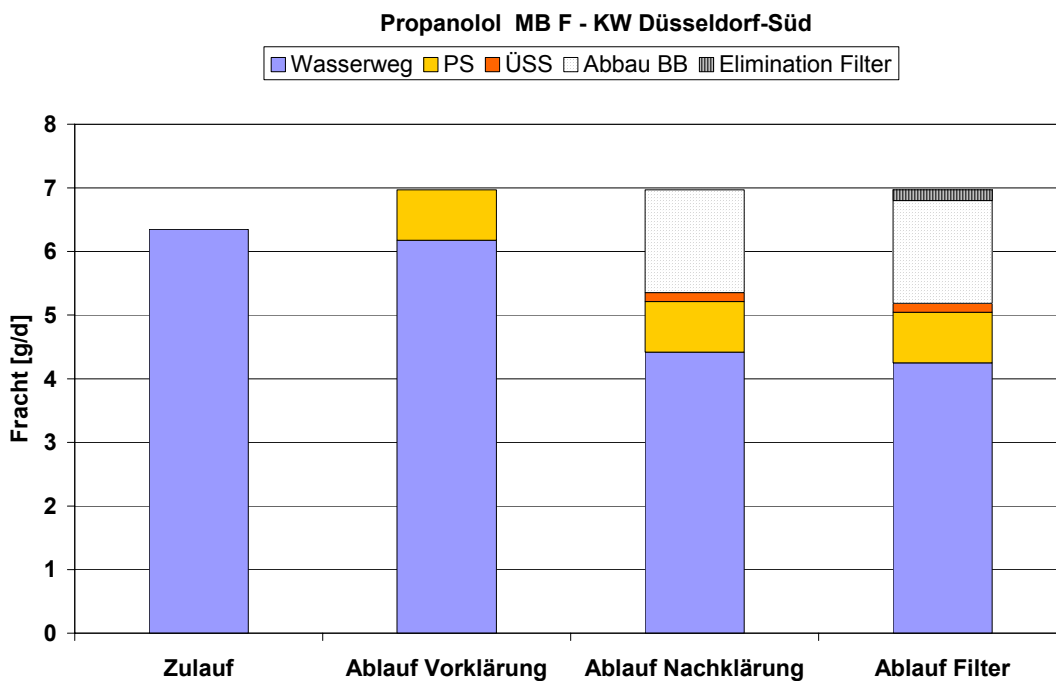


Abbildung 4-56: Bilanzierung Propranolol, Messblock F, KW Düsseldorf

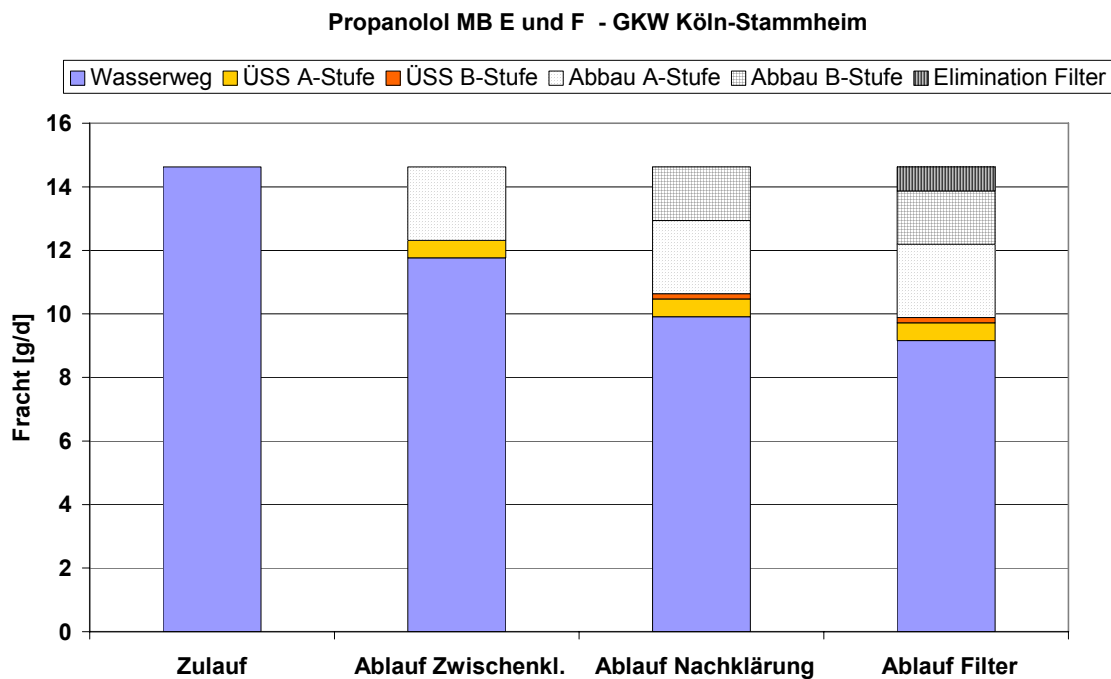


Abbildung 4-57: Bilanzierung Propranolol, Messblock E und F, GWK Köln

Tabelle 4-18: Eliminationsverhalten der β -Rezeptorenblocker, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Atenolol				
MB D bis F, Düsseldorf	80	< 5	60	20
MB D bis F, Köln	75	< 5	65	10
Sotalol				
MB F, Düsseldorf *)	45	< 5	45	10
MB E und F, Köln	40	< 5	35	5
Metoprolol				
MB F, Düsseldorf	50	< 5	40	10
MB E und F, Köln	35	< 5	35	< 5

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Bisoprolol				
MB F, Düsseldorf *)	55	5	55	10
MB D bis F, Köln	60	< 5	55	5
Propranolol				
MB F, Düsseldorf **)	> 35	15	25	< 5
MB E und F, Köln	> 35	5	25	5

*) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Minderbefund Zulauf oder Mehrbefund Ablauf Vorklärung (VK)

**) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Minderbefund Zulauf oder Mehrbefund Ablauf VK oder Mehrbefund Primärschlamm

Tabelle 4-19: Konzentrationsbetrachtung der β -Rezeptorenblocker, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,05 $\mu\text{g/l}$ BG Schlämme 50 $\mu\text{g/kg TS}$	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$]	[$\mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$]
Atenolol				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	1,5	0,27	< BG	< BG
90 % Perzentil	2,0	0,51	< BG	140
10 % Perzentil	1,1	0,10	< BG	< BG
Messblock D bis F, Köln				
Median	1,90	0,57	130	< BG
90 % Perzentil	1,60	0,91	360	94
10 % Perzentil	2,20	0,39	100	< BG
Sotalol				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,8	1,0	52	110
90 % Perzentil	1,9	1,2	54	140
10 % Perzentil	1,6	0,93	51	95
Messblock E und F, Köln				
Median	2,3	1,5	100	81
90 % Perzentil	2,7	2,0	310	190
10 % Perzentil	1,3	1,1	76	57

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Metoprolol				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,7	0,90	180	130
90 % Perzentil	1,8	0,96	200	160
10 % Perzentil	1,5	0,81	160	100
Messblock E und F, Köln				
Median	1,7	1,3	140	81
90 % Perzentil	2,2	1,6	450	210
10 % Perzentil	1,6	1,1	100	66
Bisoprolol				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,22	0,10	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,24	0,12	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,20	0,092	< BG	< BG
Messblock D bis F, Köln				
Median	0,31	0,14	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,21	0,26	65	< BG
10 % Perzentil	0,53	0,08	< BG	< BG
Propranolol				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,07	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,09	< BG	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,06	< BG	< BG	< BG
Messblock E bis F, Köln				
Median	0,07	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,09	< BG	51	< BG
10 % Perzentil	0,06	< BG	< BG	< BG

Wie aus Tabelle 4-18 hervorgeht, zeigt die Gruppe der β -Rezeptorenblocker ein eher mäßiges Gesamteliminationsverhalten, wobei Atenolol mit 70-80% am besten entfernt wird, während Sotalol und Metoprolol mit 35-50% das schlechteste Eliminationsverhalten der β -Rezeptorenblocker aufweisen. Der Parameter Propranolol konnte hinsichtlich seiner Gesamtelimination nicht eindeutig beurteilt werden, da die Konzentrationen im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen und die Elimination somit als Mindestwert anzusehen ist, der unter Annahme der Bestimmungsgrenze als Ablaufkonzentration berechnet wurde.

Sorptionsprozesse an den Schlamm spielen für die Stoffgruppe der β -Rezeptorenblocker eine untergeordnete Rolle. Für die meisten Parameter macht der Sorptionsanteil weniger als 5% der Gesamtelimination aus, lediglich für Propanolol ergab sich ein rechnerischer Sorptionsanteil von 5-15 %. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch für Propanolol keine Funde oberhalb der Bestimmungsgrenze im Schlamm vorlagen. Die Annahme der Konzentration im Schlamm in Höhe der Bestimmungsgrenze ergab jedoch bei der geringen Zulaufkonzentration von Propanolol eine rechnerische Fracht in den Rohschlämmen von bis zu 15% der Gesamtfracht, die somit jedoch einem theoretischen Maximum entspricht.

Der biologische Abbau in den Belebungsbecken macht einen wesentlichen Anteil an der Gesamtelimination der untersuchten Stoffe aus. Ein signifikanter Unterschied des biologischen Abbaus ist zwischen den beiden Klärwerken nicht zu erkennen, obwohl der Abbau im GWK Köln bereits in der dort vorhandenen A-Stufe beginnt. Dabei sind die Stoffe Sotalol und Propanolol einem Abbau bereits in der A-Stufe sehr zugänglich, während die restlichen Stoffe im Wesentlichen in der B-Stufe entfernt werden.

Für alle Stoffe wurde eine weitere Reduzierung der Frachten im Wasserweg über die Filterstufe festgestellt, wobei eine tendenziell größere Filterelimination auf dem KW Düsseldorf vorlag. Insbesondere für die Stoffe Atenolol, Sotalol und Bisoprolol ist der Rückhalt über den Filter mit 10-20 % der Gesamtelimination nicht unwesentlich.

Die Bilanzen der Parameter Sotalol, Bisoprolol und Propanolol ließen sich nicht immer vollständig schließen, da ein rechnerischer Anstieg der Frachten zwischen dem Zulauf und dem Ablauf der Zwischenklärung des Klärwerkes Düsseldorf zu beobachten war. Dieser Anstieg ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht real, sondern auf Mess- oder Bilanzierungsungenauigkeiten zurückzuführen.

4.1.4.1.3 Lipidsenker

Die beiden untersuchten Lipidsenker Clofibrinsäure und Bezafibrat wurden im Zulauf beider Kläranlagen oberhalb ihrer Bestimmungsgrenze detektiert. Im Ablauf des Klärwerkes Düsseldorf lagen die Konzentrationen beider Stoffe unterhalb der Bestimmungsgrenze, während auf dem GWK Köln auch im Ablauf noch messbare Konzentrationen gefunden wurden.

Die Darstellung des Verhaltens der untersuchten Lipidsenker ist den folgenden Grafiken (Abbildung 4-58 bis Abbildung 4-61) zu entnehmen. Eine Übersicht über die Eliminationswerte gibt Tabelle 4-20. Die dazugehörigen Konzentrationen sind in Tabelle 4-21 zusammengestellt.

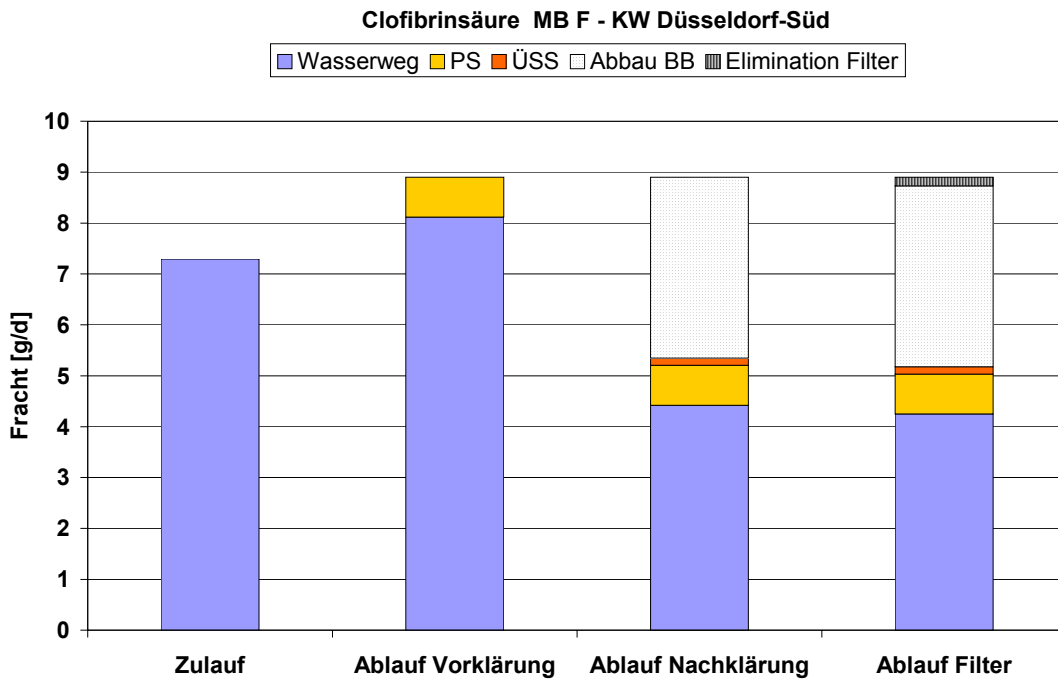


Abbildung 4-58: Bilanzierung Clofibrinsäure, Messblock F, KW Düsseldorf

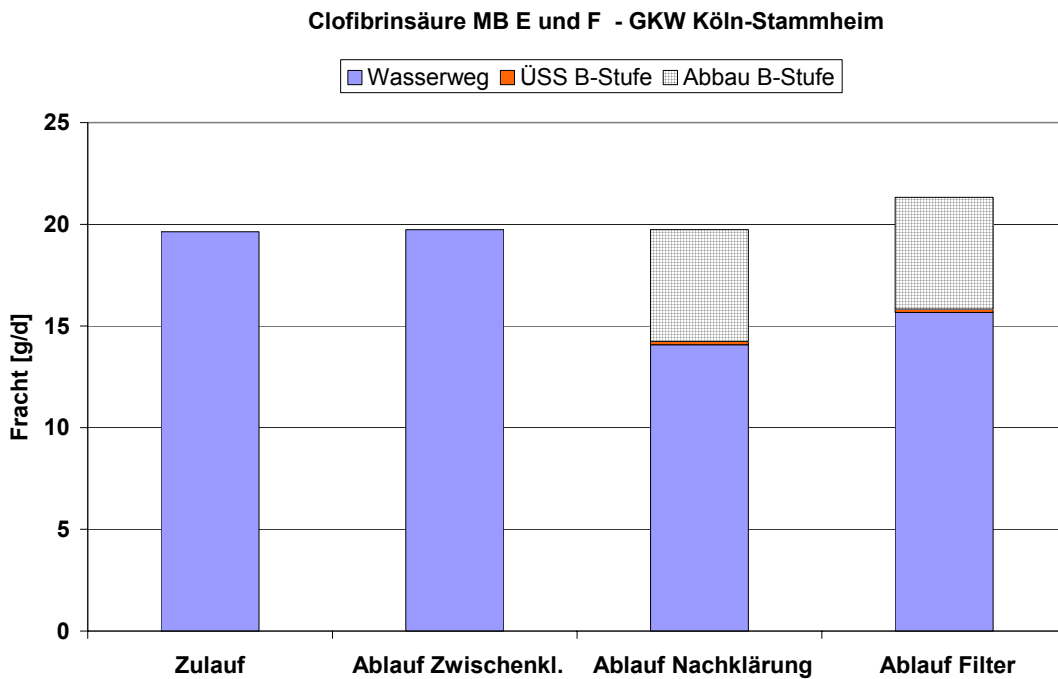


Abbildung 4-59: Bilanzierung Clofibrinsäure, Messblock E und F, GWK Köln

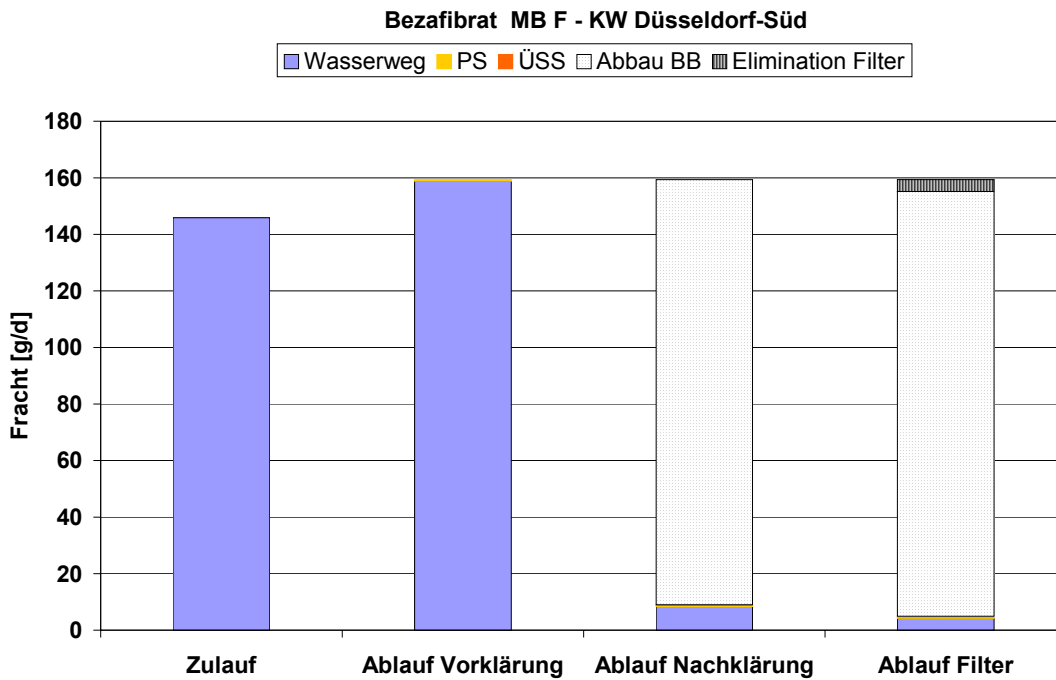


Abbildung 4-60: Bilanzierung Bezafibrat, Messblock F, KW Düsseldorf

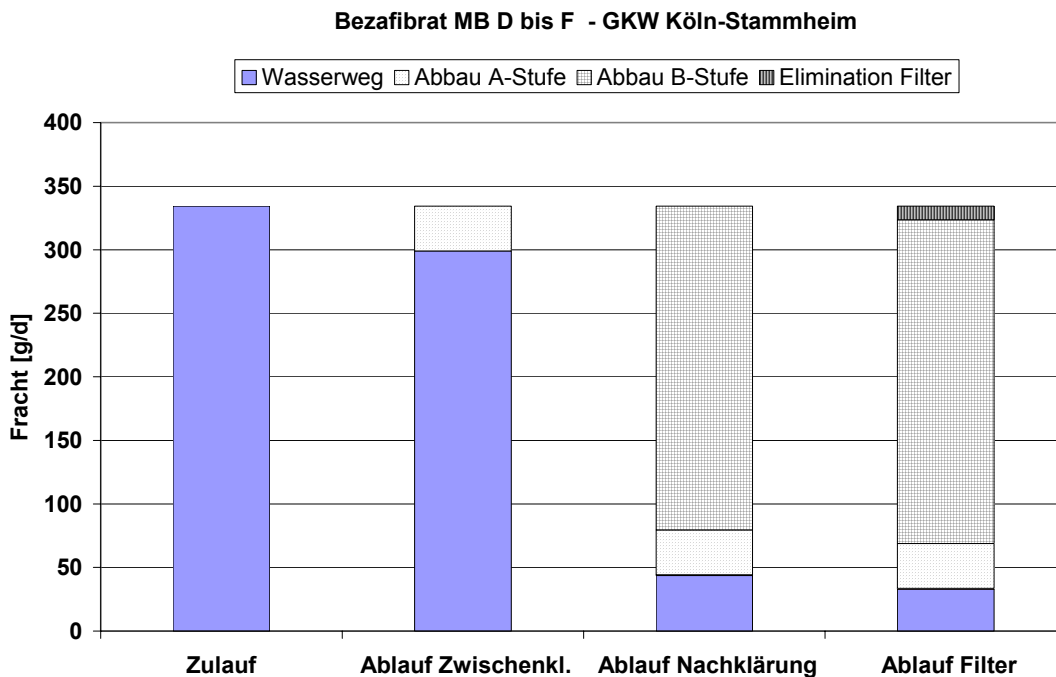


Abbildung 4-61: Bilanzierung Bezafibrat, Messblock D bis F, GW Köln

Tabelle 4-20: Eliminationsverhalten der Lipidsenker, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Clofibrinsäure				
MB F, Düsseldorf *)	> 40	10	50	< 5
MB E bis F, Köln**)	20	< 5	25	< 5
Bezafibrat				
MB F, Düsseldorf *)	> 95	< 5	100	5
MB D bis F, Köln	90	< 5	85	< 5

*) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Minderbefund Zulauf oder Mehrbefund Ablauf VK

***) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Anstieg zwischen Ablauf Nachklärung (NK) und Ablauf Filter

Tabelle 4-21: Konzentrationsbetrachtung der Lipidsenker, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Clofibrinsäure				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,085	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,10	< BG	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,082	< BG	< BG	< BG
Messblock E und F, Köln				
Median	0,094	0,086	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,66	0,14	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,067	0,050	< BG	< BG
Bezafibrat				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,7	< BG	94	< BG
90 % Perzentil	1,8	< BG	99	< BG
10 % Perzentil	1,4	< BG	84	< BG
Messblock D bis F, Köln				
Median	1,6	0,18	180	< BG
90 % Perzentil	2,6	0,53	560	99
10 % Perzentil	0,87	0,13	61	< BG

Das Gesamteliminationsverhalten der Clofibrinsäure ist mit 30-40% als mäßig bis schlecht einzustufen, während das Bezafibrat mit 90-95% in den Verfahrensstufen der Kläranlage sehr gut eliminiert wird.

Die Median-Zulaufkonzentrationen der jeweiligen Stoffe liegen für beide Kläranlagen in einem ähnlichen Bereich. Dies gilt auch für die Ablaufkonzentrationen, soweit hierfür eine Detektion oberhalb der Bestimmungsgrenze noch möglich war.

Die Sorption an Feststoffe spielt für beide Lipidsenker eine untergeordnete Rolle. Für die Clofibrinsäure scheinen die abgebildeten Frachten in Abbildung 4-58 sowie der rechnerische Sorptionsanteil von 10% auf dem Klärwerk Süd zwar zunächst auf eine gewisse Sorptionsneigung des Stoffes hinzuweisen. Die im Schlamm gemessenen Konzentrationen liegen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Annahme der Bestimmungsgrenze als Konzentration im Schlamm ergab in diesem Fall durch die geringe Zulauffracht der Clofibrinsäure eine rechnerische Fracht in den Rohschlämmen von bis zu 10% der Gesamtfracht.

Der wesentliche Anteil der Gesamtelimination ergibt sich sowohl für die Clofibrinsäure als auch für Bezafibrat aus dem biologischen Abbau in den Belebungsbecken, welcher im GWK Köln bereits in der A-Stufe beginnt und sich in der B-Stufe fortsetzt. Bezafibrat wird dabei schon in der A-Stufe etwa um ein Drittel abgebaut, während Clofibrinsäure diesem Abbau weniger gut zugänglich ist und im Wesentlichen in der B-Stufe eliminiert wird. Durch die zweistufige Verfahrensweise ist keine verbesserte Eliminationsleistung des GWK Köln gegenüber dem KW Düsseldorf zu erkennen.

Der Abbau in den Filterstufen der Kläranlagen ist für die Clofibrinsäure vernachlässigbar. Auch für Bezafibrat ist der Anteil des Rückhalts durch den Filter an der Gesamtelimination mit 5% gering. Bezogen auf den Filterzulauf lässt sich jedoch für diesen Parameter eine Elimination von bis zu 50% (Düsseldorf) bzw. 20% (Köln) feststellen.

Zum Teil waren die Bilanzen der untersuchten Parameter nicht vollständig schließbar, da ein Anstieg der Frachten über den Wasserweg festgestellt wurde. Der Anstieg trat teilweise zwischen Zulauf und Ablauf Vorklärung und in einem Fall zwischen dem Ablauf Nachklärung und der Filterstufe auf. Das beobachtete Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht real, sondern auf Mess- oder Bilanzierungsungenauigkeiten zurückzuführen und führt zu geringfügigen Ungereimtheiten in der Bilanz.

4.1.4.1.4 Carbamazepin

Als Vertreter der Gruppe der Antiepileptika wurde der Stoff Carbamazepin in die Untersuchung aufgenommen. Sowohl im Zulauf als im Ablauf beider Kläranlagen wurde dieser Parameter oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die gemessenen Zu- und Ablaufkonzentrationen lagen für beide Einzugsgebiete in einem ähnlichen Bereich.

Die folgenden Grafiken (Abbildung 4-62 bis Abbildung 4-44) bilden das Eliminationsverhalten von Carbamazepin in den verschiedenen Behandlungsschritten ab. Eine Übersicht über die Eliminationswerte ist Tabelle 4-22 zu entnehmen. Die entsprechenden Konzentrationen sind in Tabelle 4-22 zusammengestellt.

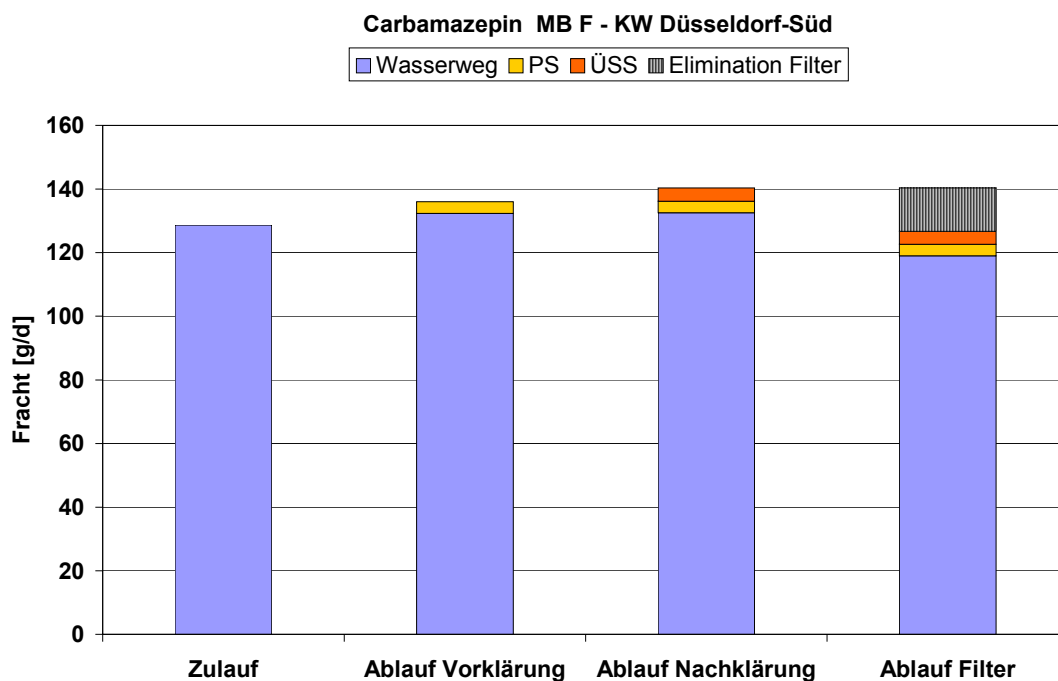


Abbildung 4-62: Bilanzierung Carbamazepin, Messblock F, KW Düsseldorf

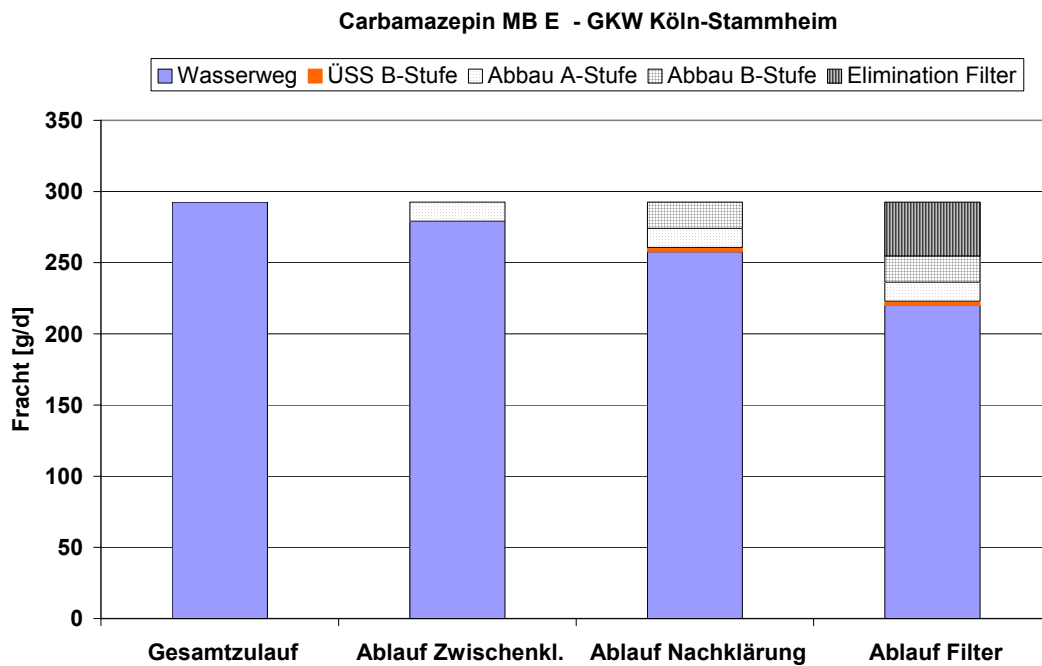


Abbildung 4-63: Bilanzierung Carbamazepin, Messblock E, GWK Köln

Tabelle 4-22: Eliminationsverhalten von Carbamazepin, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
MB F, Düsseldorf	10	< 5	< 5	10
MB E, Köln	25	< 5	10	15

Tabelle 4-23: Konzentrationsbetrachtung von Carbamazepin, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Messblock F, Düsseldorf				
Median	1,5	1,4	260	290
90 % Perzentil	1,5	1,6	310	330
10 % Perzentil	1,4	1,3	220	280
Messblock E und F, Köln				
Median	1,4	1,2	280	180
90 % Perzentil	1,8	1,4	890	410
10 % Perzentil	1,2	1,1	170	160

Mit Carbamazepin liegt ein Stoff vor, der in kommunalen Kläranlagen mit einer Gesamtelimination von 10-25 % nur schlecht eliminiert wird. Im Gegensatz zu den restlichen Pharmaka spielt der biologische Abbau in den Belebungsbecken für diesen Parameter nicht die wesentliche Rolle. Die auf dem Klärwerk Düsseldorf beobachtete biologische Elimination ist mit <5 % vernachlässigbar, in den Belebungsbecken des GWK Köln wurden insgesamt 10 % der Zulaufmenge zu etwa gleichen Teilen in der A-Stufe sowie in der anschließenden B-Stufe abgebaut.

Messbare Konzentrationen wurden auch in den Rohschlammfraktionen der beiden Kläranlagen gefunden. Mit einer Sorption von <5 % bezogen auf die Gesamtmenge kann dieser Eliminationsweg jedoch vernachlässigt werden.

Erwähnenswert ist der signifikante Abbau von Carbamazepin in der Filterstufe. Mit 10-15 % bezogen auf die Zulaufmenge liefert dieser Verfahrensschritt einen wesentlichen Anteil an der Gesamtelimination.

4.1.4.1.5 Antirheumatika und Analgetika

Die im Messprogramm untersuchten Antirheumatika Ibuprofen, Naproxen und Diclofenac sowie das Analgetikum Phenazon wurde in den Zuläufen beider Kläranlagen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Auch im Kläranlagenablauf lagen für die meisten Substanzen noch messbare Konzentrationen vor. Lediglich für die Parameter Ibuprofen und Phenazon befanden sich die Ablaufwerte des Klärwerkes Süd unterhalb der Bestimmungsgrenze und konnten somit nicht mehr quantifiziert werden.

Das Verhalten der untersuchten Stoffe in den Behandlungsschritten wird in den folgenden Grafiken (Abbildung 4-64 bis Abbildung 4-71) dargestellt. Eine Zusammenstellung des Eliminationsverhaltens ist Tabelle 4-24 zu entnehmen. Die dazugehörigen Konzentrationen im Wasser- und Schlammweg können Tabelle 4-24 entnommen werden.

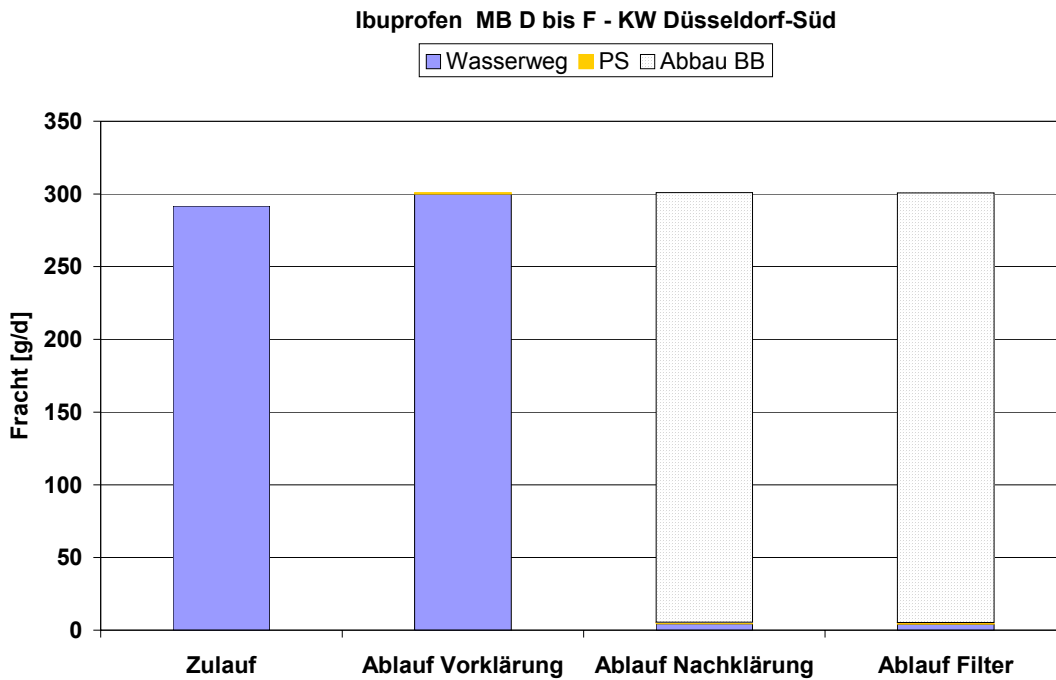


Abbildung 4-64: Bilanzierung Ibuprofen, Messblock D bis F, KW Düsseldorf

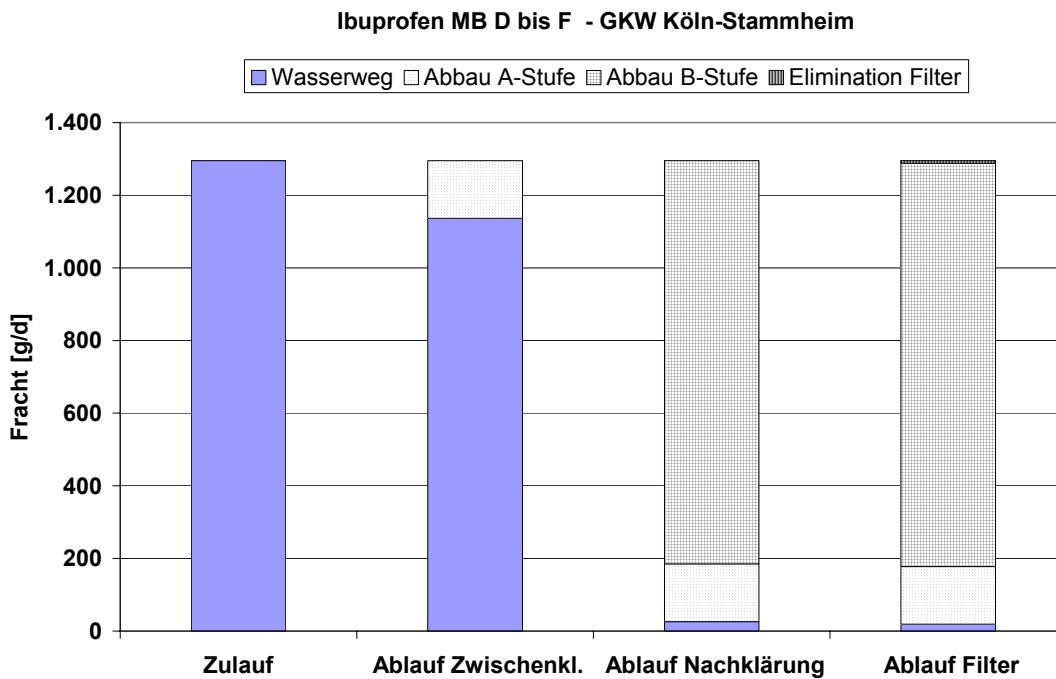


Abbildung 4-65: Bilanzierung Ibuprofen, Messblock D bis F, GWK Köln

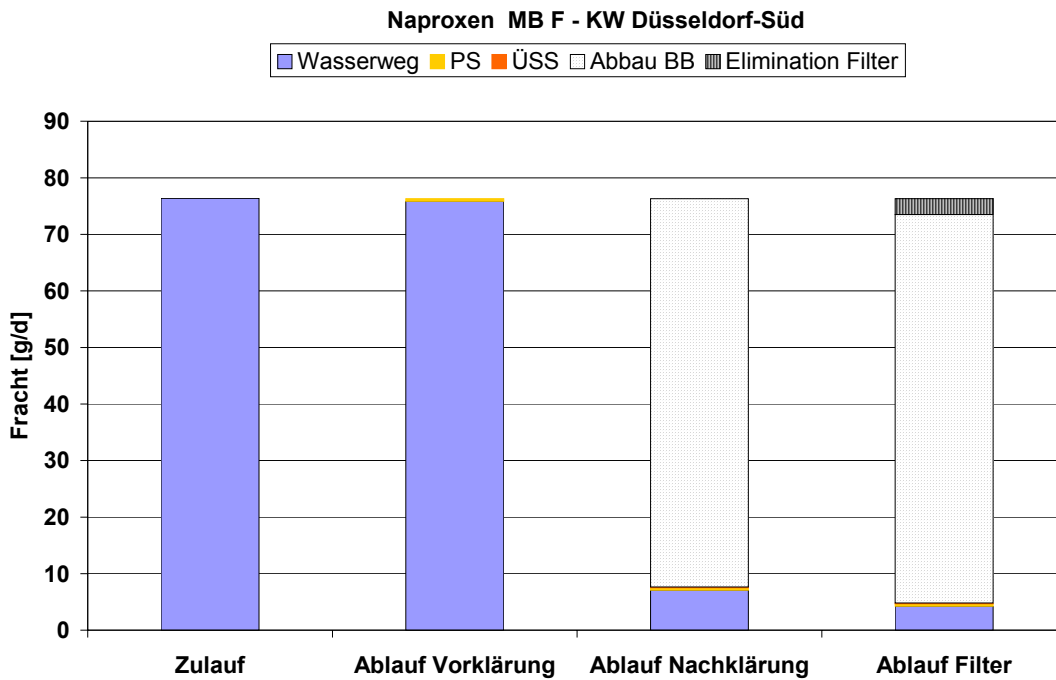


Abbildung 4-66: Bilanzierung Naproxen, Messblock F, KW Düsseldorf

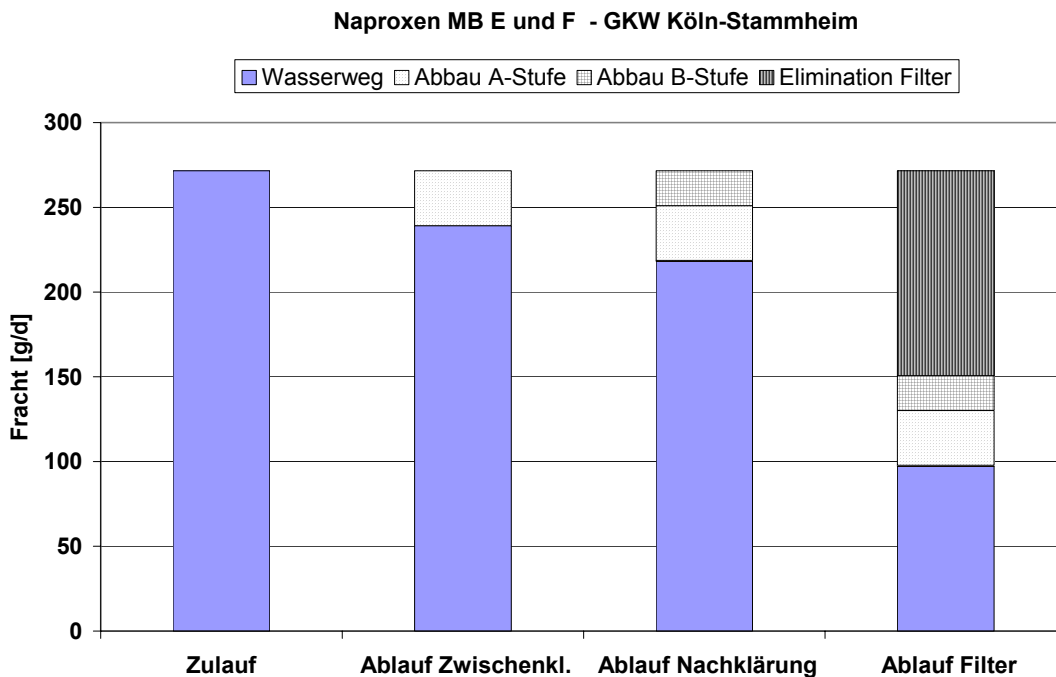


Abbildung 4-67: Bilanzierung Naproxen, Messblock E und F, GWK Köln

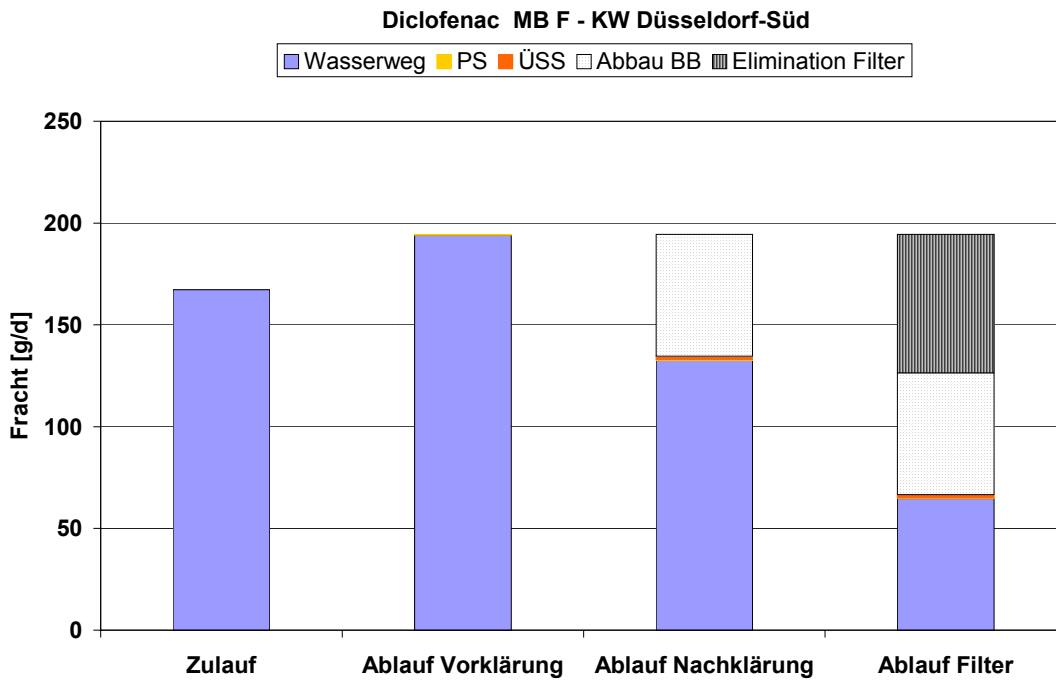


Abbildung 4-68: Bilanzierung Diclofenac, Messblock F, KW Düsseldorf

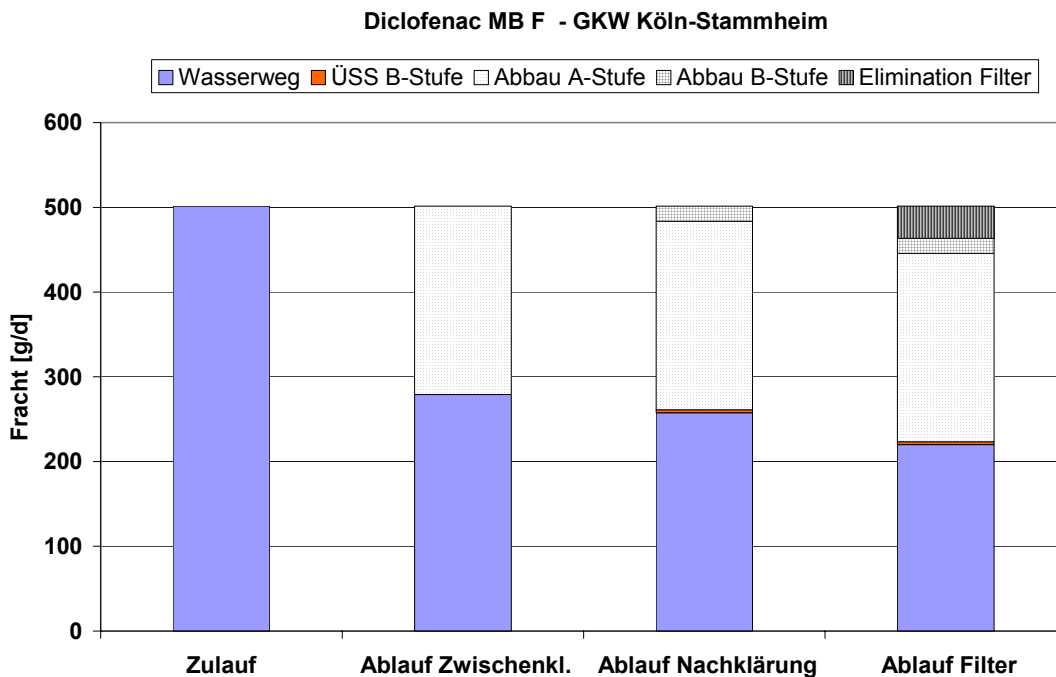


Abbildung 4-69: Bilanzierung Diclofenac, Messblock F, GWK Köln

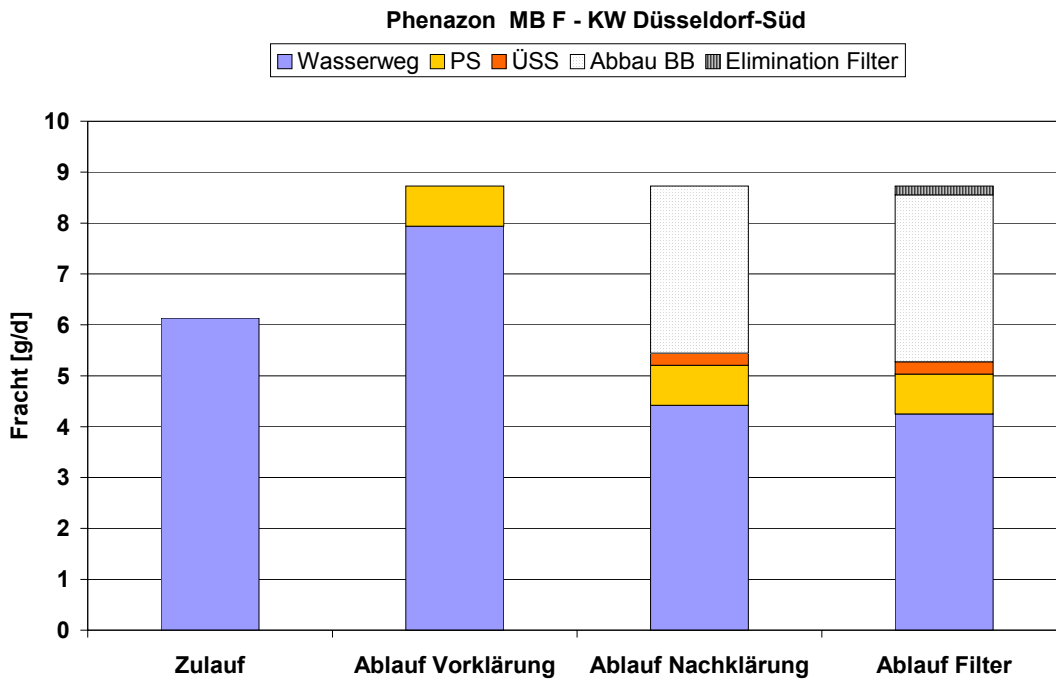


Abbildung 4-70: Bilanzierung Phenazon, Messblock F, KW Düsseldorf

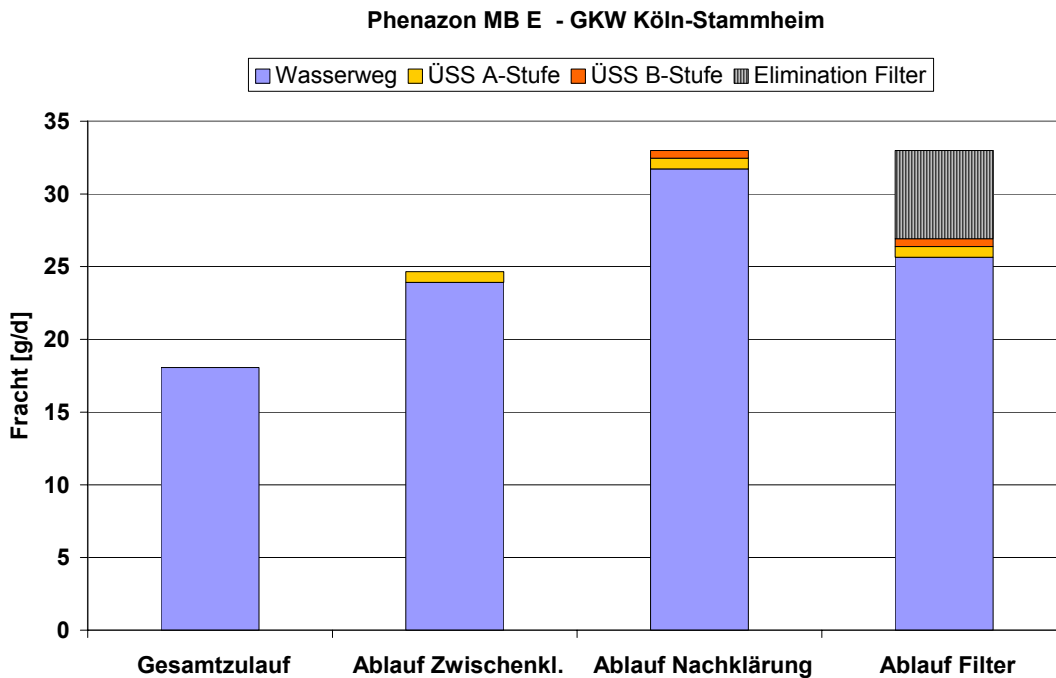


Abbildung 4-71: Bilanzierung Phenazon, Messblock E, GWK Köln

Tabelle 4-24: Eliminationsverhalten der Antirheumatika und Analgetika, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Ibuprofen				
MB D bis F, Düsseldorf	> 95	< 5	95	< 5
MB D bis F, Köln	95	< 5	95	< 5
Naproxen				
MB F, Düsseldorf	> 95	< 5	90	5
MB E und F, Köln	65	< 5	20	45
Diclofenac				
MB F, Düsseldorf *)	60	< 5	35	40
MB F, Köln	60	< 5	50	10
Phenazon				
MB F, Düsseldorf *)	> 30	< 15	50	< 5
MB E, Köln **)	Anstieg über den Wasserweg	< 5	Anstieg über den Wasserweg	35

*) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Minderbefund Zulauf oder Mehrbefund Ablauf VK

**) Bilanz lässt sich nicht vollständig schließen, Anstieg der Frachten über den Wasserweg

Tabelle 4-25: Konzentrationsbetrachtung der Antirheumatika und Analgetika, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Ibuprofen				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	3,4	< BG	96	< BG
90 % Perzentil	5,3	0,058	100	< BG
10 % Perzentil	2,8	< BG	< BG	< BG
Messblock D und E, Köln				
Median	5,0	0,22	420	< BG
90 % Perzentil	8,8	0,27	1800	< BG
10 % Perzentil	2,7	0,05	280	< BG

BG Wasserweg: 0,05 µg/l BG Schlämme 50 µg/kg TS	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Naproxen				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,89	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,98	< BG	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,72	< BG	< BG	< BG
Messblock E und F, Köln				
Median	1,30	0,53	100	< BG
90 % Perzentil	1,76	0,65	190	84
10 % Perzentil	1,12	0,27	56	< BG
Diclofenac				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	2,0	0,76	79	120
90 % Perzentil	2,0	0,86	92	140
10 % Perzentil	1,9	0,67	56	110
Messblock F, Köln				
Median	2,4	1,2	110	210
90 % Perzentil	2,5	1,4	210	240
10 % Perzentil	2,2	0,93	95	150
Phenazon				
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,072	< BG	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,10	< BG	< BG	< BG
10 % Perzentil	0,050	< BG	< BG	< BG
Messblock E, Köln				
Median	0,087	0,14	< BG	< BG
90 % Perzentil	0,12	0,21	65,0	56,0
10 % Perzentil	0,068	0,12	< BG	< BG

Wie Tabelle 4-24 zu entnehmen ist, weichen die Median-Zulaufkonzentrationen der Antirheumatika Ibuprofen und Diclofenac im Kläranlagenvergleich signifikant voneinander ab, wobei die Konzentrationen beider Parameter im Zulauf des GW Köln im Vergleich zum Klärwerk Düsseldorf leicht erhöht waren. Diese einzugsgebietspezifischen Unterschiede waren auch noch im Ablauf der Kläranlagen zu erkennen. Phenazon und Diclofenac dagegen traten auf beiden Kläranlagen in ähnlichen Konzentrationsbereichen auf.

Ein gemeinsames Gesamteliminationsverhalten für die gesamte Gruppe der Antirheumatika und Analgetika konnte nicht festgestellt werden. Neben den sehr gut bis gut abbaubaren Stoffen Ibuprofen (Gesamtelimination >95%) und Naproxen (Gesamtelimination 65-95%) zählen auch mäßig abbaubare Substanzen wie Diclofenac (Gesamtelimination 55-60%) zur genannten Stoffgruppe.

Einheitlich ist das Sorptionsverhalten der Antirheumatika und Analgetika. Die untersuchten Stoffe sind nur in geringen Anteilen in den Rohschlammfraktionen detektiert worden. Zum Teil waren die Schlammkonzentrationen auf Grund der Unterschreitung der Bestimmungsgrenze nicht mehr quantifizierbar. Dies weist darauf hin, dass die untersuchten Substanzen nur in geringem Maße an Feststoffen sorbieren und dieser Eliminationsweg vernachlässigbar ist.

Der wesentliche Anteil an der Gesamtelimination ergibt sich durch den biologischen Abbau der Substanzen in den Belebungsbecken. Dabei setzt der Abbau auf dem GWK Köln bereits in der A-Stufe ein und wird in der B-Stufe fortgesetzt.

Für den Parameter Phenazon ist eine eindeutige Aussage über den genauen Eliminationsweg in den Belebungsbecken des GWK Köln nicht möglich. Ein kontinuierlicher Anstieg der Frachten über den Wasserweg, der wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden kann, lässt keine rechnerische Ermittlung des biologischen Abbaus in der A- und B-Stufe zu. Ähnliche Frachtanstiege wurden auch für Diclofenac zwischen verschiedenen Messpunkten der Kläranlagen festgestellt (siehe Fußnoten zu Tabelle 4-25). Diese führen dazu, dass die Bilanz für die betroffenen Parameter nicht mehr vollständig geschlossen werden können.

Neben dem biologischen Abbau in den Belebungsbecken ist das Rückhaltevermögen in der Filterstufe insbesondere für die Parameter Naproxen und Diclofenac von Bedeutung. Mit einem Anteil von bis zu 45% trägt dieser Eliminationsweg signifikant zur Gesamtelimination bei. Bezogen auf den Zulauf zur Filterstufe wird sogar bis zu 50% der Gesamtfracht (Naproxen im GWK Köln bzw. Diclofenac im KW Düsseldorf) in der Filterstufe zurückgehalten.

4.1.4.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Eine Reihe von aktuell durchgeführten Forschungsvorhaben beschäftigen sich mit dem Vorkommen von Pharmaka in Kläranlagenzu- und -abläufen. Die dort ermittelten Gesamteliminationswerte werden in der folgenden Tabelle 4-26 den aktuellen Ergebnissen dieses Berichtes gegenübergestellt.

Tabelle 4-26: Gesamtelimination der Pharmaka in diversen Forschungsvorhaben

Stoffname	Dieses Vorhaben	[MUN04a]	[BLAC03]	[POS04]
	Mediane Düsseldorf / Köln	Mediane Düsseldorf / Köln	Median aller unter- suchten Anlagen	Spannbreite aller unter- suchten Anlagen
	[%]	[%]	[%]	[%]
Antibiotika				
Trimethoprim	> 90 / 75	-- / 7	---	---
Sulfamethoxazol	35 / 25	-- / 28	---	bis 90
Clarithromycin	> 85 / 70	50 / 24	---	---
Roxithromycin	70 / 60	18 / 21	---	0 – 60
Erithromycin	---	-- / 0	---	
β-Rezeptorenblocker				
Atenolol	80 / 75	46 / --	4	---
Sotalol	45 / 40	-- / 9	- 38*	---
Metoprolol	50 / 35	-- / 31	- 13*	---
Bisoprolol	55 / 60	> 55 / --	12	---
Propranolol	> 35 / > 35	--	- 240*	---
Lipidsenker				
Bezafibrat	> 95 / 90	90 / --	67	> 95
Clofibrinsäure	> 40 / 20	-- / 6	20	---
Antiepileptikum				
Carbamazepin	10 / 25	0 / 0	- 14*	0
Antirheumatika / Analgetika				
Ibuprofen	> 95 / 95	96 / --	97	> 90
Naproxen	> 95 / 65	-- / 40	47	80 - 85
Diclofenac	60 / 60	-- / 18	- 5*	15 – 40
Phenazon	> 30 / --	-- / 33	- 300*	---

* Die negativen Werte ergeben sich aus der Tatsache, dass die Zulaufmenge für die Gesamtheit aller Kläranlagen kleiner ist als die Ablaufmenge

Weitere Untersuchungen können beispielsweise [TER00a] und [MET04] entnommen werden.

Auffällig ist die große Streubreite der Ergebnisse sowohl innerhalb der Untersuchungen als auch im Vergleich zwischen den verschiedenen Forschungsvorhaben. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Anlagenkonfiguration als auch die statistische Auswertung der Ergebnisse in den Vorhaben voneinander abweicht. Tendenziell wird das grundsätzliche Eliminationsverhalten vieler Stoffe jedoch bestätigt. So können beispielsweise Ibuprofen und Bezafibrat als sehr gut abbaubare Stoffe bestätigt werden, während es sich z.B. im Fall von Carbamazepin um einen schlecht abbaubaren Stoff handelt.

Das grundsätzliche Sorptionsverhalten der Pharmaka an die Schlämme, welches in diesem Forschungsvorhaben als vernachlässigbar eingestuft wurde, konnte auch in [POS04] bestätigt werden.

4.1.4.3 Bewertung der Ergebnisse

Hinsichtlich der Belastung durch Pharmaka weisen die Zuläufe der beiden untersuchten Kläranlagen ähnliche Konzentrationsbereiche für die meisten Substanzen auf. Lediglich die Konzentrationen der Parameter Ibuprofen, Naproxen und Diclofenac wiesen einzugsgebietspezifische Unterschiede auf, die zwar signifikant waren, sich jedoch höchstens um den Faktor 2 unterschieden. Dies weist auf eine annähernd konstante kommunale Abwasserzusammensetzung in Bezug auf Pharmaka hin.

Auch für das Gesamteliminationsverhalten der Pharmaka ist keine gemeinsame Aussage für die gesamte Stoffgruppe möglich. Das Abbauverhalten reicht von einer sehr guten Gesamtelimination von > 95% für Ibuprofen bis zu einer schlechten Eliminierbarkeit von 10-25% für den Parameter Carbamazepin. Zur Darstellung möglicher Tendenzen im Vergleich der Indikationsgruppen wurde eine Übersicht der Gesamteliminationswerte geordnet nach Indikationsgruppen zusammengestellt: Auch in Bezug auf die einzelnen Indikationsgruppen konnte kein gemeinsames Gesamteliminationsverhalten festgestellt werden, wie Tabelle 4-27 zeigt.

Tabelle 4-27: Gesamteliminationsverhalten der Pharmaka, geordnet nach Indikationsgruppen

Stoffname	Gute Elimination > 80%	Mäßige Elimination 80% - 50%	Schlechte Elimination < 50%
Antibiotika			
Trimethoprim	X		
Sulfamethoxazol			X
Erithromycin	Keine Aussage möglich		
Clarithromycin	X		
Roxithromycin		X	

Stoffname	Gute Elimination > 80%	Mäßige Elimination 80% - 50%	Schlechte Elimination < 50%
β-Rezeptorenblocker			
Atenolol		X	
Sotalol			X
Metoprolol			X
Bisoprolol		X	
Propranolol			X ^{*)}
Lipidsenker			
Bezafibrat	X		
Clofibrinsäure			X
Antiepileptikum			
Carbamazepin			X
Antirheumatika / Analgetika			
Ibuprofen	X		
Naproxen		X	
Diclofenac		X	
Phenazon			X ^{*)}

^{*)} Bei Annahme der Bestimmungsgrenze als Konzentration im Ablauf

Hinsichtlich der Sorption an Feststoffe konnte dagegen für die gesamte Gruppe der Pharmaka ein annähernd gemeinsames Verhalten festgestellt werden. Bis auf wenige Ausnahmen lag der Sorptionsanteil bei <5% der Zulauffracht. Für die Parameter Propanonol, Clofibrinsäure und Phenazon wurden zwar rechnerische Sorptionsanteile von bis zu 15% festgestellt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass zur Bestimmung der Werte in diesen Fällen keine quantifizierten Schlammkonzentrationen vorlagen, da die entsprechenden Konzentrationen in den Schlämmen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die zur Berechnung des Sorptionsanteils herangezogene Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg TS ergab auf Grund der geringen Zulaufkonzentrationen der drei Stoffe eine rechnerische Fracht im Schlamm, die einen Anteil von bis zu 15% der Gesamtfracht ausmacht. Diese Schlammfracht liegt jedoch real nicht vor, sondern ist als höchste anzunehmende Fracht lediglich ein Anhaltswert, der auf der Bestimmungsgrenze beruht.

Abschließend lässt sich somit sagen, dass die Sorption an den Schlamm für die Gruppe der Pharmaka zu vernachlässigen ist. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den chemisch-physikalischen Daten (P_{OW} -Werte und K_{OC} -Werte), die in den Steckbriefen im Anhang zu diesem Bereich aufgeführt werden. Die relativ geringen K_{OC} -Werten in einem Bereich von 0-677 sowie die negativen bis geringfügig positiven $\log p_{OW}$ -Werte zwischen -0,5 und 4 weisen auf eine vernachlässigbare Adsorptionsneigung der untersuchten Substanzen hin.

Der wesentliche Anteil der Gesamtelimination ergibt sich für alle Pharmaka in den Belebungsbecken der untersuchten Kläranlagen. Eine Tendenz zu einem verbesserten biologischen Abbau in einem der beiden Klärwerke wurde nicht festgestellt, obwohl der Abbau der meisten Stoffe im GWK Köln bereits in der A-Stufe begann.

Für einige Vertreter der Pharmaka war ein weiterer Rückhalt in den Filterstufen der Klärwerke zu verzeichnen. Besonders hervorzuheben sind diesbezüglich die Substanzen Trimethoprim, Clarithromycin, Roxithromycin, Bezafibrat, Carbamazepin, Naproxen und Diclofenac. Für viele dieser Stoffe fällt das Rückhaltevermögen des Filters schon bei der Betrachtung des Filtereliminationsanteils an der Zulauffracht auf (siehe Spalte 5 der Tabellen zum Eliminationsverhalten). Andere Stoffe, wie z.B. das Bezafibrat, weisen in der Filterstufe zwar nur eine geringe Elimination bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage auf. Wählt man als Bilanzraum jedoch die Filterstufe, so erkennt man eine Elimination von bis zu 50% der Zulauffracht des Filters. Für einige biologisch schlecht abbaubare Stoffe, wie z.B. das Carbamazepin, kann die Filterstufe sogar als ein wesentlicher Eliminationsweg angesehen werden. Die Untersuchungen weisen somit darauf hin, dass eine Filterstufe einen relevanten Beitrag zur Emissionsminderung hinsichtlich ausgewählter Pharmaka leisten kann. Da wegen der hohen Polarität und geringen Adsorptionsneigung nicht von einer auf Sorptionsprozessen beruhenden Elimination auszugehen ist, sind biologische Vorgänge in den Filterstufen zu vermuten.

Die mäßige bis schlechte Abbaubarkeit vieler Pharmaka sowie die mögliche additive Kombinationswirkung der Stoffe in einem Pharmacocktail auch bei geringer Konzentration der Einzelstoffe macht eine weitere Beobachtung dieser Stoffgruppe unerlässlich. Dabei sind besonders die Stoffe von Interesse, die eine starke Resistenz gegenüber den biologischen Abbauprozessen der Kläranlage haben und deren Risikobewertungen, soweit vorhanden, eine erhöhte ökotoxikologische Relevanz aufweisen.

4.1.5 Bilanzierung der Estrogene

4.1.5.1 Darstellung der Ergebnisse

Insgesamt wurden im Messprogramm drei Estrogene untersucht. Die Zulaufwerte für die Substanz 17- α -Ethinylestradiol lagen auf beiden Klärwerken unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2 ng/l, so dass dieser Stoff nicht quantifiziert werden konnte. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Bilanzen der Frachten für die natürlichen Estrogene 17- β -Estradiol und Estron für den Messblock E des KW Düsseldorf-Süd sowie die Messblöcke D, E und F (gemeinsam dargestellt) des GWK Köln-Stammheim. Für den Messblock D in Düsseldorf liegen keine Daten vor.

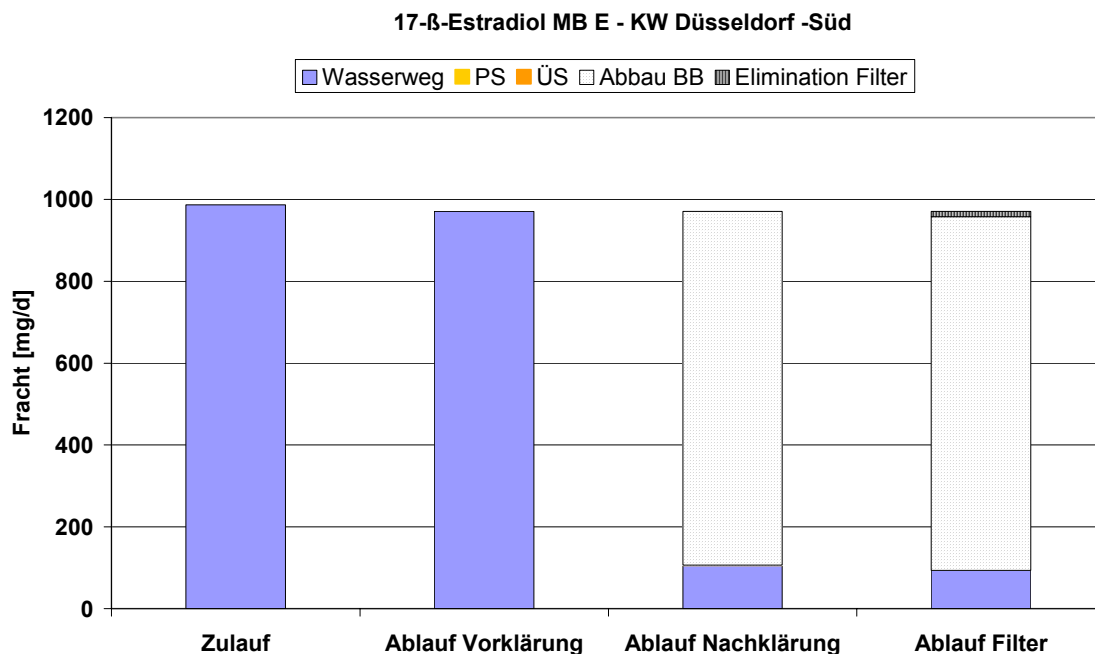


Abbildung 4-72: Bilanzierung 17- β -Estradiol – Messblock E, KW Düsseldorf

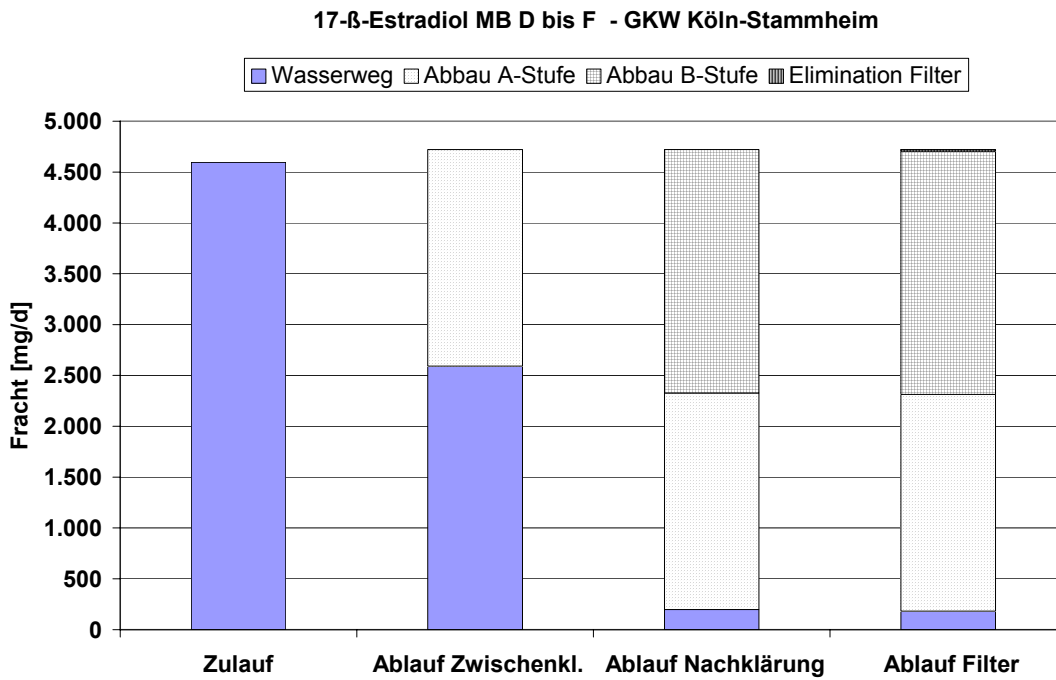


Abbildung 4-73: Bilanzierung 17-β-Estradiol – Messblöcke D bis F, GWK Köln

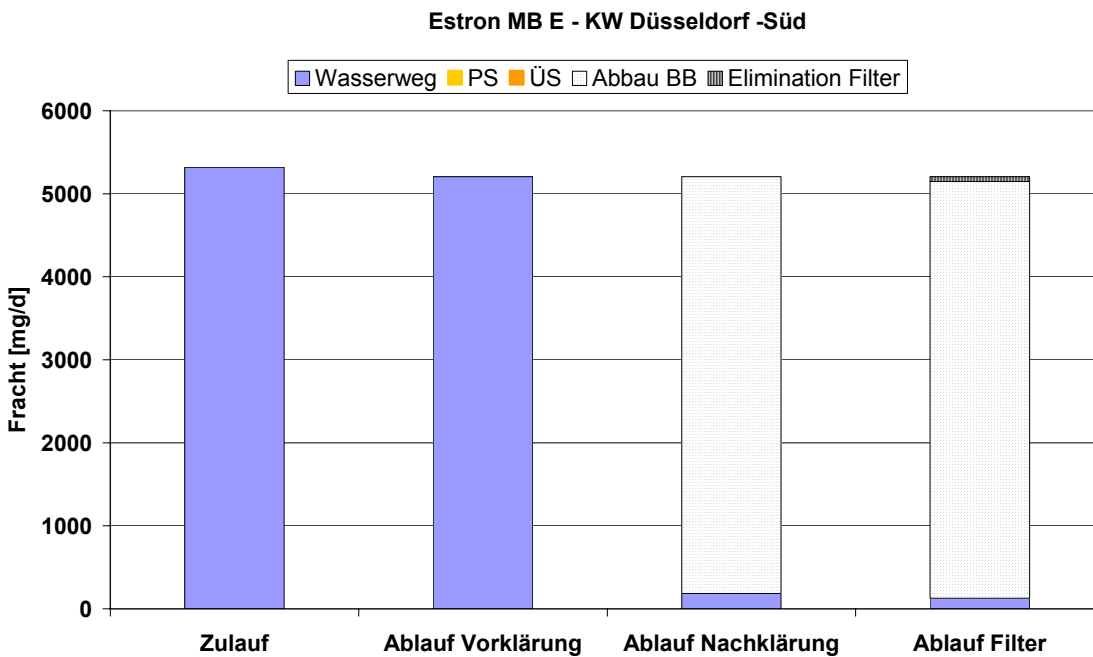


Abbildung 4-74: Bilanzierung Estron – Messblock E, KW Düsseldorf

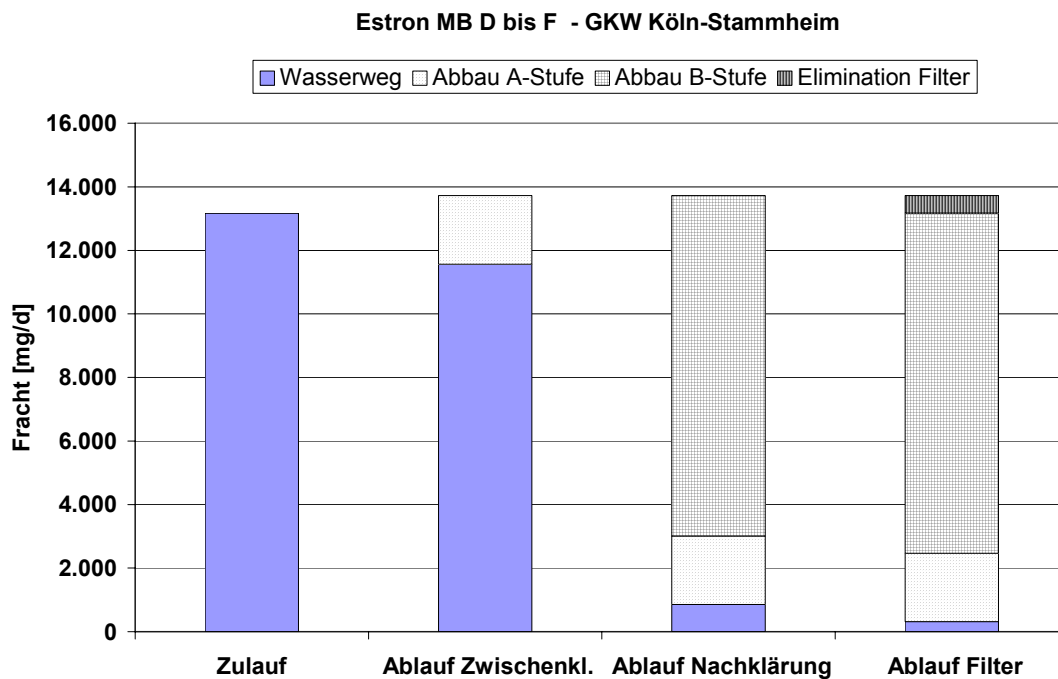


Abbildung 4-75: Bilanzierung Estron – Messblöcke D bis F, GWK Köln

Das Eliminationsverhalten innerhalb der Kläranlagen zeigt die Tabelle 4-28. In Tabelle 4-29 sind die Konzentrationen für 17- β -Estradiol und Estron im Wasser- und Schlammweg aufgeführt.

Tabelle 4-28: Eliminationsverhalten 17- β -Estradiol und Estron, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
17-β-Estradiol				
MB E, Düsseldorf	90	< 5	90	< 5
MB D-F, Köln	> 95	< 5	> 95	< 5
Estron				
MB E, Düsseldorf	> 95	< 5	95	< 5
MB D-F, Köln	> 95	< 5	> 95	< 5

Tabelle 4-29: Konzentrationsbetrachtung 17- β -Estradiol und Estron, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: Zulauf 2 ng/l; Ablauf 1 ng/l BG Schlämme 1 $\mu\text{g}/\text{kgTSl}$	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A- Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B- Stufe
	[ng/l]	[ng/l]	[$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$]
17-β-Estradiol				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	12	1,1	6,8	< 1,0
90 % Perzentil	14	1,4	8,3	< 1,0
10 % Perzentil	9,7	1,0	5,8	< 1,0
Messblock D bis F, Köln				
Median	22	< 1,0	6,2	1,0
90 % Perzentil	26	< 1,0	11	2,2
10 % Perzentil	14	< 1,0	4,3	1,0
Estron				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	62	1,5	3,9	1,1
90 % Perzentil	69	1,8	8,0	1,2
10 % Perzentil	53	1,2	3,2	1,1
Messblock D bis F, Köln				
Median	63	1,7	16	2,1
90 % Perzentil	81	2,5	27	4,9
10 % Perzentil	54	1,0	10	1,5

Die Ergebnisse zeigen sowohl für 17- β -Estradiol als auch für Estron eine hohe Gesamtelimination bis über 95 % aus dem Abwasser. Beide Stoffe zeigen ein ähnliches Verhalten. Aus den Grafiken wird deutlich, dass beide natürlichen Estrogene nur in sehr geringem Maße an Feststoffen sorbieren. Sowohl die Elimination über den Primärschlamm als auch die Entnahme über die Überschussschlämme ist mit insgesamt weniger als 5 % der Zulauffracht bei beiden Stoffen vernachlässigbar. Dies wird auch an den konstanten Frachten im Wasserweg vom Zulauf bis zum Ablauf der Vorklärung in den beiden Bilanzierungen der einstufigen Kläranlage Düsseldorf-Süd deutlich. Die geringe Abnahme der Frachten im Ablauf der Vorklärung ist unter Berücksichtigung der extremen Messbedingungen im ng-Bereich als Ungenauigkeit der Bilanzierung zu berücksichtigen. Bei Betrachtung der Kölner Bilanzierungen wird die geringe Sorption ebenso deutlich.

Für die Substanz 17- β -Estradiol lagen die Ablaufkonzentrationen in Köln und die Überschussschlammkonzentrationen in Düsseldorf unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Somit sind die berechneten Werte für die Gesamtelimination von 17- β -Estradiol in Köln und für den biologischen Abbau in Düsseldorf als Mindestwerte anzusehen, die unter Annahme der jeweiligen Bestimmungsgrenzen als Ablauf- bzw. Schlammkonzentration berechnet wurden.

Der Abbau über die Filterstufen ist bezogen auf die Zulaufmenge der Kläranlagen mit jeweils kleiner 5 % gering. Bezogen auf den Filterzulauf lässt sich jedoch für Estron eine Elimination von 30 (Düsseldorf) bzw. 65 % (Köln) feststellen.

In den Belebungsbecken werden Estradiol und Estron jedoch abgebaut, im Ablauf des GWK Köln-Stammheim lässt sich Estradiol sogar nicht mehr oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l nachweisen (s.o.). Im GWK Köln-Stammheim erfolgt der Abbau beider Stoffe zum überwiegenden Teil in der B-Stufe, was auf das dort vorliegende höhere Schlammalter zurückzuführen ist. Dass es sich bei der Elimination um einen biologischen Abbau der Ausgangssubstanzen handelt und nicht um Sedimentations- und Sorptionsprozesse, beweisen die geringen Frachten der untersuchten Rohschlämme.

Für Estron können bei beiden Kläranlagen ähnliche Zu- und Ablaufkonzentrationen festgestellt werden. Dagegen sind die Zulaufkonzentrationen von 17- β -Estradiol in Köln fast doppelt so hoch wie in Düsseldorf, allerdings liegen die Konzentrationen im Ablauf wieder in ähnlichen Bereichen (die Düsseldorfer Werte liegen knapp über der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l, die Kölner Werte liegen darunter).

4.1.5.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In [AND03] wurde der Verbleib von Estrogenen in einer Kläranlage untersucht und als Ergebnis festgehalten, dass ca. 5 % der natürlichen Estrogene Estradiol und Estron im Schlamm sorbieren, jedoch insgesamt 98 % aus dem Wasser eliminiert werden. In [POS04] wird von einem biologischen Abbau der Estrogene größer 95 % berichtet. Bei Untersuchungen an konventionellen Kläranlagen wurden für Estradiol Eliminationen von 92–96 % und für Estron von 92 % ermittelt [MET03]. In [ATV02] werden für 17- β -Estradiol Eliminationen von 80–92 % und für Estron von 90–98 % zitiert. Diese Angaben bestätigen deutlich die oben aufgestellten Bilanzierungen.

4.1.5.3 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen sehr klar, dass die Elimination der natürlichen Estrogene fast ausschließlich über den biologischen Abbau erfolgt. Die Sorption an den Schlamm und die Elimination über den Filter sind nahezu vernachlässigbar.

Die Ablaufkonzentrationen liegen im Median für beide Kläranlagen in einem Bereich von 1,1 bis 1,7 ng/l, teilweise aber auch unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l.

Wegen der hohen endokrinen Wirksamkeit der Estrogene sind aber auch die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze beobachtenswert, denn ein möglicher PNEC für 17- β -Estradiol beträgt 0,3 ng/l (s. Kapitel 11). Die Ablaufkonzentrationen für 17- β -Estradiol liegen somit größtenteils deutlich oberhalb des diskutierten Grenzwertes für Oberflächengewässer. Eine weitere Reduzierung der Stoffe wäre wünschenswert. Weitere Aussagen lassen sich aber nur mit deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen tätigen.

4.1.6 Bilanzierung der Röntgenkontrastmittel

Im vorliegenden Messprogramm wurden Bilanzierungen der Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iopromid, Iomeprol und Amidotrizoesäure über die verschiedenen Behandlungsschritte des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und des Großklärwerkes Köln-Stammheim vorgenommen. Für beide Kläranlagen war für sämtliche Parameter eine starke Konzentrationsschwankung im Kläranlagenzulauf in Abhängigkeit von den Wochentagen zu beobachten. Tendenziell konnte ein Konzentrationsrückgang an den Wochenenden von bis zu 80% bezogen auf die Messungen an Werktagen festgestellt werden.

Abbildung 4-76 zeigt die Messergebnisse einer Messreihe von 8 Probenahmen über 2 Wochen im Zulauf des GWK Köln-Stammheim. Ein entsprechendes Verhalten wurde analog im KW Düsseldorf-Süd beobachtet.

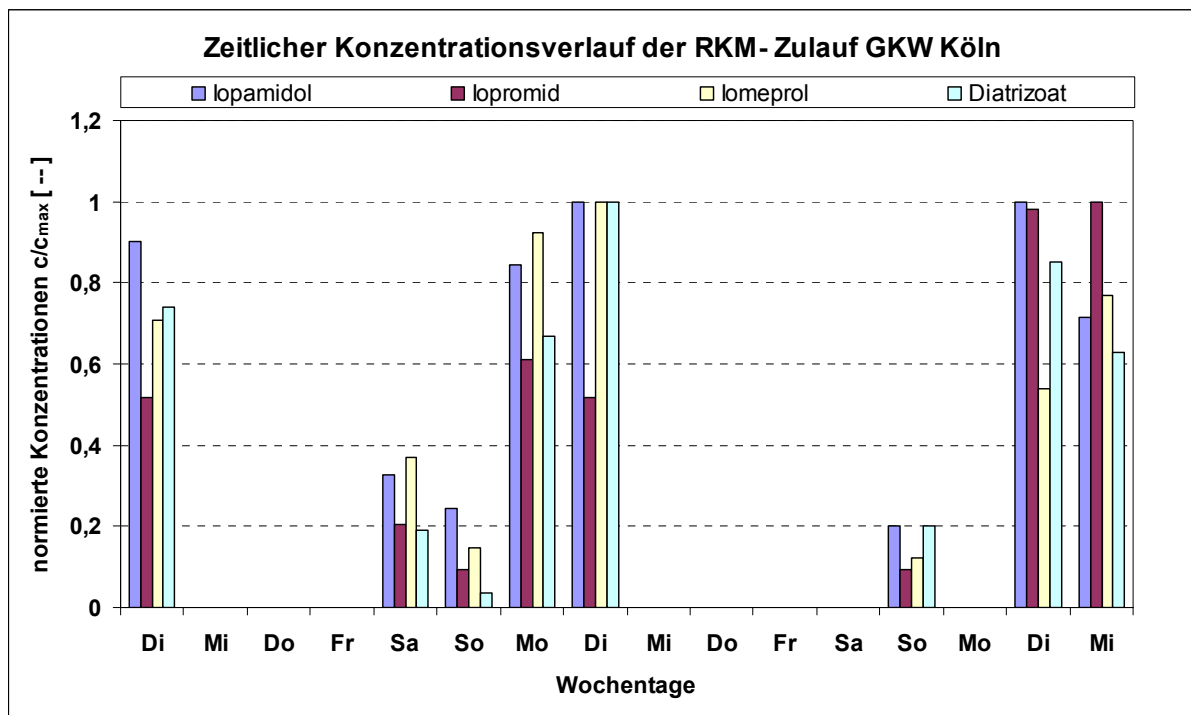


Abbildung 4-76: Zeitlicher Konzentrationsverlauf der RKM im Zulauf

Die auffällige Frachtschwankung lässt sich auf das besondere Einsatzgebiet der Röntgenkontrastmittel zurückführen. Der Einsatz dieser Stoffgruppe beschränkt sich im Wesentlichen auf Arztpraxen und Krankenhäuser. Diese Abwassererzeuger weisen an den Wochenenden einen reduzierten Dienstbetrieb auf, wodurch die temporär geringere Belastung des kommunalen Abwassers mit Röntgenkontrastmitteln erklärt werden kann. Diese Schwankungen schlagen nicht in vollem Maße bis zum Ablauf der Kläranlage durch, sondern vergleichmäßigen sich im Verlauf des Reinigungsprozesses auf Grund von Mischungsvorgängen, Aufenthaltszeiten und Eliminationsprozessen. Ein abgeschwächter Einfluss der Wochentage ist jedoch auch noch im Ab-

lauf zu beobachten. Um eine Verfälschung der Messergebnisse auf Grund des beschriebenen Verhaltens zu vermeiden, wurden für die Bilanzierung der Stoffe ausschließlich die an den Wochentagen Montag-Freitag entnommenen Proben berücksichtigt.

4.1.6.1 Darstellung der Ergebnisse

In den folgenden Grafiken (Abbildung 4-77 bis Abbildung 4-84) sind die relevanten frachtbezogenen Bilanzierungen der Röntgenkontrastmittel über die verschiedenen Behandlungsschritte des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und des Großklärwerkes Köln aufgeführt. Die Darstellung einer geschlossenen Bilanzierung des Parameters Amido-trizoesäure war für das GWK Köln nur für einen Messblock möglich, da die Analyseenergebnisse der restlichen Messblöcke auf einen Frachtanstieg im Verlauf des Abwasserreinigungsprozesses hinweisen, welcher vermutlich auf analytische Ungenauigkeiten und Bilanzierungsungenauigkeiten zurückgeführt werden kann.

Das Eliminationsverhalten der untersuchten Stoffe in den Verfahrensschritten der Kläranlage ist in Tabelle 4-30 zusammengestellt. Die zugehörigen Konzentrationen in den Wasser- und Schlammproben können

Tabelle 4-31 entnommen werden.

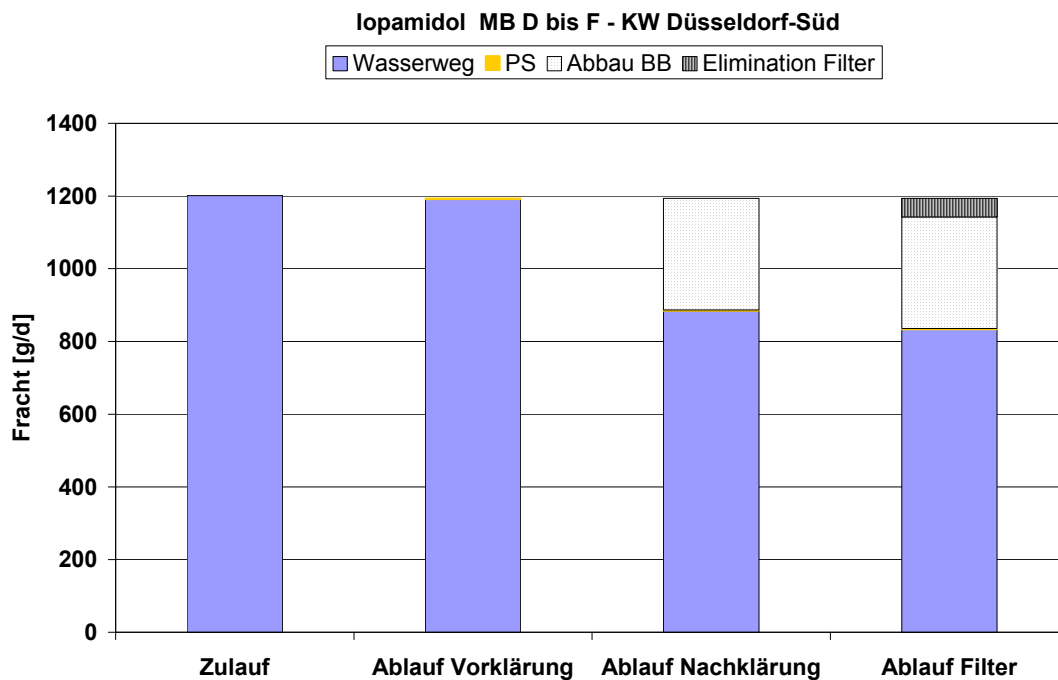


Abbildung 4-77: Bilanzierung Iopamidol – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf

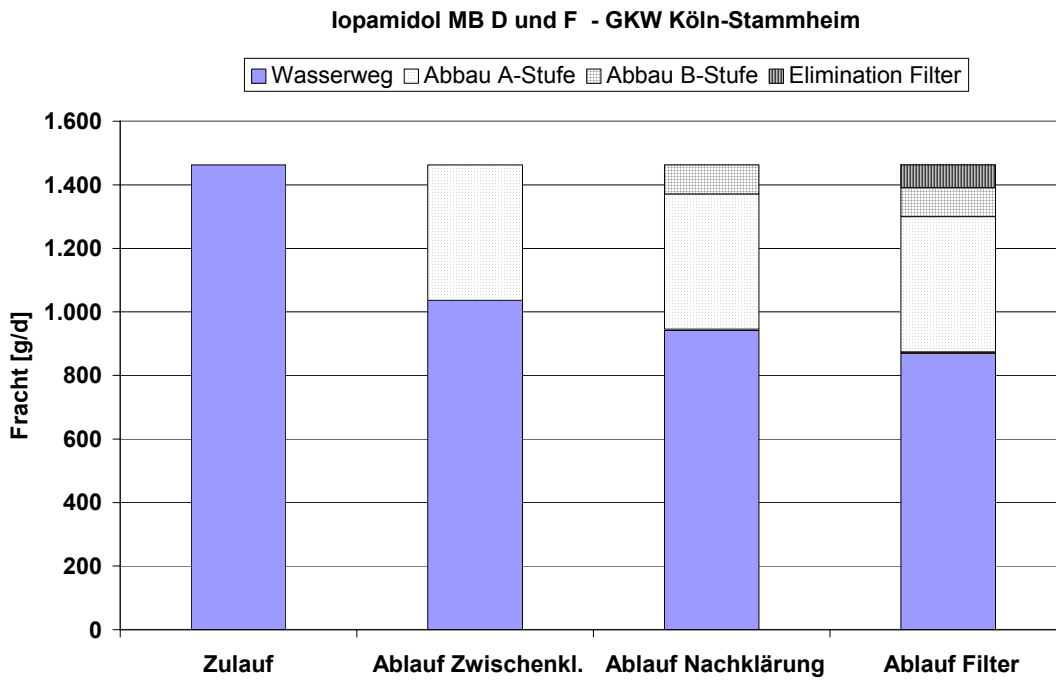


Abbildung 4-78: Bilanzierung Iopamidol – Messblock D und F, GWK Köln

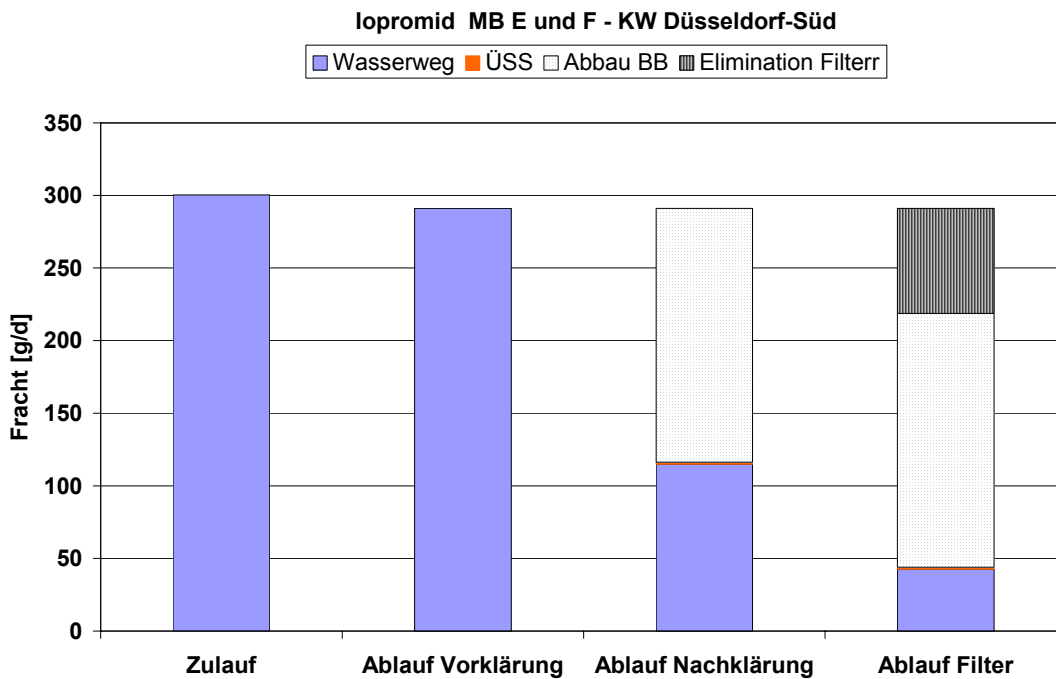


Abbildung 4-79: Bilanzierung Iopromid – Messblöcke E und F, KW Düsseldorf

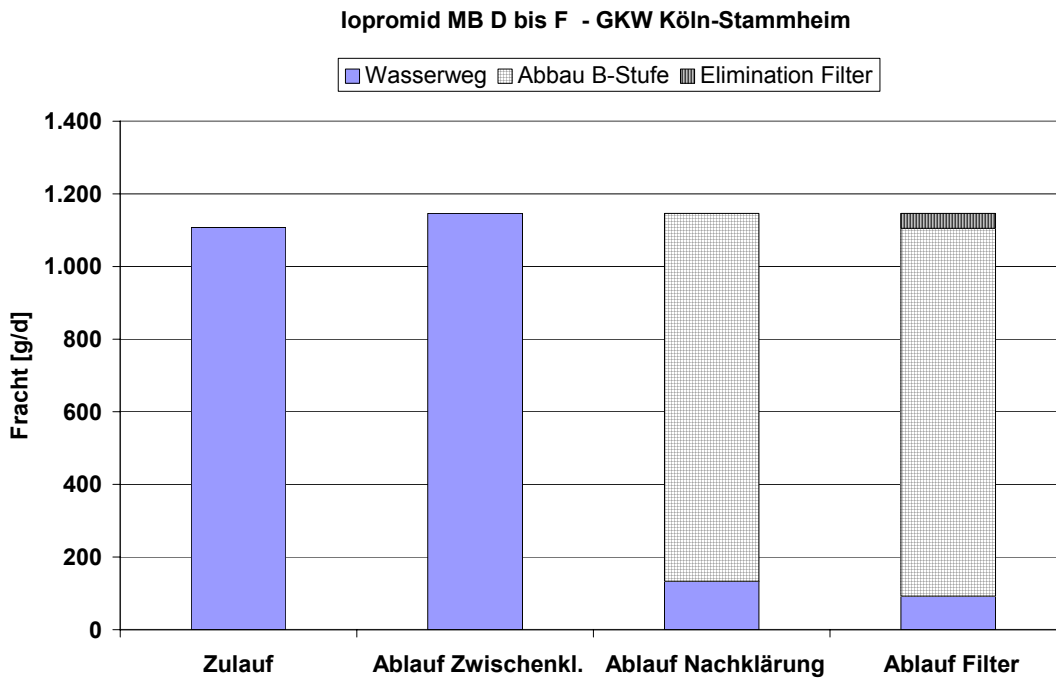


Abbildung 4-80: Bilanzierung Iopromid – Messblock D bis F, GW Köln

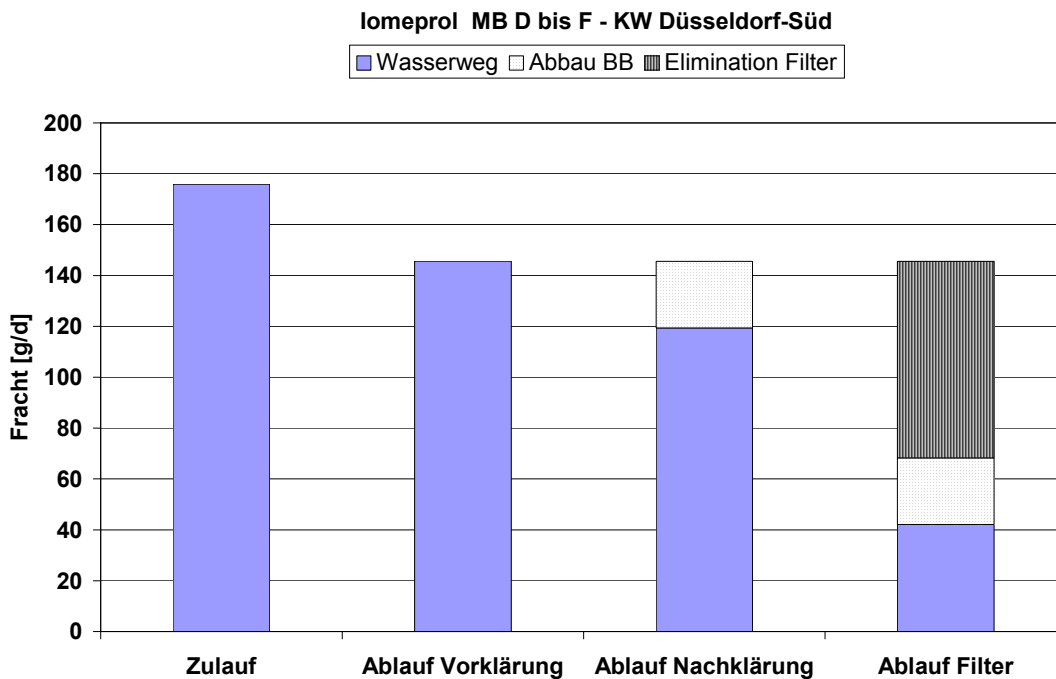


Abbildung 4-81: Bilanzierung Iomeprol – Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf

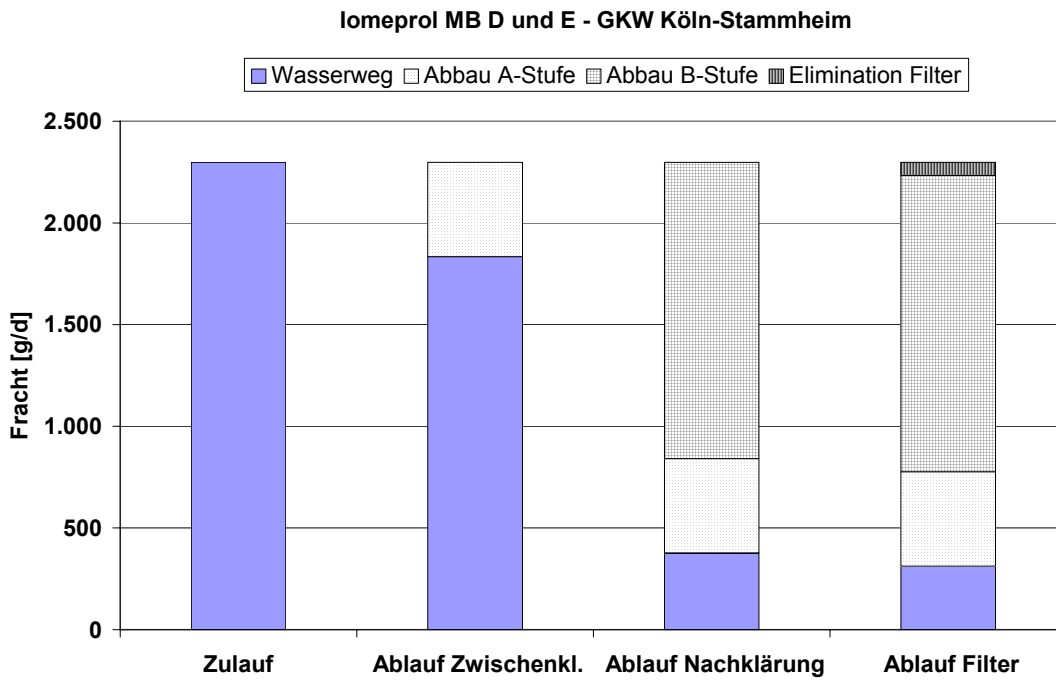


Abbildung 4-82: Bilanzierung Iomeprol – Messblöcke D und E, GWK Köln

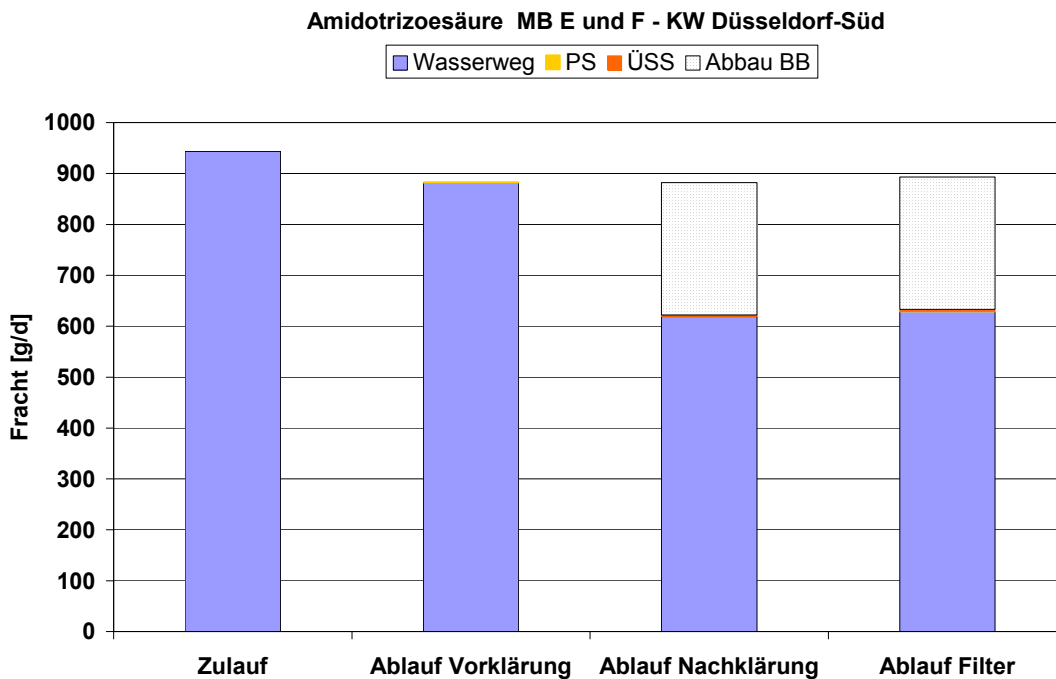


Abbildung 4-83: Bilanzierung Amidotrizoesäure – Messblock E und F, KW Düsseldorf

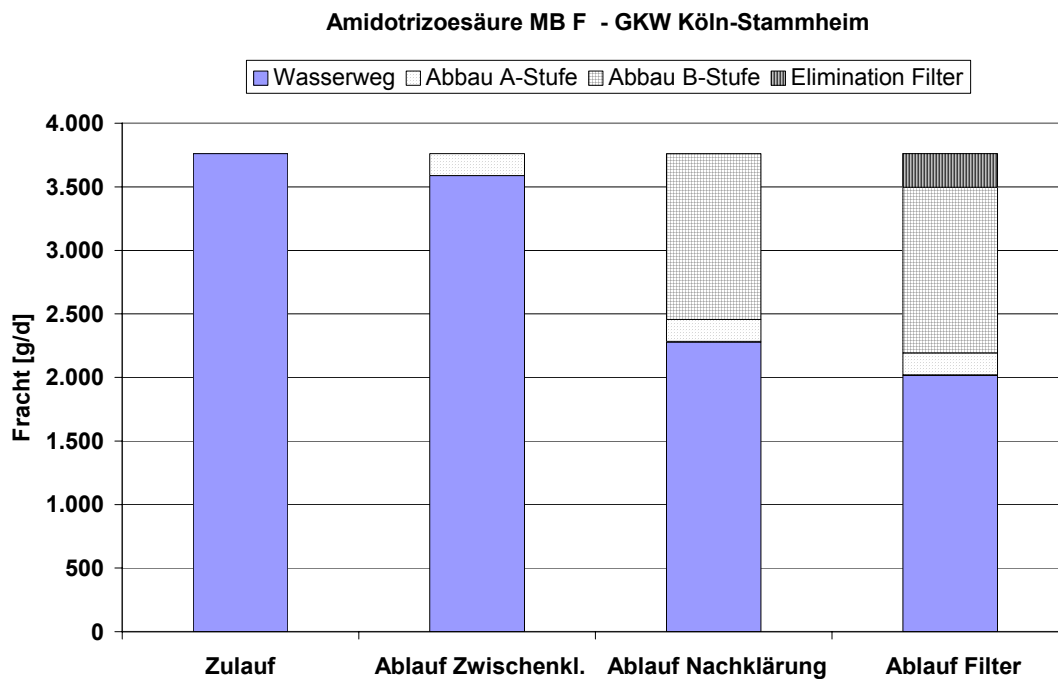


Abbildung 4-84: Bilanzierung Amidotrizoesäure – Messblock F, GWK Köln

Tabelle 4-30: Eliminationsverhalten der Röntgenkontrastmittel, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Iopamidol				
MB D bis F, Düsseldorf	30	< 5	25	5
MB D und F, Köln	40	< 5	35	5
Iopromid				
MB E und F, Düsseldorf	> 85	< 5	60	25
MB D bis F, Köln	> 90	< 5	85	5
Iomeprol				
MB D bis F, Düsseldorf *)	75	< 5	15	45
MB D und E, Köln	85	< 5	80	5

Amidotrizoesäure				
MB E und F, Düsseldorf	35	< 5	30	< 5
MB D, Köln **)	Anstieg	< 5	Anstieg	10
MB E, Köln **)	Anstieg	< 5	Anstieg	80
MB F, Köln	45	< 5	40	5

*) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, Elimination schon in der Vorklärung

**) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, Konzentrationsanstieg über den gesamten Wasserweg

Tabelle 4-31: Konzentrationsbetrachtung der Röntgenkontrastmittel, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,5 µg/l BG Schlämme: 10 µg/kg TS (Iopr.) 25 µg/kg TS (Rest)	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Iopamidol				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	14	9,8	180	570
90 % Perzentil	17	12	930	1200
10 % Perzentil	9,1	8,4	60,0	310
Messblock D und F, Köln				
Median	7,0	4,8	63	230
90 % Perzentil	13	6,1	310	330
10 % Perzentil	4,5	3,4	32	110
Iopromid				
Messblock E und F, Düsseldorf				
Median	3,5	< BG	38	100
90 % Perzentil	4,7	0,58	270	140
10 % Perzentil	2,7	< BG	25	59
Messblock D bis F, Köln				
Median	5,3	< BG	69	< BG
90 % Perzentil	24	0,62	290	27
10 % Perzentil	2,9	< BG	28	< BG
Iomeprol				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	2,1	0,50	22	61
90 % Perzentil	3,9	0,92	350	200
10 % Perzentil	0,36	0,31	13	39

BG Wasserweg: 0,5 µg/l BG Schlämme: 10 µg/kg TS (Iopr.) 25 µg/kg TS (Rest)	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A- Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B- Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Messblock D und E, Köln				
Median	11	1,7	260	< BG
90 % Perzentil	21	5,6	300	60
10 % Perzentil	7,0	0,9	64	< BG
Amidotrizoesäure				
Messblock E und F, Düsseldorf				
Median	11	7,4	52	230
90 % Perzentil	13	11	150	450
10 % Perzentil	7,7	6,4	< BG	94
Messblock D, Köln				
Median	2,0	5,5	62	110
90 % Perzentil	2,5	5,9	96	300
10 % Perzentil	1,7	4,2	26	34
Messblock E, Köln				
Median	8,1	8,9	---	---
90 % Perzentil	14	9,7	---	---
10 % Perzentil	4,9	8,3	---	---
Messblock F, Köln				
Median	18	11	190	280
90 % Perzentil	19	12	250	320
10 % Perzentil	11	10	130	120

Die Betrachtung des Eliminationsverhaltens der Röntgenkontrastmittel zeigt für die beiden Parameter Iopromid und Iomeprol eine gute Gesamtelimination von > 85% bzw. 75-85%, während die Stoffe Iopamidol und Amidotrizoesäure nur eine mäßige Gesamtelimination von 30-45 % aufweisen. Von einem gemeinsamen Eliminationsverhalten für die gesamte Stoffgruppe der Röntgenkontrastmittel kann somit nicht ausgegangen werden.

Die Median-Zulaufkonzentrationen der Röntgenkontrastmittel weichen in den betrachteten Messblöcken auf den beiden Kläranlagen deutlich voneinander ab. Die Parameter Iopromid und Iomeprol auf dem GWK Köln waren gegenüber dem Klärwerk Düsseldorf erhöht, wogegen der Parameter Iopamidol im Düsseldorfer Einzugsgebiet tendenziell in höheren Konzentrationen vorkamen. Auch im zeitlichen Verlauf, d.h. im Vergleich der aufeinander folgenden Messblöcke des selben Klärwerkes, waren Zulaufkonzentrationsschwankungen der Röntgenkontrastmittel zu be-

obachten. Besonders deutlich wird dies bei der Beobachtung des Parameters Amidotrizoesäure in den Messblöcken D, E und F des GW Köln. Die Ablaufwerte schwanken analog zu den Zulaufwerten sowohl zeitlich als auch einzugsgebietsbezogen.

In sämtlichen Messblöcken und auf beiden Klärwerken wird aus den Grafiken deutlich, dass die Röntgenkontrastmittel nur in sehr geringem Maße an Feststoffen sorbieren. Sowohl im Primärschlamm als auch im Überschussschlamm wurde in Summe weniger als 5% der Zulaufmenge gefunden. Somit ist der Sorptionsanteil vernachlässigbar.

Ein wesentlicher Anteil der Gesamtelimination der Röntgenkontrastmittel ist auf einen biologischen Abbau in den Belebungsbecken zurückzuführen. Dabei war für alle Parameter ein stärkerer biologischer Abbau im GW Köln zu beobachten, welcher bereits in der A-Stufe beginnt und sich dann in der B-Stufe fortsetzt. Dabei ist das Iopamidol einem Abbau in der A-Stufe sehr zugänglich, so dass ein großer Anteil der Elimination bereits hier erfolgt, während der Abbau der restlichen Parameter im Wesentlichen in der B-Stufe abläuft. Dass es sich bei den beschriebenen Eliminationswegen um einen biologischen Abbau der Ausgangssubstanzen handelt und nicht um Sedimentations- und Sorptionsprozesse beweisen die geringen Frachten der untersuchten Rohschlämme.

Für einige Substanzen konnte ein signifikanter Eliminationsanteil durch die Filterstufe dann nachgewiesen werden, wenn kein weit reichender Abbau in der Belebungsstufe stattgefunden hatte. Der Eliminationsanteil kann dann im Einzelfall sogar bis zu 45 % der Zulaufmenge ausmachen.

Für die Substanz Amidotrizoesäure war für die Messblöcke D und E des GW Köln eine eindeutige Aussage über den genauen Eliminationsweg nicht möglich. Die dort beobachteten hohen Konzentrationsanstiege des Stoffes über den Wasserweg weisen auf einen zeitweiligen Anstieg der Stoffmenge im Gesamtsystem hin, der mit großer Wahrscheinlichkeit nicht real vorliegt, sondern auf Mess- und Bilanzierungsungenauigkeiten zurückgeführt werden muss. Auch über die Elimination dieses Stoffes in der Filterstufe des GW Köln konnte in den Messblöcken D und E keine eindeutige Feststellung gemacht werden, da in Abhängigkeit vom Messblock zum Teil ein nur geringer Rückhalt und zum Teil ein Rückhalt von bis zu 80% der Gesamtzulaufmenge beobachtet wurde.

4.1.6.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In einer Untersuchung an vier baden-württembergischen Kläranlagen in [MET04] wurde ein Zulaufkonzentrationsbereich für die Röntgenkontrastmittel von 0,4 µg/l – 0,8 µg/l ermittelt, während der Zulaufkonzentrationsbereich dieser Stoffe für die Kläranlagen Düsseldorf und Köln um ein Vielfaches erhöht war. Dies lässt auf eine starke

einzugsgebietspezifische Varianz der Abwasserbelastung durch Röntgenkontrastmittel schließen.

Hinsichtlich der Elimination von Röntgenkontrastmitteln in kommunalen Kläranlagen liegen unterschiedliche Literaturdaten vor. In [TER00b] wurde während der Klärwerkspassage kein Abbau der untersuchten Röntgenkontrastmittel beobachtet. In [MET04] war dagegen eine signifikante Elimination nachweisbar.

Die in [MET04] angegebenen Gesamteliminationswerte variieren sowohl in Abhängigkeit von den einzelnen Kläranlagen als auch im Vergleich unterschiedlicher Proben der gleichen Kläranlagen in einem sehr breiten Bereich (Iopamidol 17-97%, Iopromid 11-86%, Iomeprol 40-99%, Amidotrizoesäure 48-99%). Im hier vorliegenden Forschungsvorhaben konnte die Spannbreite der Gesamtelimination auf Grund der größeren Anzahl von Untersuchungsergebnissen und auf Grund der Wahl eines repräsentativeren Zeitraums deutlich eingeschränkt werden. Die hier festgestellte tendenziell eher mäßige Elimination des Parameters Iopamidol wurde auch in [MET04] beobachtet.

Die auf dem GWK Köln festgestellte Problematik eines Konzentrationsanstieges über den Abwasserreinigungsprozess wurde in [MET04] ebenfalls festgestellt. Während dieses Phänomen im GWK Köln jedoch nur für den Parameter Amidotrizoesäure beobachtet wurde, waren in [MET04] alle untersuchten Röntgenkontrastmittel betroffen.

Ein Screening der Röntgenkontrastmittel wurde im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens [MUN04a] nicht vorgenommen.

4.1.6.3 Bewertung der Ergebnisse

Die beobachteten zeitlichen und einzugsgebietsbezogenen Zulaufschwankungen der Röntgenkontrastmittel weisen darauf hin, dass man hinsichtlich dieser Stoffgruppe nicht von einer konstanten kommunalen Abwasserzusammensetzung ausgehen kann, da der Einsatz der Wirkstoffe sowohl zeitlich als auch örtlich zu variieren scheint.

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, dass die Gruppe der Röntgenkontrastmittel einer Elimination in Kläranlagen zugänglich ist. Das Eliminationsverhalten über den Abwasserreinigungsprozess ist als mäßig (Iopamidol und Amidotrizoesäure) bis gut (Iopromid und Iomeprol) zu bewerten. Ein wesentlicher Anteil der Gesamtelimination erfolgt über den biologischen Abbau im Belebungsbecken, wobei der Eliminationsanteil in der Filterstufe für die Parameter Iopromid und Iomeprol ebenfalls relevant ist. Die Sorption an den Schlamm ist für die gesamte Gruppe der Röntgenkontrastmittel zu vernachlässigen. Das beobachtete Verhalten einer vernachlässigbaren Sorptionsneigung steht in Übereinstimmung mit den chemisch-physikalischen Daten (P_{ow} -Werte und K_{oc} -Werte) dieser Stoffgruppe. Sowohl die negativen bis ge-

ringförmig positiven $\log P_{ow}$ -Werte als auch die extrem niedrigen K_{oc} -Werte von ≈ 1 weisen auf eine vernachlässigbare Adsorptionsneigung der Substanzen hin.

Erwähnenswert ist der signifikante Konzentrationsrückgang insbesondere der Parameter Iopromid und Iomeprol in der Filterstufe der beiden Klärwerke. Eine Reduzierung von bis zu 65% des Filterzulaufs bzw. 45% des Kläranlagenzulaufs weist darauf hin, dass eine Filterstufe einen relevanten Beitrag zur Emissionsminderung hinsichtlich dieser Stoffe leisten kann. Dabei ist auf Grund der vernachlässigbaren Sorptionsneigung der Röntgenkontrastmittel eher von biologischen Prozessen als auf einen Feststoffrückhalt auszugehen.

Für die untersuchten Röntgenkontrastmittel steht eine endgültige ökotoxikologische Risikobewertung noch aus. Lediglich für den Parameter Iopromid liegt derzeit ein PNEC-Wert von 10.000 $\mu\text{g/l}$ vor. Die im vorliegenden Forschungsvorhaben ermittelten Ablaufkonzentrationen von Iopromid unterschreiten zum größten Teil die Bestimmungsgrenze von 0,5 $\mu\text{g/l}$, der maximale gemessene Ablaufwert liegt bei 6 $\mu\text{g/l}$ und befindet sich somit weit unterhalb des derzeit diskutierten PNEC-Wertes. Die Ablaufwerte der restlichen Röntgenkontrastmittel befinden sich in einem ähnlichen Bereich, so dass zunächst nicht von einer ökotoxikologischen Belastung von Gewässern durch Röntgenkontrastmittel auszugehen ist. Um eine eindeutige Aussage zu erhalten, bleibt jedoch zunächst eine hinreichende Bewertung des Langzeitverhaltens der Stoffe in der Umwelt sowie der Wirkung möglicher Metabolite abzuwarten.

4.1.7 Bilanzierung der Industriechemikalien

Bei den betrachteten Stoffen handelt es sich um die Industriechemikalien Nonylphenol, Octylphenol (Kapitel 4.1.7.1) und Bisphenol A (Kapitel 4.1.7.2).

4.1.7.1 Nonylphenol und Octylphenol

4.1.7.1.1 Darstellung der Ergebnisse

In den folgenden Grafiken (Abbildung 4-85 bis Abbildung 4-89) sind die frachtbezogenen Bilanzierungen von Nonylphenol und Octylphenol über die verschiedenen Behandlungsschritte des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und des Großklärwerkes Köln-Stammheim dargestellt.

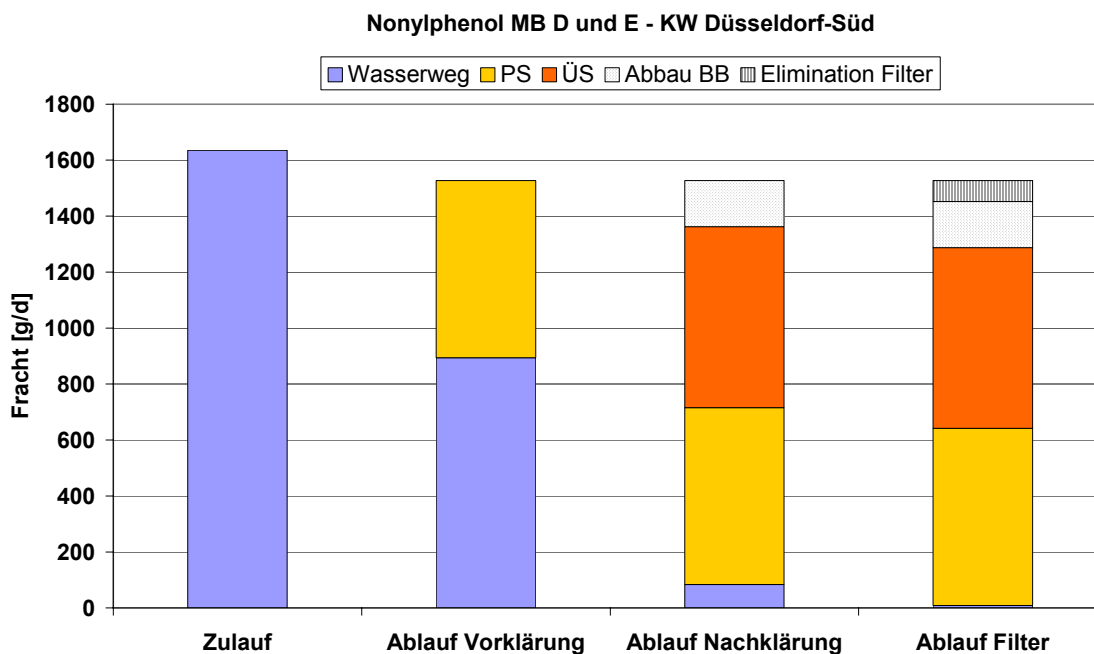


Abbildung 4-85: Bilanzierung Nonylphenol – Messblöcke D und E, KW Düsseldorf

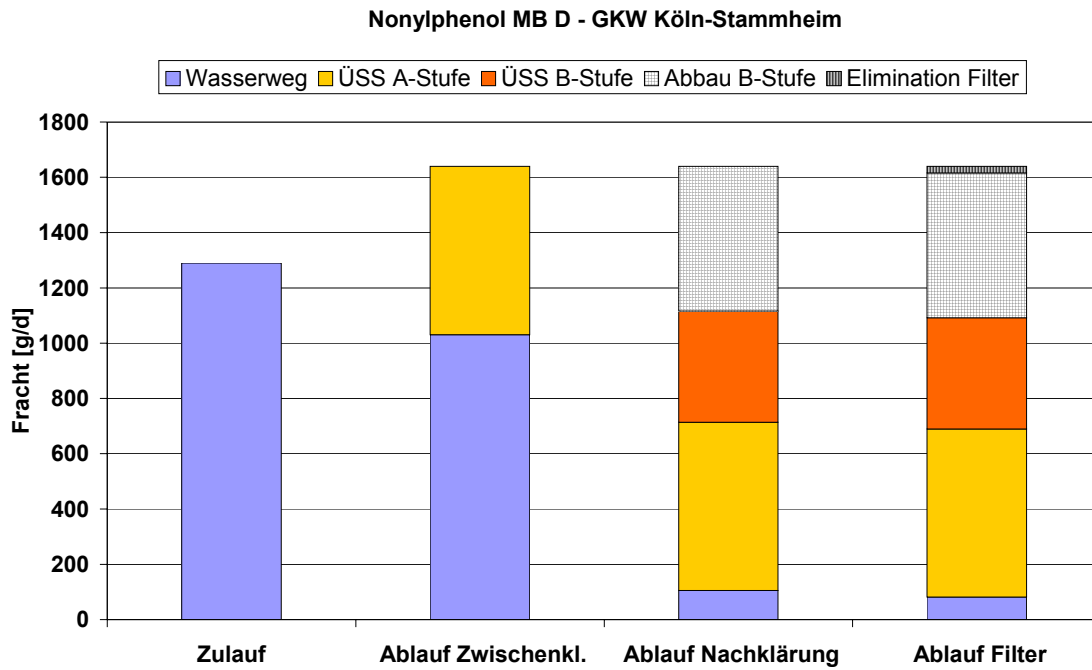


Abbildung 4-86: Bilanzierung Nonylphenol – Messblock D, GWK Köln

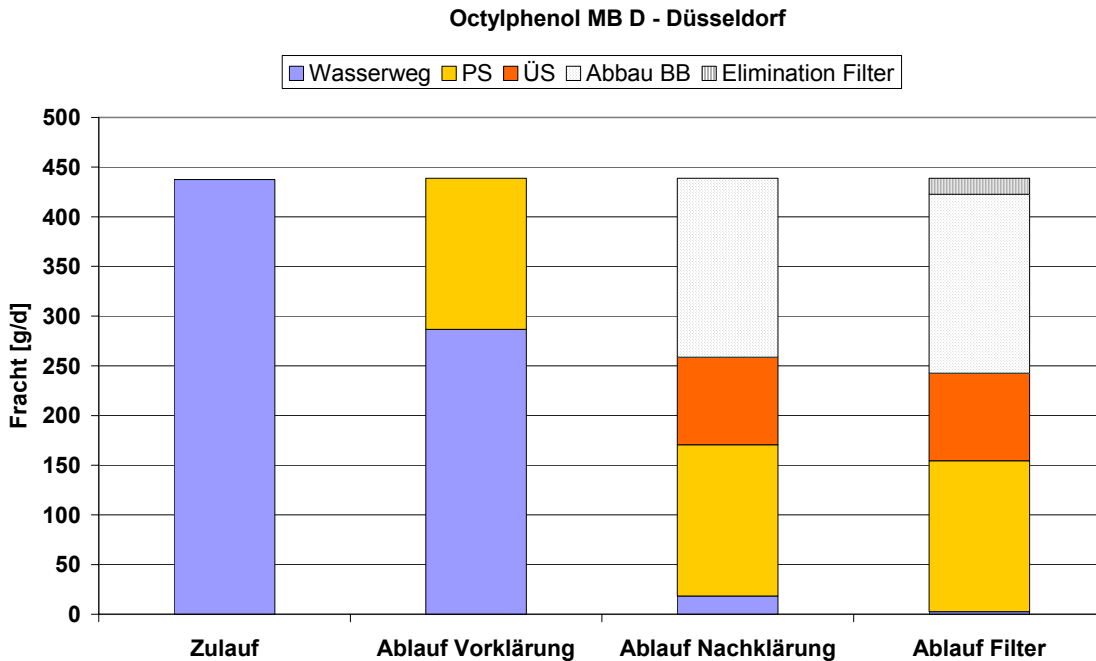


Abbildung 4-87: Bilanzierung Octylphenol – Messblock D, KW Düsseldorf

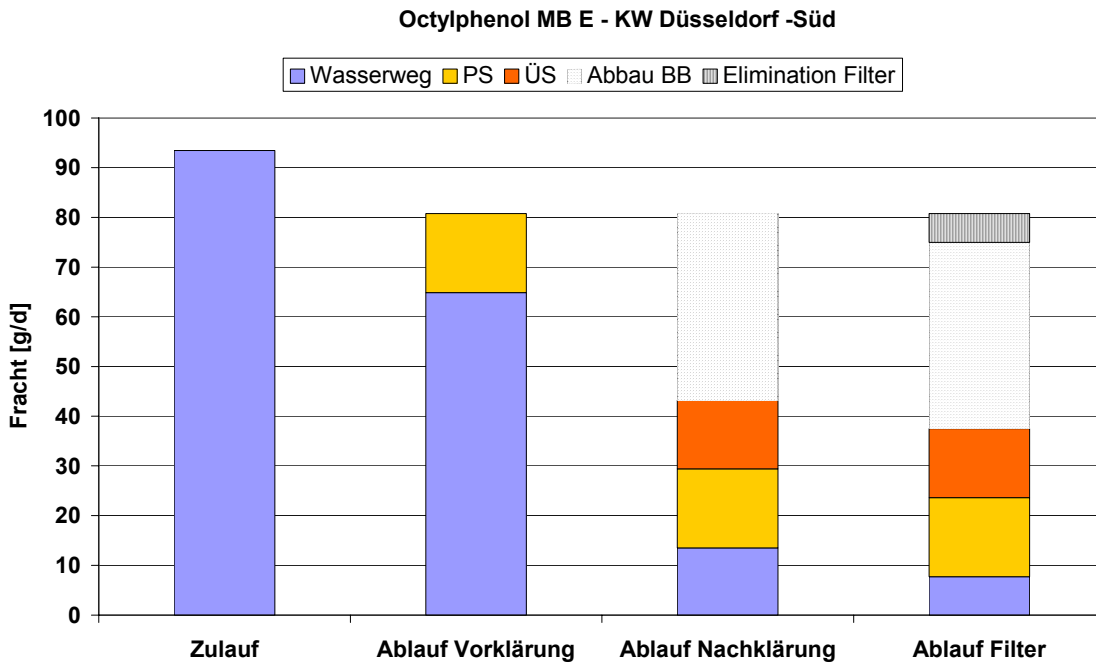


Abbildung 4-88: Bilanzierung Octylphenol – Messblock E, KW Düsseldorf

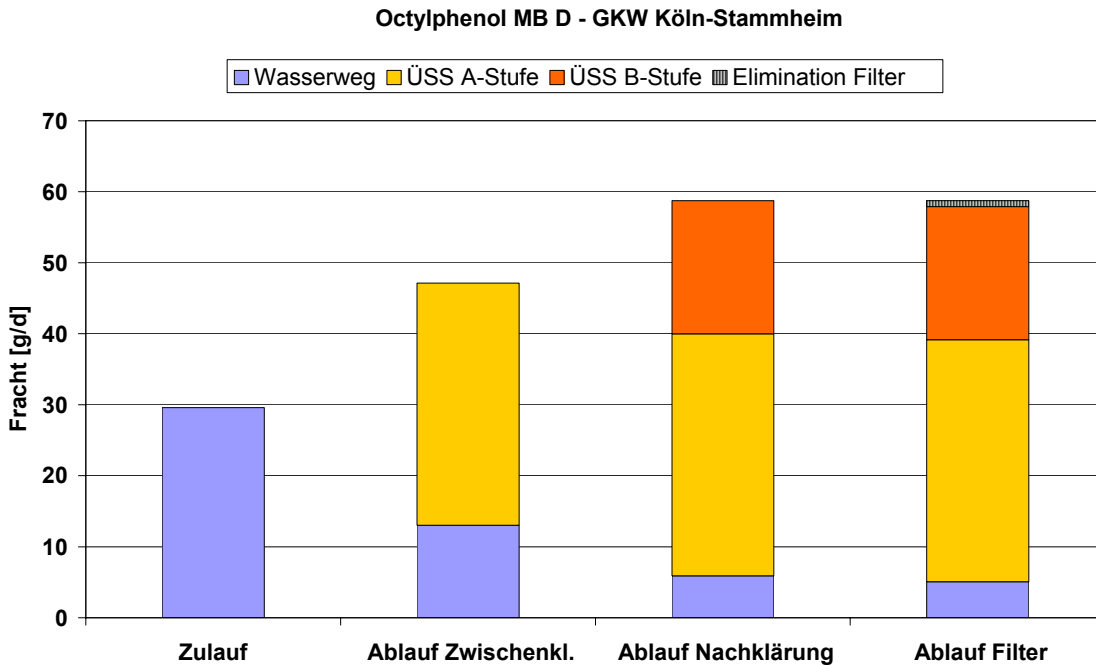


Abbildung 4-89: Bilanzierung Octylphenol – Messblock D, GWK Köln

Das jeweilige Eliminationsverhalten innerhalb der Kläranlagen zeigt Tabelle 4-32.

Tabelle 4-32: Eliminationsverhalten Nonylphenol und Octylphenol, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Nonylphenol				
MB D und E, Düsseldorf	> 95	80	10	5
MB D, Köln *)	95	80	20-40	< 5
Octylphenol				
MB D, Düsseldorf	>95	55	40	<5
MB E, Düsseldorf **)	90	35	40	<10
MB D, Köln *)	85	> 100	< 5	< 5

*) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund im Überschussschlamm oder Minderbefund im Zulauf vorliegt

**) Bilanz lässt sich nicht eindeutig schließen, da Minderbefund im Primärschlamm vorliegt

In der folgenden Tabelle 4-33 sind die Konzentrationen für Nonyl- und Octylphenol im Wasser- und Schlammweg aufgeführt. Hier sind ergänzend auch die einzelnen Konzentrationen des stabilisierten Schlammes gegenübergestellt, da für die betrachteten Substanzen diesbezüglich eine auffallend starke Erhöhung der Konzentrationen wie auch der Frachten (hier nicht dargestellt) auftreten (s. auch Erläuterungen hierzu weiter unten).

Tabelle 4-33: Konzentrationsbetrachtung Nonylphenol und Octylphenol, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,03 µg/l	Wasserweg		Schlammweg		
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe	Stabilisierter Schlamm
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Nonylphenol					
Messblock D und E, Düsseldorf					
Median	19	0,10	39.000	46.000	420.000
90 % Perzentil	70	0,31	63.000	94.000	640.000
10 % Perzentil	8,6	0,048	27.000	19.000	260.000
Messblock D, Köln					
Median	6,2	0,45	15.000	24.000	210.000
90 % Perzentil	7,3	0,91	18.000	97.000	270.000
10 % Perzentil	4,3	0,32	13.000	20.000	130.000
Octylphenol					
Messblock D, Düsseldorf					
Median	5,1	<0,03	9.300	6.400	80.000
90 % Perzentil	7,6	<0,03	11.000	7.600	96.000
10 % Perzentil	3,6	<0,03	7.000	3.000	74.000
Messblock E, Düsseldorf					
Median	1,1	0,091	1.000	970	66.000
90 % Perzentil	1,8	0,13	2.000	4.500	86.000
10 % Perzentil	0,86	0,041	460	480	15.000
Messblock D, Köln					
Median	0,14	0,028	770	1.100	4.600
90 % Perzentil	0,19	0,037	1.000	2.100	8.400
10 % Perzentil	0,10	0,021	490	1.000	2.800

Die Ergebnisse für Nonylphenol zeigen insgesamt mit Werten von mindestens 95 % eine hohe Gesamtelimination aus dem Abwasser. Aus den ermittelten Werten wird weiter deutlich, dass die betrachtete Substanz in sehr hohem Maße an Feststoffen sorbiert. Die Elimination über den Primär- und über den Überschussschlamm beträgt in Düsseldorf jeweils um 40 %. Diese Verteilung wird auch bei Betrachtung der Frachten in Abbildung 4-85 deutlich. Im GWK Köln-Stammheim liegt die Sorption in der A-Stufe mit 47 % über der in der B-Stufe. Dabei kann für die B-Stufe ein deutlicher biologischer Abbau festgestellt werden. Die genaue Quantifizierung des biologischen Abbaus in Köln kann im Rahmen der Bilanzierung jedoch nicht erfolgen (20-40 %) da es im Ablauf der Zwischenklärung unter Berücksichtigung aller Wasser-

und Schlammfrachten zu einer Zunahme der Nonylphenolfrachten kommt. Dieser Anstieg ist möglicherweise auf eine Bildung von Nonylphenol aus Nonylphenoethoxylaten bereits in der A-Stufe zurückzuführen.

Die Frachtdifferenz im Wasserweg zwischen Zulauf und Ablauf der Vorklärung für Düsseldorf ist auf analytische Ungenauigkeiten infolge der extremen Messbedingungen im μg -Bereich zurückzuführen und als Messungenauigkeit zu akzeptieren.

Im Vergleich zur Entnahme über den Schlamm mit 80 % werden für den Abbau im Belebungsbecken mit 10 % in Düsseldorf und mit 20 bis 40 % in Köln geringere Werte festgestellt. Dies gilt auch für die Elimination über den Filter, die mit 5 % bei einer Gesamtelimination von 95 % als gering anzusehen ist. Bezogen auf die Zulauffrachten zu den Filterstufen konnte jedoch insbesondere in Düsseldorf eine signifikante Elimination des Filters von bis zu 90 % festgestellt werden.

Bei Betrachtung der Nonylphenolkonzentrationen im Schlammweg fällt für beide Kläranlagen eine deutliche Zunahme der Konzentrationen im stabilisierten Schlamm auf. Diese liegen im Median gegenüber den Konzentrationen im Primär- und den Überschussschlämmen um den Faktor 9 bis 14 höher. Ein Anstieg ist auch bei den Frachten des stabilisierten Schlammes (hier nicht dargestellt) gegenüber den Frachten der Rohschlämme um einen Faktor 12 (in Düsseldorf) und 9 (in Köln) feststellbar. Auffallend hohe Konzentrationen wurden auch im Zentratwasser festgestellt; in Köln lagen die Werte im Median ca. um den Faktor 5 höher als im Zulauf.

Diese Beobachtungen bedeuten eine Anreicherung der Substanz während des Prozesses der anaeroben Schlammstabilisierung, welche auf den Abbau von Alkylphenoethoxylaten zu Alkylphenolen im anaeroben Milieu zurückzuführen ist.

Für Octylphenol sind die Ergebnisse aus beiden Messblöcken für Düsseldorf hier getrennt aufgeführt, da die Zulauffrachten der einzelnen Messblöcke um den Faktor 5 voneinander abweichen. Die Einzelbetrachtung der Messblöcke erscheint deshalb sinnvoll. Wie den beiden Abbildungen zu entnehmen ist, zeigt Octylphenol ein ähnliches Verhalten (s. Abbildung 4-87 und Abbildung 4-88).

Auch bei Octylphenol sind die Frachtdifferenzen im Messblock E für Düsseldorf auf analytische Ungenauigkeiten infolge der extremen Messbedingungen im μg -Bereich zurückzuführen. Bei den Kölner Ergebnissen ist dagegen eine Zunahme der Frachten im Ablauf der Zwischenklärung festzustellen. Wie bei Nonylphenol erscheint es möglich, dass bereits in der A-Stufe eine Bildung von Octylphenol als Abbauprodukt von Octylphenoethoxylaten erfolgte.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der beiden Düsseldorfer Messblöcke mit 90 und 95 % sowie die Kölner Ergebnisse mit 85 % eine hohe Gesamtelimination von Octylphenol aus dem Abwasser. Die Elimination erfolgt in Düsseldorf durch Anlagerung an Feststoffe mit 35 bis 55 % und einem Abbau im Belebungsbecken mit 40 %, in

Köln scheint die Elimination fast ausschließlich über Sorption zu erfolgen. Jedoch wird hier ein möglicher biologischer Abbau rein rechnerisch über die Zunahme der Frachten im Schlamm überlagert.

Die Elimination über den Filter mit 5 bis zu 10 % erscheint bei der hohen Gesamtelimination gegenüber der Entnahme durch Sorption und dem biologischen Abbau wesentlich unbedeutender, leistet jedoch auch einen weiteren Beitrag zur Entnahme der Substanzen. Auch für Octylphenol zeigt sich eine bedeutende Eliminationsleistung des Filters bei Bezug auf die dem Filter zulaufenden Frachten. So konnten in Düsseldorf Frachtreduzierungen über die Filterstufe von 45 bis 85 % festgestellt werden.

Wie bei Nonylphenol kann bei Betrachtung der Konzentrationen und Frachten der stabilisierten Schlämme (Frachten nicht dargestellt) auch für Octylphenol eine deutliche Zunahme gegenüber den Konzentrationen in den Rohschlämmen festgestellt werden. Diese liegen im Median gegenüber den Konzentrationen im Primär- und den Überschussschlämmen um Faktoren von ca. 10 (im Messblock D für Düsseldorf) und entsprechend um ca. 70 (im Messblock E für Düsseldorf) höher. Für Köln werden im Median gegenüber den Überschussschlammkonzentrationen ca. 5-fach höhere Werte gefunden. Ein Anstieg ist auch bei den Frachten des stabilisierten Schlammes (hier nicht dargestellt) gegenüber den Frachten aus Primär- und Überschussschlamm (Faktor 8 im Messblock D und Faktor 51 im Messblock E für Düsseldorf) bzw. den Frachten aus den Schlämmen der A- und B-Stufe (Faktor 4 für Köln) feststellbar. Weiterhin wurden im Zentratwasser auf dem GWK Köln-Stammheim auffallend hohe Konzentrationen an Octylphenol (im Median von 48 µg/l) festgestellt.

Auch hier ist genau wie bei Nonylphenol die Anreicherung der betrachteten Substanz auf den Abbau von Alkylphenoethoxylaten unter anaeroben Bedingungen zurückzuführen.

4.1.7.1.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In [ATV02] sind für Nonylphenol Eliminationen von 51 bis 90 % zitiert, weitere Untersuchungen an konventionellen Kläranlagen berichten von 26 bis 55 % [MET03] und 50 % [UBÖ00]. Ebenfalls in [MET03] sind für Octylphenol bei Untersuchungen an Kläranlagen (hier zum Vergleich nur die konventionellen Kläranlagen) Zulaufwerte von < 0,36 µg/l und Ablaufwerte zwischen 0,050 und 0,074 µg/l ermittelt worden. Dies würde einer Elimination von 79-86 % entsprechen und die in dieser Untersuchung aufgeführten Ergebnisse bestätigen. Im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens wurden für Nonylphenol Eliminationen von 84-92 % und für Octylphenol von 73-95 % ermittelt [MUN04a]. Im Vergleich zu den in [MUN04a] ermittelten Zulauffrachten wird insbesondere auf dem KW Düsseldorf-Süd für Nonylphenol und Octylphenol ein geringerer Eintrag in die Kläranlagen festgestellt. Dieser Rückgang ist ggf. auf einen geringeren Eintrag durch einen in Düsseldorf ansässigen industriellen Einleiter zurückzuführen. Nach mündlicher Mitteilung wurde dort der Einsatz unethoxilierter Alkylphenole deutlich reduziert.

4.1.7.1.3 Bewertung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Elimination von Nonylphenol vorwiegend über die Sorption an den Schlamm erfolgt. Für Nonylphenol werden in der Literatur log P_{OW} -Werte von 4,5 bis 6,2 (s. Kapitel 3.2.2 und 11) angegeben, was ebenfalls auf eine hohe Sorptionsneigung dieser Substanz schließen lässt. Der Abbau im Belebungsbecken und die Elimination über den Filter sind bei beiden Kläranlagen beachtenswert, jedoch geringer als der Austrag über den Schlammweg. Für Octylphenol kann eine fast gleichmäßige Elimination über die Sorption an den Schlamm und über einen Abbau im Belebungsbecken beobachtet werden. Die Elimination über den Filter bezüglich Octylphenol ist mit Werten kleiner 10 % eher unerheblich.

Gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie besteht für Nonylphenol und Octylphenol, die in der Liste der prioritären Stoffe im Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt sind, das Ziel, Konzentrationen von Werten nahe Null im Gewässer zu erreichen. Nach dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie [IRM05] beträgt der Grenzwert für Nonylphenol 0,3 µg/l für Binnengewässer als Jahresdurchschnittskonzentration. Bei der vorliegenden Untersuchung beträgt der Median für Nonylphenol im Ablauf 0,10 µg/l bzw. 0,45 µg/l (s. Tabelle 4-33), von den 16 Einzelwerten in Düsseldorf wurde der Wert von 0,3 µg/l zweimal (mit 0,4 und 0,34 µg/l) im Ablauf Filter überschritten, in Köln wird der o.g. Wert bei Betrachtung der Einzelwerte bis auf 3 Messungen überschritten.

Somit wird der oben genannte mögliche Grenzwert für Gewässer zum Teil im Ablauf der Kläranlage überschritten; die ebenfalls in [IRM05] zitierte akzeptable Höchstkonzentration von 2,1 µg/l wird jedoch eingehalten. Ein möglicher PNEC von 0,33 µg/l (s. Kapitel 11) wird im Durchschnitt für Düsseldorf eingehalten, für Köln jedoch überschritten.

Für Octylphenol beträgt der Grenzwert nach dem o.g. Entwurf der Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie [IRM05] 0,06 µg/l für Binnengewässer als Jahresdurchschnittskonzentration. Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen im Median bei Messblock E für Düsseldorf im Ablauf einen Wert von 0,091 µg/l, im Messblock D liegt der Median im Ablauf unter 0,03 µg/l, für Köln wird ein Medianwert von 0,028 µg/l festgestellt (Tabelle 4-33). Somit ist der geforderte Wert der Tochterrichtlinie im Messblock E für Octylphenol in Düsseldorf überschritten. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei dem genannten Grenzwert um einen Jahresdurchschnittswert für Binnengewässer handelt und diesem ein Wert aus dem Ablauf der Kläranlage, gemessen über einen Zeitraum von 7 Tagen, gegenüber gestellt wird. Die ebenfalls in [IRM05] zitierte akzeptable Höchstkonzentration von 0,13 µg/l wird bis auf einen Wert in Messblock E für Düsseldorf mit 0,17 µg/l eingehalten. Ein möglicher PNEC von 0,1 µg/l (s. Kapitel 11) wird im Durchschnitt eingehalten.

Gerade im Hinblick auf die gegenwärtige Diskussion um Festlegung von exakten Grenzwerten kommt der Elimination von Nonyl- und Octylphenol aus dem Abwasser eine wichtige Bedeutung zu. Auf Grund der guten Gesamtelimination für den Abwasserweg sowie der Tendenz eines geringer werdenden Eintrages in die Kläranlagen ist mit einer wahrscheinlichen Einhaltung der diskutierten Grenzwerte zu rechnen.

Die Ablaufkonzentrationen der betrachteten Substanzen liegen im Bereich der diskutierten Grenzwerte für Oberflächengewässer. Eine weitere Beobachtung der Stoffe ist ratsam. Erste Minderungsmaßnahmen greifen.

4.1.7.2 Bisphenol A

4.1.7.2.1 Darstellung der Ergebnisse

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Bilanzen der Frachten für Bisphenol A für Messblock E des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und die Messblöcke D und F (gemeinsam dargestellt) des Großklärwerkes Köln.

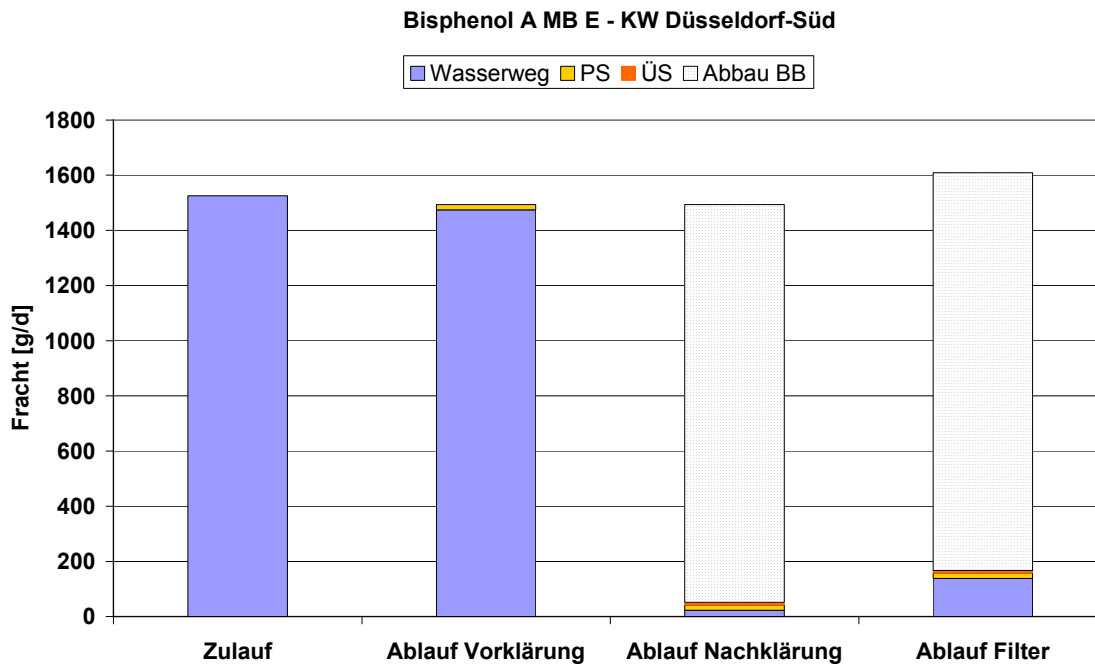


Abbildung 4-90: Bilanzierung Bisphenol A – Messblock E, KW Düsseldorf

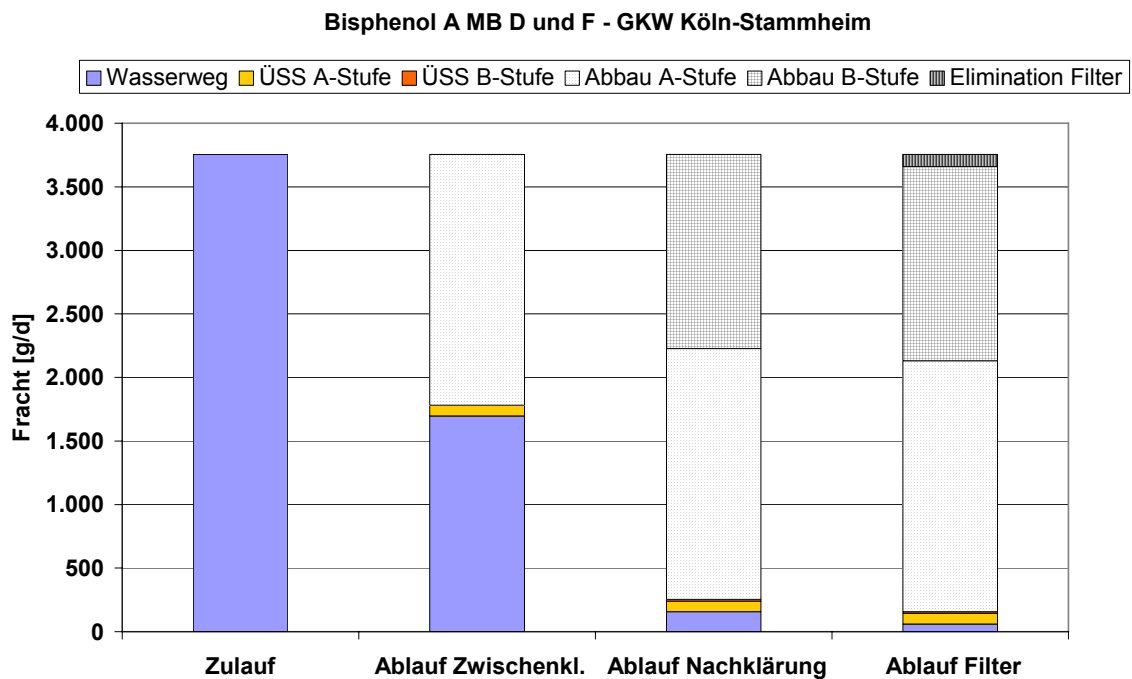


Abbildung 4-91: Bilanzierung Bisphenol A – Messblöcke D und F, GWK Köln

Das jeweilige Eliminationsverhalten innerhalb der Kläranlagen zeigt die Tabelle 4-34. In der Tabelle 4-35 sind die Konzentrationen für Bisphenol A im Wasser- und Schlammweg aufgeführt.

Tabelle 4-34: Eliminationsverhalten Bisphenol A, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
Bisphenol A				
MB E, Düsseldorf	> 90	< 5	> 90	< 5
MB D+F, Köln	> 95	< 5	95	< 5

Tabelle 4-35: Konzentrationsbetrachtung Bisphenol A, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Bisphenol A				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	18	1,6	1.400	660
90 % Perzentil	28	1,9	4.000	4.600
10 % Perzentil	10	0,88	160	210
Messblock D und F, Köln				
Median	18	0,33	3.700	800
90 % Perzentil	32	1,2	12.000	1.800
10 % Perzentil	5,4	0,14	1.500	570

Insgesamt zeigen die Ergebnisse mit 90 und 95 % eine hohe Gesamtelimination von Bisphenol A aus dem Abwasser. Die Elimination erfolgt in beiden Kläranlagen hauptsächlich durch einen biologischen Abbau in den Belebungsstufen. Nur geringe Mengen bis 5 % werden über den Filter bzw. durch Bindung an den Schlamm ausgetragen. Bezogen auf die Zulauffrachten zur Filterstufe konnte in Köln jedoch eine Elimination des Filters von über 38 % festgestellt werden.

Der biologische Abbau in Köln verteilt sich zu 55 % in der A-Stufe und 40 % in der B-Stufe. Auffallend ist die Zunahme der Frachten im Ablauf Filter der Kläranlage Düsseldorf. Dies ist derzeit nicht erklärbar und ggf. auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, denn die Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung (in Tabelle 4-35 nicht dargestellt) liegen im Median in Düsseldorf bei 0,25 µg/l und somit in einem ähnlichen Größenbereich wie in Köln mit 0,79 µg/l.

4.1.7.2.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In [MET03] sind für Bisphenol A bei Untersuchungen an Kläranlagen (hier zum Vergleich nur die konventionellen Kläranlagen) Eliminationen von 86-91 % ermittelt worden, weitere Untersuchungsergebnisse in [UBÖ00] lassen einen Reinigungsgrad bis 76 % errechnen. Im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens wurden Eliminationen von 93-97 % ermittelt [MUN04a]. Diese Angaben bestätigen die in dieser Untersuchung aufgeführten Ergebnisse.

4.1.7.2.3 Bewertung der Ergebnisse

Bei Betrachtung der Bilanzierungen wird deutlich, dass die Elimination von Bisphenol A in hohem Maße über einen Abbau im Belebungsbecken erfolgt. Allerdings scheint das geringe Schlammalter in der A-Stufe des GWK Köln-Stammheim nicht auszureichen um die Substanz hier bereits vollständig abzubauen. Die Sorption und die Elimination über den Filter ist mit Werten unter 5 % nahezu vernachlässigbar.

Im Vergleich zu Teil 1 dieses Forschungsvorhabens fällt auf, dass für Bisphenol A sowohl die Zulaufkonzentrationen als auch die –frachten gestiegen sind. Insbesondere für Köln ist eine Zunahme der Zulauffrachten um den Faktor 4 festzustellen.

Ein möglicher PNEC von 1,6 µg/l für Oberflächengewässer (s. Kapitel 11) wird im Ablauf im Median eingehalten. In Köln wird bei Betrachtung der Einzelwerte ein maximaler Ablaufwert von 1,8 µg/l ermittelt, im betrachteten Messblock E für Düsseldorf wurde der Wert von 1,6 µg/l mehrere Male überschritten. Der ebenfalls diskutierte Wert von 0,8 ng/l (s. Kapitel 11) wird überschritten.

4.1.8 Bilanzierung der Weichmacher

4.1.8.1 DEHP

4.1.8.1.1 Darstellung der Ergebnisse

In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 4-92 und Abbildung 4-93) sind die frachtbezogenen Bilanzierungen von DEHP für Messblock E des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und Messblock D des Großklärwerkes Köln dargestellt. Das Eliminationsverhalten und die Konzentrationen im Wasser- und Schammweg zeigen

Tabelle 4-36 und Tabelle 4-37.

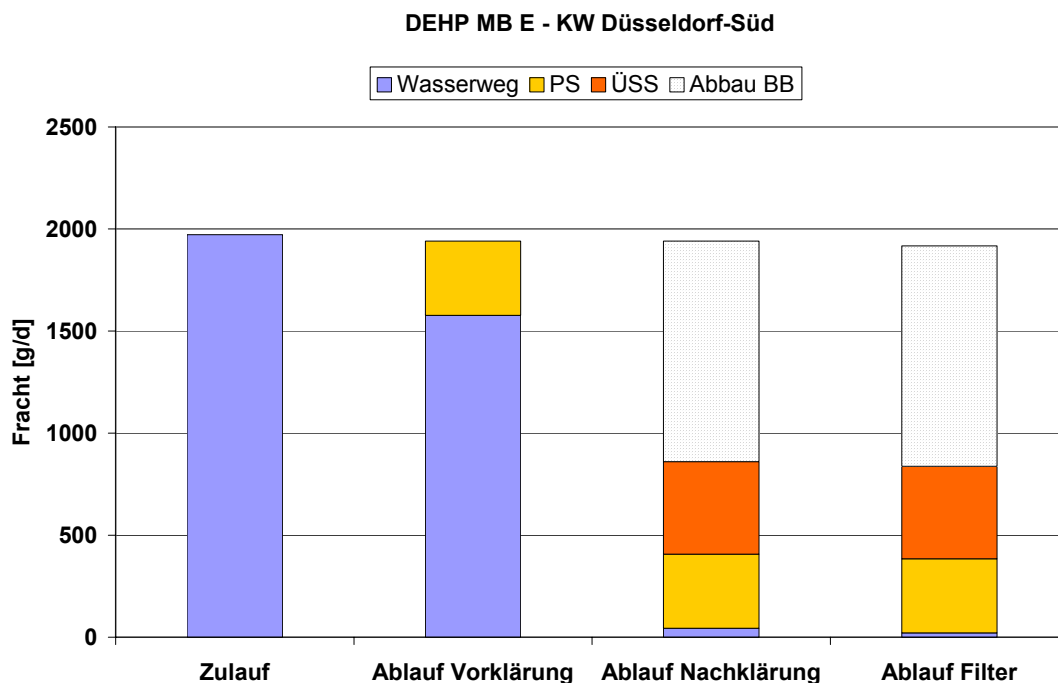


Abbildung 4-92: Bilanzierung DEHP Messblock E, KW Düsseldorf

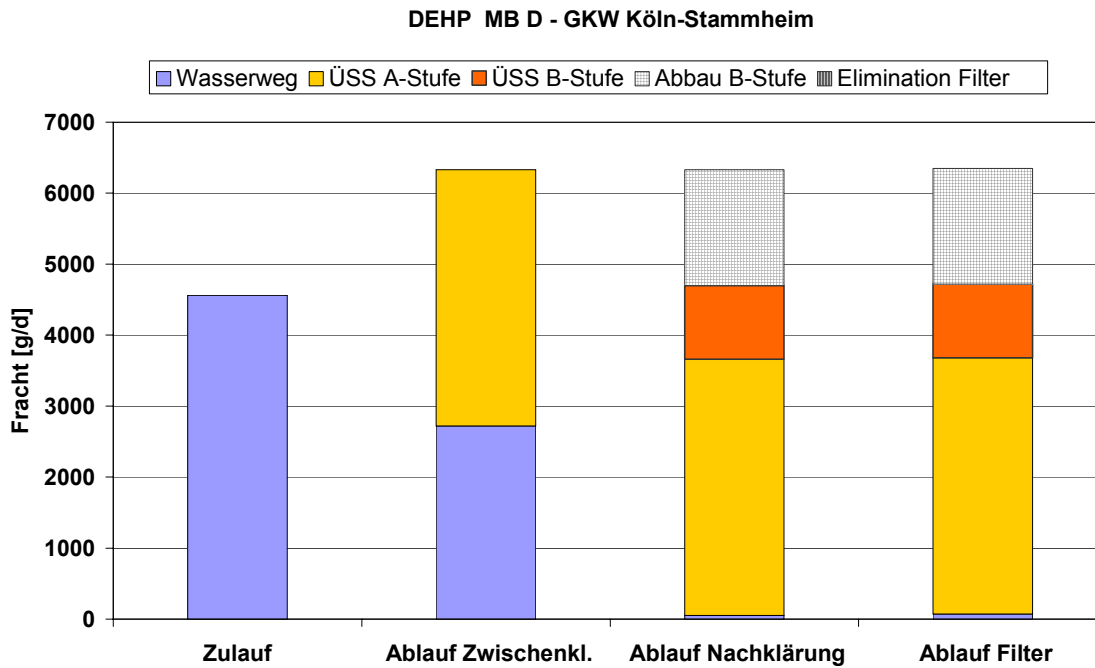


Abbildung 4-93: Bilanzierung DEHP Messblock D, GWK Köln

Tabelle 4-36: Abbauverhalten DEHP, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
DEHP				
MB E, Düsseldorf	> 95	40	55	< 5
MB D, Köln *)	> 95	> 95	20	< 5

*) Bilanz ließ sich nicht eindeutig schließen, da Mehrbefund Primärschlamm oder Minderbefund Zulauf

Tabelle 4-37: Konzentrationsbetrachtung DEHP, Düsseldorf und Köln

	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
DEHP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	23	0,15	22.000	32.000
90 % Perzentil	46	0,30	32.000	45.000
10 % Perzentil	10	0,074	14.000	23.000
Messblock D, Köln				
Median	22	0,38	83.000	63.000
90 % Perzentil	25	0,51	100.000	75.000
10 % Perzentil	14	0,086	64.000	57.000

Mit einer Gesamtelimination von mehr als 95 % in beiden Kläranlagen wird DEHP sehr weit eliminiert. Die Düsseldorfer Ergebnisse zeigen, dass die Substanz DEHP zu gleichen Teilen an Feststoffe sorbiert und im Belebungsbecken abgebaut wird. Die Elimination über die Rohschlämme als Summe aus Primär- und Überschussschlamm mit insgesamt 40 % verteilt sich nahezu zu gleichen Teilen auf den Primärschlamm mit 18 % und den Überschussschlamm mit 22 %.

Im Klärwerk Köln-Stammheim erfolgt der größere Anteil der Elimination über die Anlagerung an den Schlamm, überwiegend an den Überschussschlamm der A-Stufe. Allerdings wurde dabei mehr Fracht im Primärschlamm nachgewiesen, als in der Vorklärung nach den Ergebnissen des Wasserweges eliminiert wird. Der biologische Abbau beträgt weniger als 20 %, und ist somit deutlich niedriger als auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd.

Eine signifikante Verringerung der Frachten in der Filterstufe der Kläranlagen konnte nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der ubiquitären Vorkommen von DEHP in der Umwelt ist die Hintergrundkonzentration hoch. Da dieser (Blind-)Wert in der Regel nicht bekannt ist, ist dies eine relevante Fehlerquelle. Konzentrationen von über 5 µg/l bei einzelnen Messungen im Ablauf der Nachklärung und der Filterstufe, die in Vergleichsmessungen nicht bestätigt werden konnten, sind vermutlich darauf zurückzuführen.

4.1.8.1.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In [UBÖ00] werden Untersuchungen an der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering vorgestellt, nach denen eine Elimination von 93 % erreicht wird. Im Teil 1

dieses Forschungsvorhabens wurden Eliminationen von 95-99 % ermittelt [MUN04a]. Die in dieser Untersuchung aufgeführten Ergebnisse werden hierdurch gut bestätigt.

4.1.8.1.3 Bewertung der Ergebnisse

Die ermittelten Konzentrationen (s. Medianwert im Ablauf) liegen sowohl für Düsseldorf als auch für Köln unter dem möglichen PNEC-Wert von 10 µg/l (s. Kapitel 11). Dies gilt auch für alle gemessenen Einzelwerte. Nach dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie [IRM05] beträgt der Grenzwert für Binnengewässer als Jahresdurchschnittskonzentration 1,3 µg/l. Bei der vorliegenden Untersuchung betragen die Mediane im Ablauf der Kläranlagen 0,15 bzw. 0,38 µg/l (s. Tabelle 4-37). Somit ist der geforderte Wert der Tochterrichtlinie bereits im Ablauf der Kläranlagen unterschritten.

Ob Kläranlagen mit ihrer weitgehenden Elimination angesichts der ubiquitären Verteilung von DEHP als entscheidende Quelle für die Belastung der Gewässer zu sehen sind, ist fraglich.

4.1.8.2 DBP, BBzP und DOP

4.1.8.2.1 Darstellung der Ergebnisse

In den folgenden Grafiken (Abbildung 4-94 bis Abbildung 4-98) sind die relevanten frachtbezogenen Bilanzierungen von DBP und BBzP über die verschiedenen Behandlungsschritte des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und des Großklärwerkes Köln aufgeführt. Die Aufstellung einer geschlossenen Bilanzierung für DOP war nicht möglich, da die Analysenergebnisse auf Grund von Bilanzierungsungenauigkeiten keine eindeutige Aussage über den Sorptionsanteil und die biologische Elimination zuließen.

Das Eliminationsverhalten der untersuchten Stoffe in den Verfahrensstufen der Kläranlage ist in Tabelle 4-38 aufgeführt. Die zugehörigen Konzentrationen in den Wasser- und Schlammproben sind Tabelle 4-39 zu entnehmen.

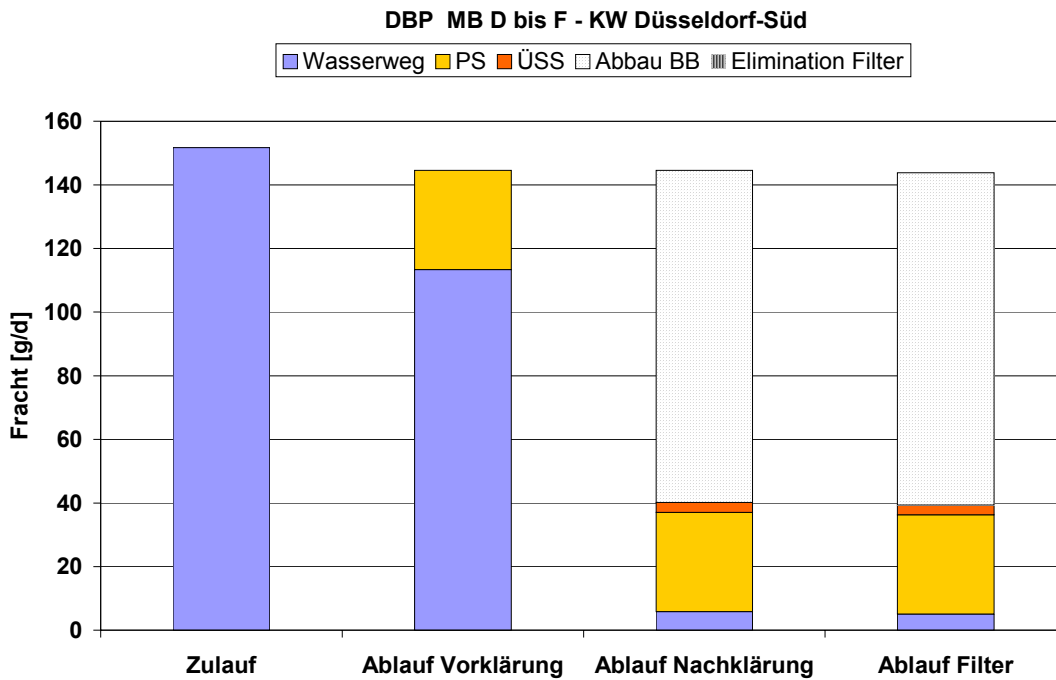


Abbildung 4-94: Bilanzierung DBP, Messblöcke D bis F, KW Düsseldorf

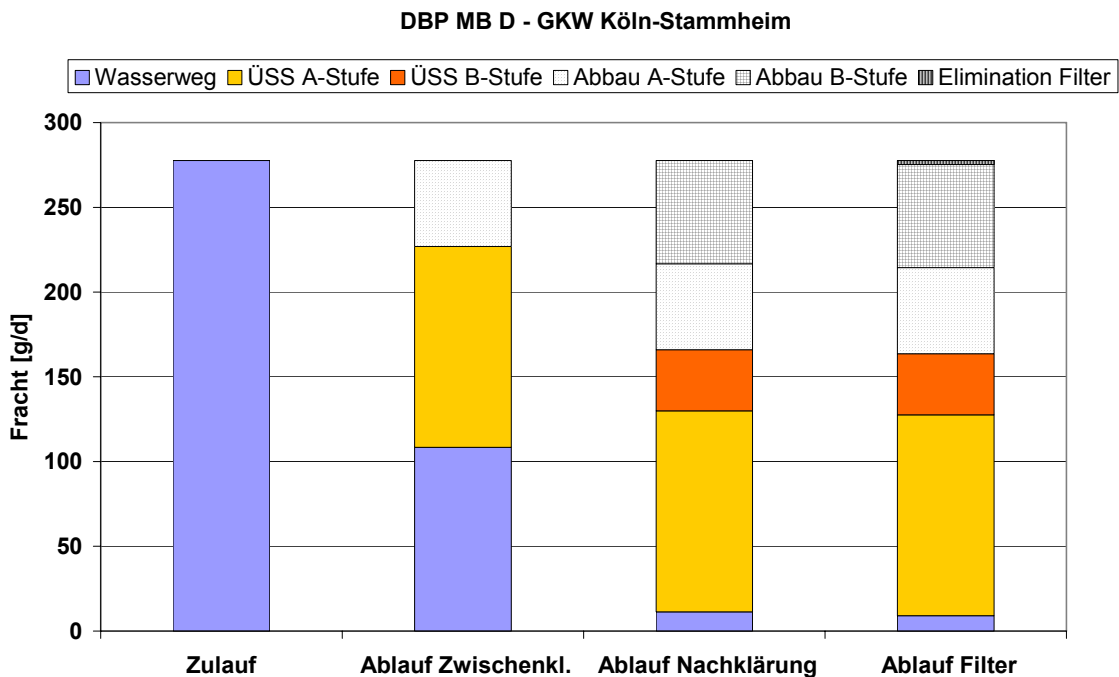


Abbildung 4-95: Bilanzierung DBP, Messblock D, GWK Köln

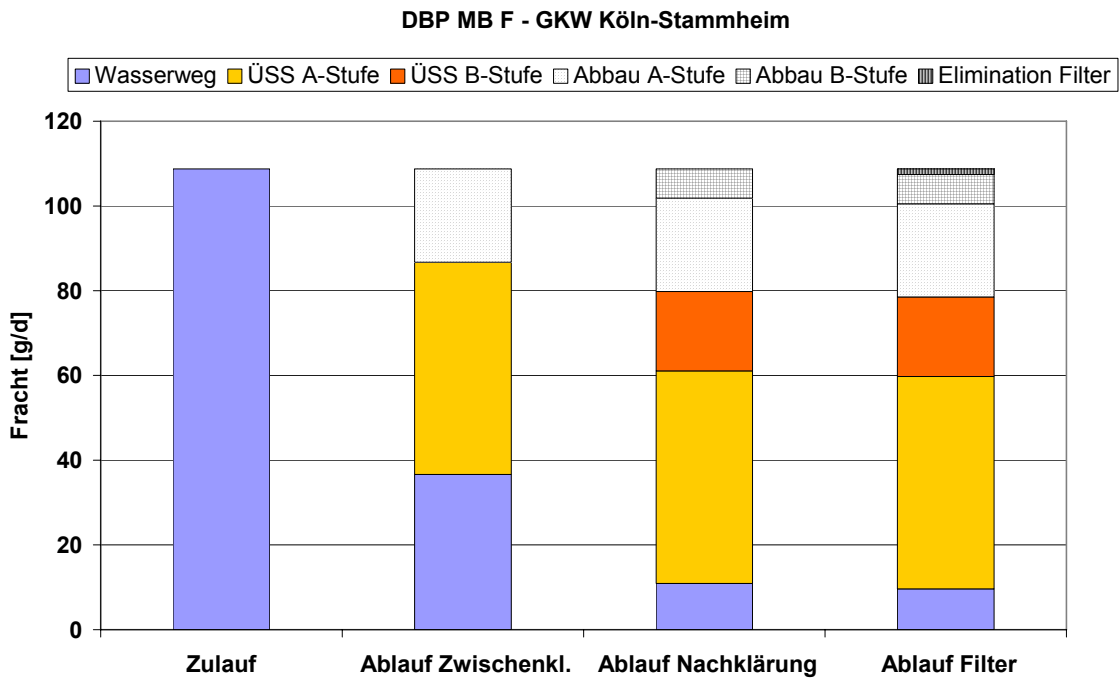


Abbildung 4-96: Bilanzierung DBP, Messblock F, GWK Köln

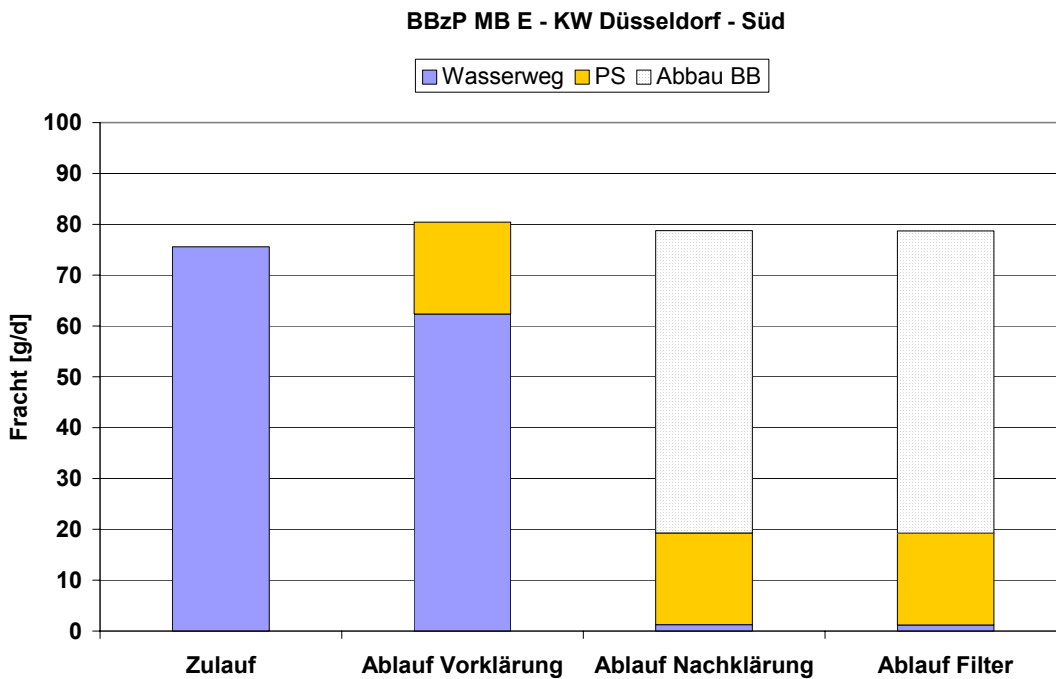


Abbildung 4-97: Bilanzierung BBzP, Messblock E, KW Düsseldorf

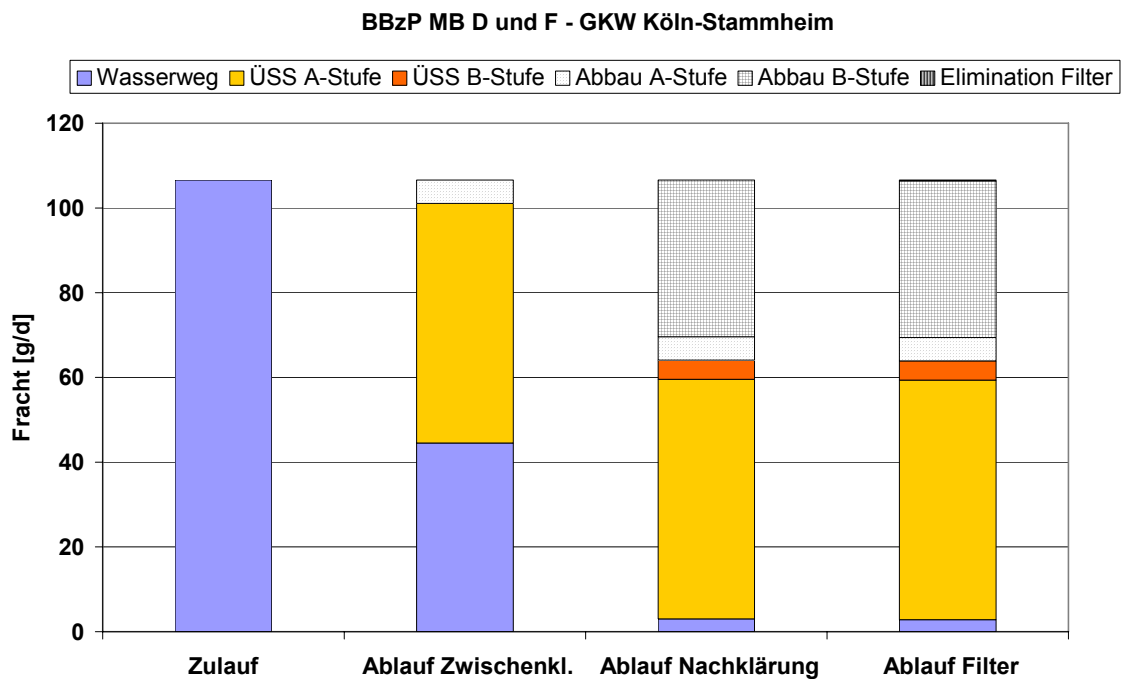


Abbildung 4-98: Bilanzierung BBzP, Messblöcke D und F, GWK Köln

Tabelle 4-38: Eliminationsverhalten DBP, BBzP und DOP, Düsseldorf und Köln

Messblock	Gesamtelimination	Sorption	Abbau Belebungsbecken	Elimination Filter
	[%]	[%]	[%]	[%]
DBP				
MB D-F, Düsseldorf	> 95	25	70	< 5
MB D, Köln	> 95	55	40	< 5
MB F, Köln	90	65	25	< 5
BBzP				
MB E, Düsseldorf	> 95	20	75	< 5
MB D+F, Köln	> 95	55	40	< 5
DOP				
MB D + E, Düsseldorf	70	Nicht eindeutig		
MB F, Düsseldorf	> 95	Nicht eindeutig		
MB D+ E, Köln	70	Nicht eindeutig		

Tabelle 4-39: Konzentrationsbetrachtung DBP, BBzP und DOP, Düsseldorf und Köln

BG Wasserweg: 0,01 µg/l BG Schlämme 50 µg/l	Wasserweg		Schlammweg	
	Zulauf	Ablauf	PS bzw. ÜSS-A-Stufe	ÜSS bzw. ÜSS-B-Stufe
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
DBP				
Messblock D bis F, Düsseldorf				
Median	1,8	0,06	1.900	280
90 % Perzentil	5,5	0,16	3.300	1.000
10 % Perzentil	1,2	0,03	1.200	160
Messblock D, Köln				
Median	1,3	0,049	2.800	2.200
90 % Perzentil	1,5	0,11	3.700	3.000
10 % Perzentil	0,85	0,033	2.100	1.600
Messblock F, Köln				
Median	0,52	0,052	1.200	1.100
90 % Perzentil	0,73	0,081	2.300	1.200
10 % Perzentil	0,40	0,036	1.100	400
BBzP				
Messblock E, Düsseldorf				
Median	1,0	0,014	1.100	120
90 % Perzentil	1,3	0,020	1.300	210
10 % Perzentil	0,6	0,008	720	81
Messblock D und F, Köln				
Median	0,51	0,015	1.300	270
90 % Perzentil	0,77	0,033	1.900	1.000
10 % Perzentil	0,26	<BG	580	55
DOP				
Messblock D und E, Düsseldorf				
Median	0,084	0,025	390	410
90 % Perzentil	0,18	0,047	470	510
10 % Perzentil	0,030	<BG	260	210
Messblock F, Düsseldorf				
Median	0,84	0,021	880	130
90 % Perzentil	1,23	0,025	1300	150
10 % Perzentil	0,41	0,016	610	100
Messblock D und E, Köln				
Median	0,11	0,034	470	120
90 % Perzentil	0,26	0,097	790	240
10 % Perzentil	0,021	0,011	< BG	< BG

Für die Parameter DBP und BBzP wurde für beide Kläranlagen eine sehr gute Gesamtelimination von > 95 % nachgewiesen. Die Gesamtelimination von DOP ist ebenfalls als gut einzustufen, streut jedoch je nach Messblock zwischen 70 und >95 %

Die Zulaufkonzentrationen sind im Median insbesondere für das DBP auf dem Klärwerk Düsseldorf gegenüber dem Klärwerk Köln leicht erhöht. Für DOP fällt die hohe Zulaufkonzentrationsunterschied im Vergleich zwischen den beiden Messblöcken in Düsseldorf auf. Die Ablaufkonzentrationen aller Stoffe befinden sich für beide Kläranlagen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich.

Die Elimination der Parameter DBP und BBzP ist sowohl auf einen Sorptionsanteil an die Schlämme als auch auf einen biologischen Eliminationsanteil in den Belebungsstufen zurückzuführen. Dabei ist zu beobachten, dass auf dem Klärwerk Düsseldorf für beide Stoffe der biologische Abbau in der Belebungsstufe mit 70 – 75 % überwiegt, während für das GWK Köln-Stammheim eine etwa gleiche Verteilung der Elimination auf Sorption und biologischen Abbau festgestellt wurde.

Im GWK Köln-Stammheim erfolgt bereits in der A-Stufe eine Elimination von DBP und BBzP. Hierbei überwiegt bei beiden Stoffen gegenüber dem biologischen Abbau die Elimination über eine Entfernung der adsorptiv gebundenen Anteile über die Sedimentation des Überschussschlammes der A-Stufe. In der B-Stufe erfolgt dann eine weitere Elimination, die zum Großteil durch den biologischen Abbau bewirkt wird. Ein geringerer Teil wird durch Sorption an den Schlamm entfernt.

Im Klärwerk Düsseldorf-Süd wird in der Vorklärung zunächst der bereits partikulär gebundene Anteil der Substanzen über die Sedimentation der Primärschlammes entfernt. Der Großteil der Gesamtelimination findet in der anschließenden Belebungsstufe durch biologische Elimination statt. Durch Sorption an den Überschussschlamm liefert dieser Verfahrensschritt einen weiteren, wenn auch geringen Anteil an der Gesamtelimination des Stoffes DBP, während eine weitere Sorption des BBzP in der Belebungsstufe nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Der Eliminationsanteil durch die Filterstufe ist für alle Substanzen in beiden Kläranlagen mit < 5% sehr gering. Auch bei der Betrachtung der Konzentration im Zu- und Ablaufs des Filters zeigte sich keine Verbesserung der Ablaufkonzentration.

Für die Substanz DOP war eine eindeutige Aussage über den genauen Eliminationsweg nicht möglich. Zum Teil weisen Konzentrationsanstiege des Stoffes über den Wasserweg bei gleichzeitig hohen Funden im Schlammweg auf einen zeitweiligen Anstieg der Stofffracht im Gesamtsystem hin. In anderen Messblöcken kann die Gesamtbilanz auf Grund von Minderbefunden nicht geschlossen werden. Eine abschließende Erklärung für das festgestellte Verhalten des Stoffes steht noch aus.

4.1.8.2.2 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Für DBP wird in [UBÖ00] über eine Gesamtelimination in der Kläranlage von 82 % berichtet. Die gleiche Größenordnung konnte mit 72-91 % Gesamtelimination in [MET03] nachgewiesen werden. Auch in diesen Untersuchungen wurde somit eine gute Eliminationsleistung der Kläranlage für DOP ermittelt, wenn auch die genannten Spannbreiten unterhalb der Gesamtelimination von > 95 % lagen, die im aktuellen Messprogramm ermittelt wurden.

Ein Screening der Stoffe DBP, BBzP und DOP wurde im Teil 1 dieses Forschungsvorhabens [MUN04a] nicht vorgenommen.

4.1.8.2.3 Bewertung der Ergebnisse

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, dass die Elimination von DBP und BBzP sowohl über eine Sorption an den Schlamm als auch über einen Abbau im Belebungsbecken erfolgt. Die Elimination über den Filter ist bezogen auf die Zulauf- fracht vernachlässigbar.

Das beobachtete Verhalten steht auch in Übereinstimmung mit dem P_{OW} -Wert bzw. dem K_{OC} -Wert der beiden Stoffe. Die verhältnismäßig hohen $\log P_{OW}$ -Werte (ca. 4,8 für DBP und 5,0 für BBzP) bzw. die mittleren bis hohen K_{OC} -Werte (ca. 10.000 für DBP und 12.400 für BBzP) weisen bereits auf die vorhandene Adsorptionsneigung der Substanzen hin.

Vergleicht man die Abbauege für BBzP und DBP in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln, so fällt auf, dass im Klärwerk Düsseldorf-Süd der Anteil des biologischen Abbaus an der Gesamtelimination überwiegt, während sich im GWK Köln-Stammheim eine gewisse Gleichverteilung zwischen Sorption und biologischem Abbau einstellt. Dies kann vor allem durch die stärkere Sorption der Stoffe an den Überschussschlamm der A-Stufe im GWK Köln im Vergleich zum Primärschlamm des Klärwerkes Düsseldorf erklärt werden, so dass die Konzentration der Stoffe bereits vor Behandlung in der B-Stufe deutlich reduziert wird.

Die ermittelten Ablaufkonzentrationen liegen für die Parameter DBP und BBzP weit unterhalb des derzeit diskutierten PNEC-Wertes von 10 $\mu\text{g/l}$ (s. Kapitel 11, Anhang 1). Die gemessenen Mediane liegen in Abhängigkeit vom Messblock und dem Klärwerk zwischen 0,049 und 0,06 $\mu\text{g/l}$. Für BBzP beträgt die Spannweite des gemessenen Ablaufmedians 0,014-0,015 $\mu\text{g/l}$. Alle gemessenen DBP-Werte im Ablauf der beiden Kläranlagen lagen unter einem Wert von 0,37 $\mu\text{g/l}$. Die gemessenen Ablaufwerte für BBzP lagen in allen Ablaufproben unter 0,04 $\mu\text{g/l}$. Im Hinblick auf die Belastung von Gewässern durch Kläranlagenabläufe spielen die genannten Phthalate somit eher eine untergeordnete Rolle.

Trotz der Tatsache, dass die derzeitigen PNEC-Werte im Ablauf der Kläranlagen weit unterschritten sind, ist jedoch noch eine endgültige ökotoxikologische Risikobewer-

tung der genannten Phthalate abzuwarten, da noch nicht vollständig geklärt ist, in welcher Weise die Stoffe hormonell aktiv sind.

4.2 Screening der KA Bottrop

4.2.1 Allgemeines zum Screening

Im ersten Teil des Forschungsvorhabens wurde anhand eines Prescreenings die Elimination von organischen Spurenstoffen in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim ermittelt. Dieses Prescreening diente als Vorarbeit für die nachfolgende Bilanzierung. Im zweiten Teil des Vorhabens wurde ergänzend hierzu auch für das KW Bottrop die Elimination zwischen Zu- und Ablauf ermittelt. Die nachfolgende Bilanzierung erfolgt im parallelen Projekt der Emschergenossenschaft „Eignung innovativer Verfahren zur Elimination gefährlicher Stoffe“. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse des Prescreenings des KW Bottrop dargestellt.

Die Beprobung erfolgte anhand von 24-h-Mischproben innerhalb von zwei Messblöcken. Neben dem Zu- und Ablauf des Klärwerks wurde auch das Filtratwasser der Schlammwässerung beprobt. Diese zusätzliche Messstelle wurde nötig, da neben den auf dem Klärwerk anfallenden Rohschlamm aus Vorklärung und Belebung auch Fremdschlämme zur Schlammbehandlung angenommen werden. Durch die zusätzliche Messstelle konnte somit eine mögliche Rückbelastung durch Filtratwasser quantifiziert werden.

Aus den Ergebnissen wurde deutlich, dass für keine der betrachteten Stoffe eine Fracht von mehr als 4,5 % der Zulaufmenge im Filtratwasser nachweisbar war. Die durchschnittliche Fracht für die organischen Spurenstoffe lag bei 1,3 % der Zulaufmenge. Unter Berücksichtigung der analytischen Genauigkeit im Spurenbereich kann diese Rückbelastung nicht als beachtenswert bezeichnet werden. Für die Ermittlung der Elimination wurde die Fracht im Filtratwasser daher vernachlässigt.

Eine Übersicht über die Anzahl der analysierten Proben an den einzelnen Messstellen kann Kapitel 2.3 entnommen werden.

4.2.2 Moschusduftstoffe und Triclosan

In Tabelle 4-40 und Abbildung 4-99 sind die Konzentrationen und Eliminationen für die untersuchten Personal Care Produkte zusammengestellt.

Die Konzentrationen waren dabei im Messblock A für die polyzyklischen Moschusduftstoffe (HHCB und AHTN) sowie das Desinfektionsmittel Triclosan ähnlich denen, die für Kläranlage Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd ermittelt wurden. Im Messblock B traten geringere Konzentrationen auf. Für die nitroaromatischen Moschusduftstoffe (Moschus-Xylol, Moschus-Keton) zeigten sich, wie zu erwarten, bereits im Zulauf Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze, was auf die stark rückläufige Verwendung dieser Verbindungen in Kosmetika zurückzuführen ist. Eine eindeutige

Ermittlung der Elimination konnte somit nur für die polyzyklischen Moschusduftstoffe und Triclosan erfolgen.

Für die polyzyklischen Moschusduftstoffe konnten Eliminationen zwischen 45 und 68 % ermittelt werden. Die Elimination liegt damit etwas unterhalb derer in den Kläranlagen Köln und Düsseldorf. Triclosan wurde zu 72 bzw 87 % eliminiert, was ebenfalls etwas unterhalb der Elimination in den anderen untersuchten Kläranlagen liegt (Elimination Köln und Düsseldorf um 95%).

Tabelle 4-40: Konzentrationen und Elimination von Personal Care Produkten (PCP)

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
HHCB			
Median MB A	3,0	1,1	64
Median MB B	0,79	0,43	45
AHTN			
Median MB A	0,40	0,13	68
Median MB B	0,14	0,064	53
Moschus-Xylem (NMV*)			
Median MB A	<0,02	<0,02	-
Median MB B	0,024	<0,01	> 58
Moschus-Keton (NMV*)			
Median MB A	<0,02	<0,02	-
Median MB B	0,025	0,023	8
Triclosan			
Median MB A	2,1	0,59	72
Median MB B	0,94	0,13	87

* NMV = Nitromoschusverbindung

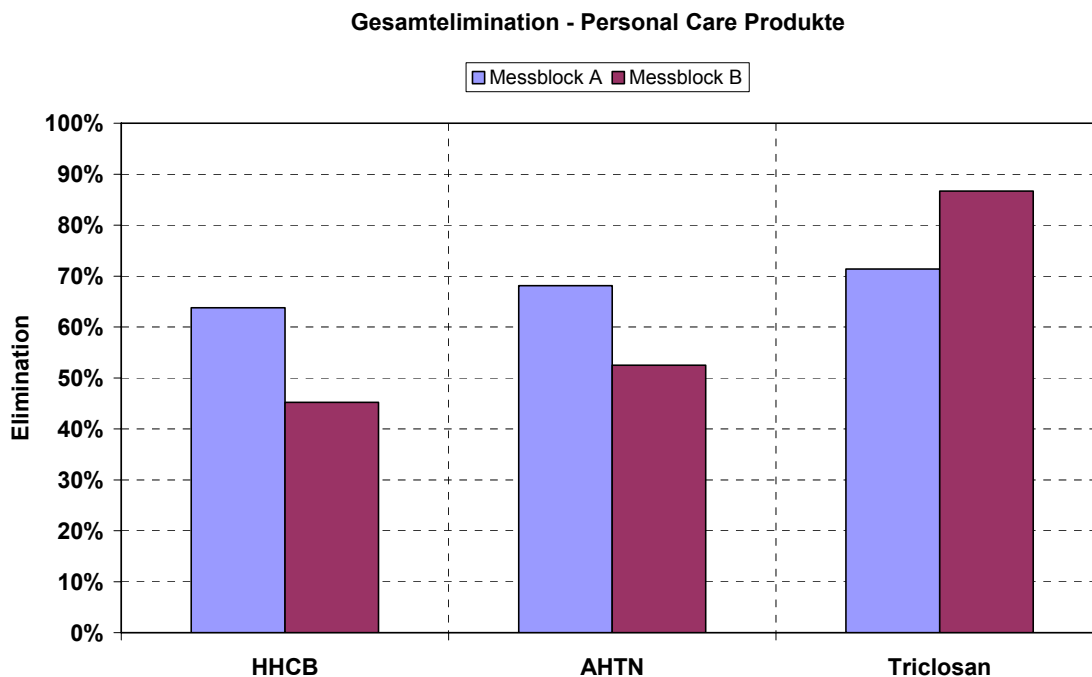


Abbildung 4-99: Elimination der Personal Care Produkte (PCP)

4.2.3 Organophosphate

Wie Abbildung 4-100 und Tabelle 4-41 zeigen, konnten alle Organophosphate im Zu- und Ablauf der Kläranlage Bottrop nachgewiesen werden. Die Konzentrationen im Zulauf lagen dabei für TBEP deutlich am höchsten, für TPP und TDCP am niedrigsten. Diese Verteilung zeigte sich auch für die Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim. Insgesamt zeigt der Vergleich zu den Ergebnissen für die Kläranlagen in Köln und Düsseldorf jedoch für alle Stoffe geringere Konzentrationen für das KW Bottrop.

Die Ergebnisse bestätigen jedoch erneut die schlechtere Elimination der chlorierten Organophosphate im Vergleich zu den nicht chlorierten Verbindungen. Dabei ließ sich insbesondere für Messblock A nur eine geringe bzw. keine Elimination der chlorierten Verbindungen ermitteln.

Die Elimination der nicht chlorierten Verbindungen liegt auf dem Klärwerk Bottrop im Bereich von 25 bis 89 % und somit unterhalb der Elimination in den Anlagen in Düsseldorf und Köln (70-95 %). Auch die Elimination der chlorierten Organophosphate fiel mit 0 - 27 % im Vergleich zu den Klärwerken Köln und Düsseldorf (25 -60 %) tendenziell geringer aus.

Tabelle 4-41: Konzentrationen und Elimination von Organophosphaten

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
TiBP			
Median MB A	0,46	0,25	45
Median MB B	0,38	0,28	25
TnBP			
Median MB A	0,33	0,13	62
Median MB B	0,32	0,086	73
TPP			
Median MB A	0,065	0,037	43
Median MB B	0,044	0,017	61
TBEP			
Median MB A	5,8	0,66	89
Median MB B	2,9	0,47	84
TCPP			
Median MB A	0,54	0,57	-6
Median MB B	0,59	0,43	27
TCEP			
Median MB A	0,17	0,15	13
Median MB B	0,18	0,16	13
TDCP			
Median MB A	0,088	0,088	0
Median MB B	0,048	0,036	26

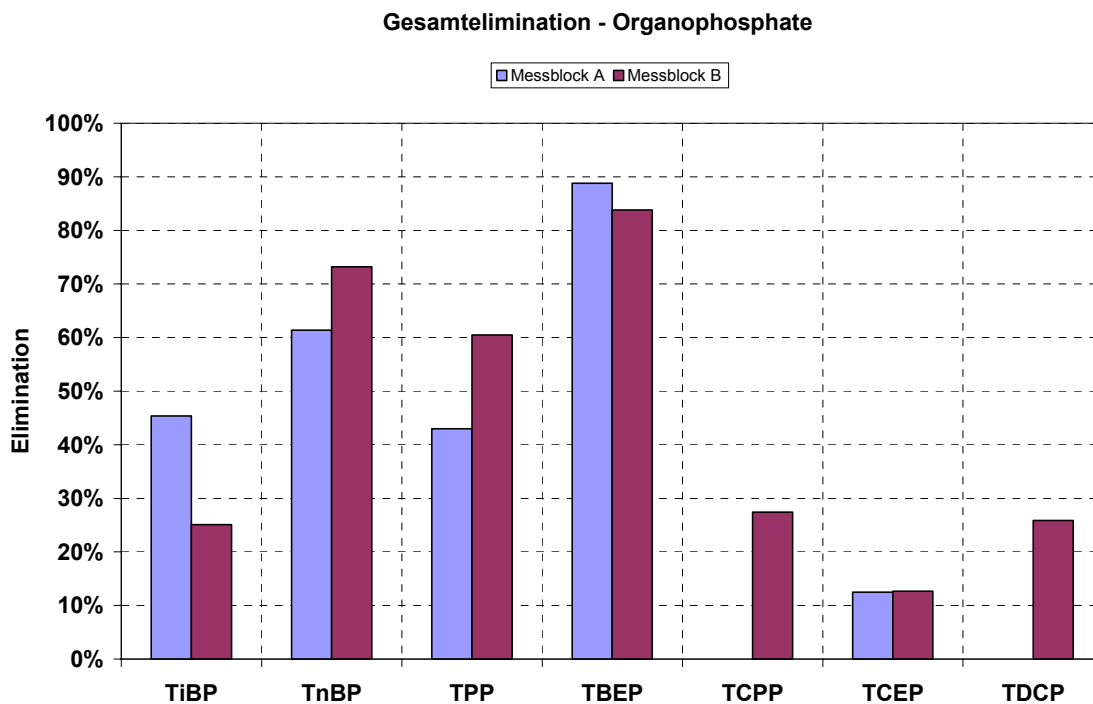


Abbildung 4-100: Elimination der Organophosphate

4.2.4 Zinnorganika

Von den untersuchten zinnorganischen Verbindungen konnten mit Ausnahme von Tributylzinn alle Verbindungen oberhalb der Bestimmungsgrenze im Zulauf der Kläranlage Bottrop nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4-42 und Abbildung 4-101). Wie auch auf den Klärwerken Düsseldorf und Köln zeigten sich für das Klärwerk Bottrop die höchsten Konzentrationen für Mono- und Dibutylzinn. Für Dibutylzinn lagen die Konzentrationen jedoch auf dem KW Bottrop deutlich unter denen der Anlagen in Köln und Düsseldorf, die Mediankonzentrationen von über 300 ng/l aufwiesen.

Die Elimination lag für die Hauptvertreter der Zinnorganika mit 61 - 86 % in der gleichen Größenordnung wie die der Kläranlagen Düsseldorf und Köln (65 - 95 %).

Tabelle 4-42: Konzentrationen und Elimination der Zinnorganika

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[ng/l]	[ng/l]	[%]
TBT			
Median MB A	< 5	< 5	-
Median MB B	< 5	< 5	-

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[ng/l]	[ng/l]	[%]
DBT			
Median MB A	41	8,0	81
Median MB B	35	< 5	> 86
MBT			
Median MB A	117	46	61
Median MB B	187	20	89
MOT			
Median MB A	19	< 5	> 74
Median MB B	40	< 5	> 88
DOT			
Median MB A	8,0	< 5	> 38
Median MB B	< 5	< 5	-
Summe Zinnorganika			
Median MB A	190	70	63
Median MB B	277	40	86

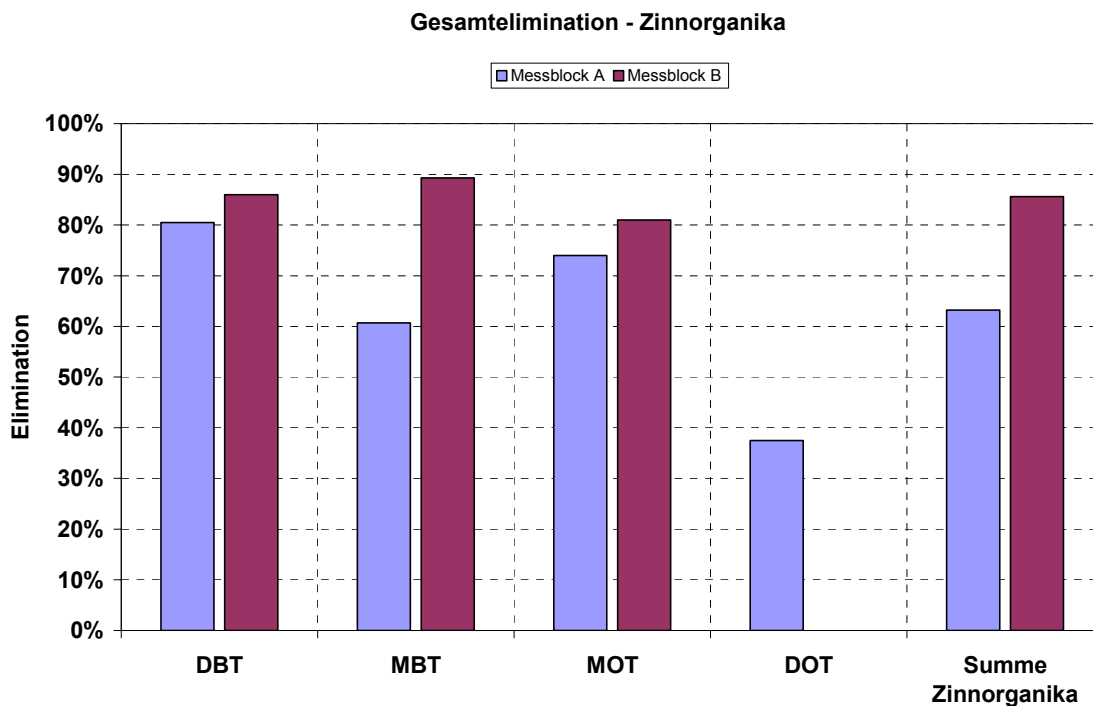


Abbildung 4-101: Elimination Zinnorganika

4.2.5 Pharmaka

In Tabelle 4-43 bis Tabelle 4-45 sind die ermittelten Konzentrationen und Eliminationen für die untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffe zusammengestellt. Die grafische Darstellung der errechneten Eliminationen erfolgt für alle Pharmaka gemeinsam in Abbildung 4-102.

Betablocker

Die Betablocker traten im Zulauf tendenziell in etwas geringeren Konzentrationen als in den Klärwerken Düsseldorf und Köln auf. Die Ablaufkonzentrationen lagen in der gleichen Größenordnung. Die Elimination lag folglich mit 0 – 57 % etwas unterhalb der Kläranlagen Düsseldorf und Köln, für die Eliminationen zwischen 35 % und 80 % für die verschiedene Betablocker ermittelt wurden.

Tabelle 4-43: Konzentrationen und Elimination der Betablocker

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Beta Rezeptorenblocker			
Atenolol			
Median MB A	-	0,33	-
Median MB B	0,86	0,37	57
Bisoprolol			
Median MB A	-	0,26	-
Median MB B	0,15	0,12	20
Sotalol			
Median MB A	-	1,2	-
Median MB B	1,2	1,2	0
Metroprolol			
Median MB A	-	1,2	-
Median MB B	1,1	1,1	0
Propanolol			
Median MB A	-	0,10	-
Median MB B	<0,05	<0,05	-

Antibiotika

Für die Antibiotika zeigt sich im Vergleich mit den Kläranlagen in Düsseldorf und Köln für das Klärwerk Bottrop ein leicht verschobenes Bild. Während Erythromycin in Bottrop zu den Antibiotika mit den höchsten Konzentrationen zählt, konnte dieses in Köln nur mit maximal 0,11 µg/l und in Düsseldorf gar nicht oberhalb der Bestimmungs-

grenze von 0,05 µg/l nachgewiesen werden. Alle anderen untersuchten Antibiotika traten im Klärwerk Bottrop in leicht geringeren Konzentrationen als in Köln und Düsseldorf auf. Ein ebenfalls abweichendes Bild zeigt das Klärwerk Bottrop für die erreichten Eliminationen. Während für Erythromycin und Sulfamethoxazol die Elimination über der in Köln und Düsseldorf lag, war der Abbau der Stoffe Trimethoprim, Clarythromycin und Roxythromycin tendenziell geringer als in den anderen untersuchten Kläranlagen.

Tabelle 4-44: Konzentrationen und Elimination der Antibiotika

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Antibiotika			
Trimethoprim			
Median MB A	-	0,23	-
Median MB B	0,29	0,28	3
Clarithromycin			
Median MB A	-	0,13	-
Median MB B	0,15	0,11	27
Roxythromycin			
Median MB A	-	0,14	-
Median MB B	0,19	0,19	0
Erythromycin			
Median MB A	-	0,14	-
Median MB B	0,35	0,17	51
Sulfamethoxazol			
Median MB A	-	0,46	-
Median MB B	0,68	0,40	41

Die Konzentrationen und Eliminationen für die weiteren untersuchten Pharmaka sind in Tabelle 4-45 zusammengestellt. Die Konzentrationen und Eliminationen der übrigen Pharmaka liegen für das Klärwerk Bottrop in den gleichen Größenordnungen wie die der anderen untersuchten Kläranlagen. Auffällig waren nur die folgenden Sachverhalte:

Die Carbamazepin- und Naproxenkonzentrationen liegen bis zu 50 % unter denen in Köln und Düsseldorf. Eine signifikante Elimination tritt für Carbamazepin aber wie in den anderen Kläranlagen nicht auf. Für Naproxen liegt die Elimination zwischen den Werten in Düsseldorf (> 95 %) und der in Köln (60 %).

Für Bezafibrat liegt die Elimination im KW Bottrop mit 73 % etwas unter den Werten in Köln und Düsseldorf (90 - 95 %). Daraus resultieren leicht höhere Ablaufkonzentrationen.

Tabelle 4-45: Konzentrationen und Elimination sonstiger Pharmaka

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Carbamazepin			
Median MB A	-	0,82	-
Median MB B	0,85	0,88	(-4)
Bezafibrat			
Median MB A	-	1,3	-
Median MB B	1,7	0,46	73
Clofibrinsäure			
Median MB A	-	-	-
Median MB B	0,12	0,080	33
Naproxen			
Median MB A	-	<0,05	-
Median MB B	0,40	<0,05	>88
Phenazon			
Median MB A	-	0,14	-
Median MB B	<0,05	<0,05	-
Diclofenac			
Median MB A	-	0,96	-
Median MB B	1,6	0,68	58
Ibuprofen			
Median MB A	-	<0,05	-
Median MB B	3,1	<0,05	>98

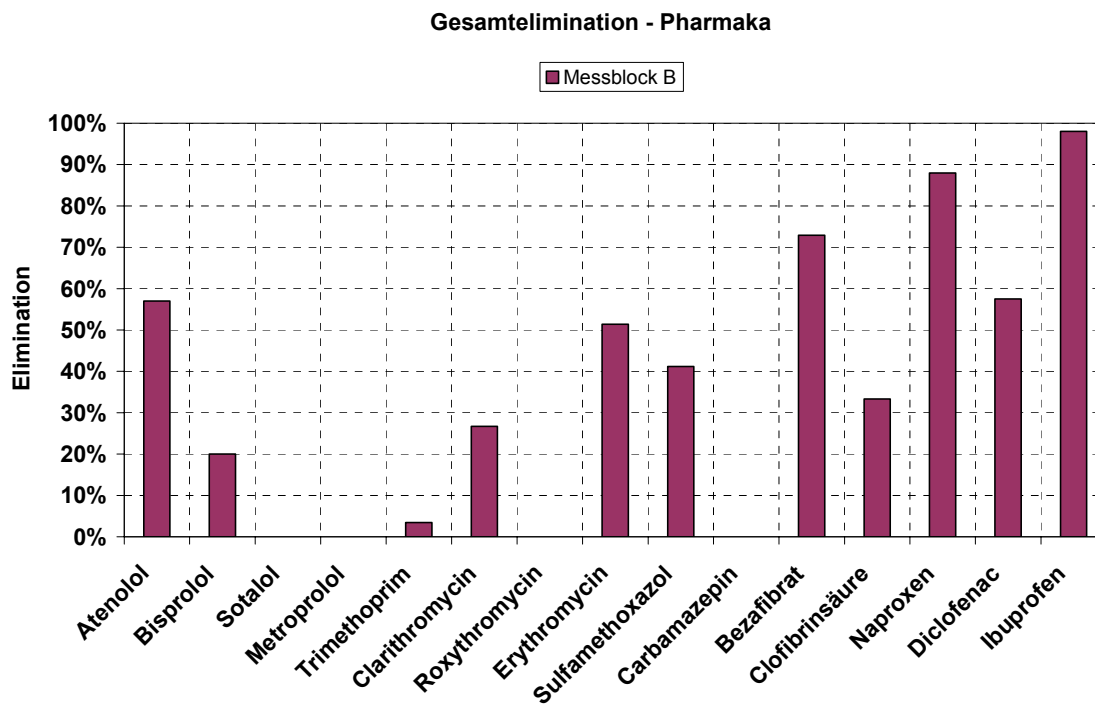


Abbildung 4-102: Elimination der Pharmaka

4.2.6 Estrogene

Wie auch auf den Kläranlagen Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd konnte von den drei untersuchten Estrogenen nur Estradiol und Estron im Zulauf oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 ng/l ermittelt werden. Für Estron zeigten sich dabei erneut die höchsten Konzentrationen. Im Ablauf trat keines der Estrogene mehr oberhalb von 1 ng/l auf. Die festgestellte Elimination lag somit mit mindestens 84 % ähnlich hoch wie in den anderen untersuchten Kläranlagen.

Tabelle 4-46: Konzentrationen und Elimination der Estrogene

	Zulauf [ng/l]	Ablauf [ng/l]	Elimination %
17β-Estradiol			
Median MB A	-	-	-
Median MB B	6,4	<1	> 84
Estron			
Median MB A	-	-	-
Median MB B	40	<1	> 98
17α-Ethinylestradiol			
Median MB A	-	-	-
Median MB B	< 2	<1	-

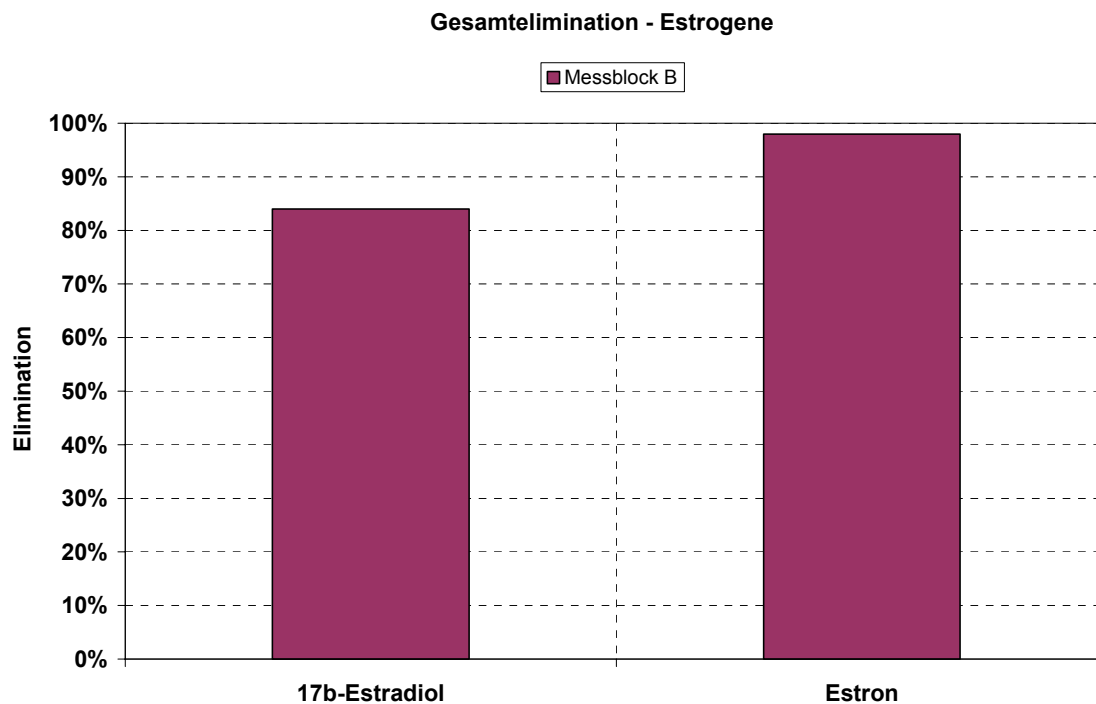


Abbildung 4-103: Elimination der Estrogene

4.2.7 Röntgenkontrastmittel

Alle untersuchten Röntgenkontrastmittel traten im Ablauf des Klärwerks Bottrop mit Mediankonzentrationen oberhalb von 1 µg/l auf. Im Zulauf traten die höchsten Konzentrationen für Amidotrizoesäure und Iopamidol auf, ähnlich wie in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln. Erneut beobachtet werden konnte auch der starke Rückgang der Konzentrationen an Wochenenden und Feiertagen im Zulauf der Anlage. Für die Ermittlung der Mediankonzentrationen und der Eliminationsraten wurden daher nur die Konzentrationen an den Werktagen berücksichtigt.

Bei den erreichten Eliminationen zeigt sich für das Klärwerk Bottrop, wie auch für die anderen betrachteten Kläranlagen, wiederum für Iopromid und Iomeprol die höchste Elimination. Insgesamt lagen die Eliminationen auf dem Klärwerk Bottrop jedoch unter denen der Kläranlagen Köln und Düsseldorf.

Tabelle 4-47: Konzentrationen und Elimination der Röntgenkontrastmittel

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Iopamidol			
Median MB A	-	8,2	-
Median MB B	11,5	10,2	11
Iopromid			
Median MB A	-	3,1	-
Median MB B	4,7	2,7	43
Iomeprol			
Median MB A	-	3,4	-
Median MB B	4,7	3,6	23
Amidotrizoesäure			
Median MB A	-	2,6	-
Median MB B	4,6	4,5	2

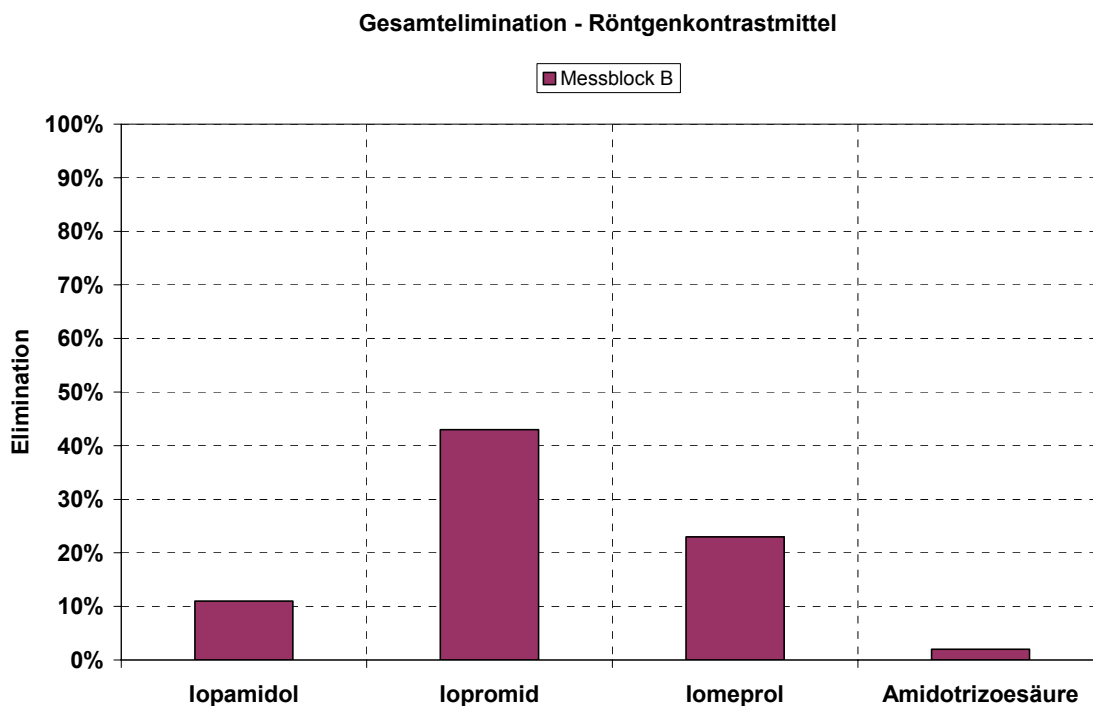


Abbildung 4-104: Elimination der Röntgenkontrastmittel (RKM)

4.2.8 Alkylphenole und Bisphenol A

Für die phenolischen Industriechemikalien wurden die höchsten Konzentrationen für Bisphenol A und die niedrigsten für Octylphenol detektiert. Dies entspricht auch der Konzentrationsverteilung, wie sie für das Großklärwerk Köln-Stammheim ermittelt wurde. Die Konzentrationen im Zulauf des KW Bottrop liegen jedoch für Bisphenol A und Nonylphenol deutlich unter denen des GWK Köln-Stammheim. Die Octylphenolkonzentrationen lagen in derselben Größenordnung. Für das Klärwerk Düsseldorf wurden im Vergleich zu Köln und Bottrop auf Grund der individuellen Industrieleitungen höhere Konzentrationen an Alkylphenolen detektiert.

Die ermittelte Elimination für Bisphenol A lag auf dem Klärwerk Bottrop leicht unterhalb der Elimination in den anderen betrachteten Kläranlagen, bei denen Eliminationen von über 90 % ermittelt wurden. Die Ablaufkonzentrationen lagen aber in ähnlicher Größenordnung.

Auch die Elimination der Alkylphenole fiel im Klärwerk Bottrop geringer aus, als es für die Kläranlagen in Köln und Düsseldorf der Fall war (Köln 85%, Düsseldorf > 90 %). Besonders auffällig sind dabei die höheren Ablaufkonzentrationen für Octylphenol im Messblock A, die sogar über den Zulaufwerten lagen.

Ein möglicher Grund für diese Ergebnisse ist die nicht berücksichtigte Bildung von Alkylphenolen aus Alkylphenoethoxylaten, die bereits im Zulauf enthalten sind, jedoch nicht analysiert wurden.

Tabelle 4-48: Konzentrationen und Elimination der phenolischen Industriechemikalien

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Nonylphenol			
Median MB A	2,4	1,0	58
Median MB B	2,0	0,39	81
Octylphenol			
Median MB A	0,28	0,44	-
Median MB B	0,18	0,071	60
Bisphenol A			
Median	4,9	0,94	81
Median	3,4	0,17	95

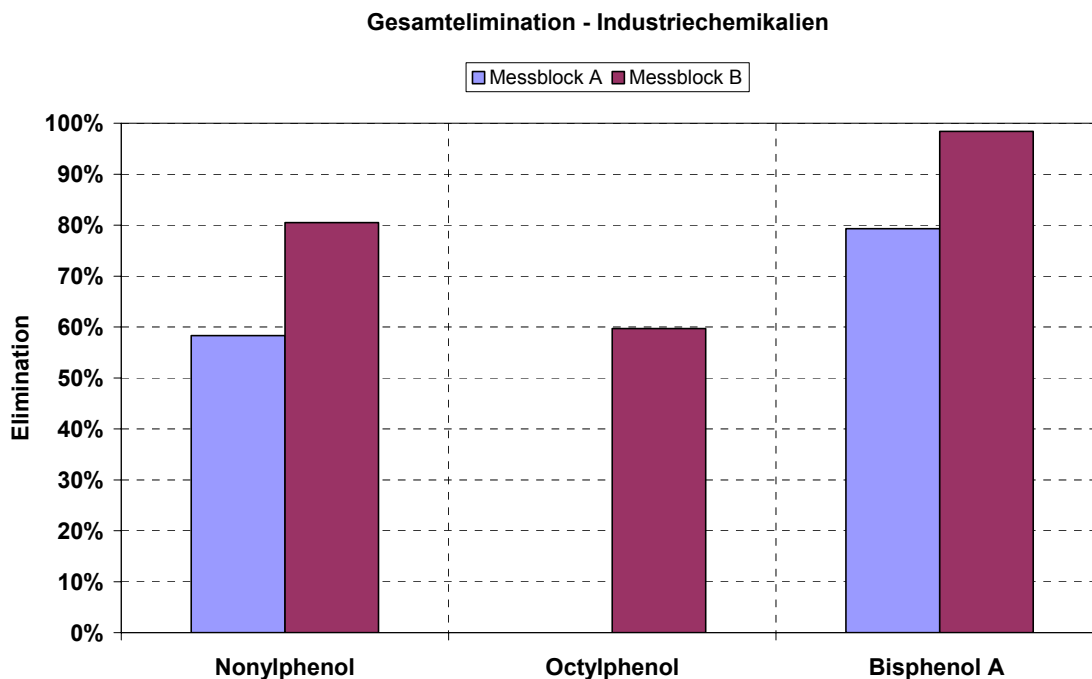


Abbildung 4-105: Elimination der phenolischen Industriechemikalien

4.2.9 Weichmacher

Die zusammengefassten Mediankonzentrationen in Tabelle 4-49 machen deutlich, das DEHP im Klärwerk Bottrop mit den höchsten Konzentrationen, DOP mit den niedrigsten Konzentrationen im Zulauf auftrat. Dies entspricht auch der Verteilung in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln. Im Ablauf konnten mit Ausnahme von DOP alle Phthalate oberhalb der Bestimmungsgrenze analysiert werden. Die Konzentrationen entsprechen denen in den anderen untersuchten Kläranlagen.

Wie auch für die Kläranlagen in Köln und Düsseldorf festgestellt, lag die Elimination für die meisten Phthalate zwischen 80 und > 95 %, wie

Abbildung 4-106 zeigt. Für DOP ergab sich rechnerisch infolge der Ablaufwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, nur eine Elimination von > 71 %.

Tabelle 4-49: Konzentrationen und Elimination der Phthalate

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
DBP			
Median MB A	1,1	0,044	96

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Median MB B	1,8	0,030	98
BBzP			
Median MB A	0,42	0,037	91
Median MB B	0,64	0,11	83
DEHP			
Median MB A	7,9	0,23	97
Median MB B	16	0,70	96
DOP			
Median MB A	0,070	<0,020	>71
Median MB B	<0,020	<0,020	-

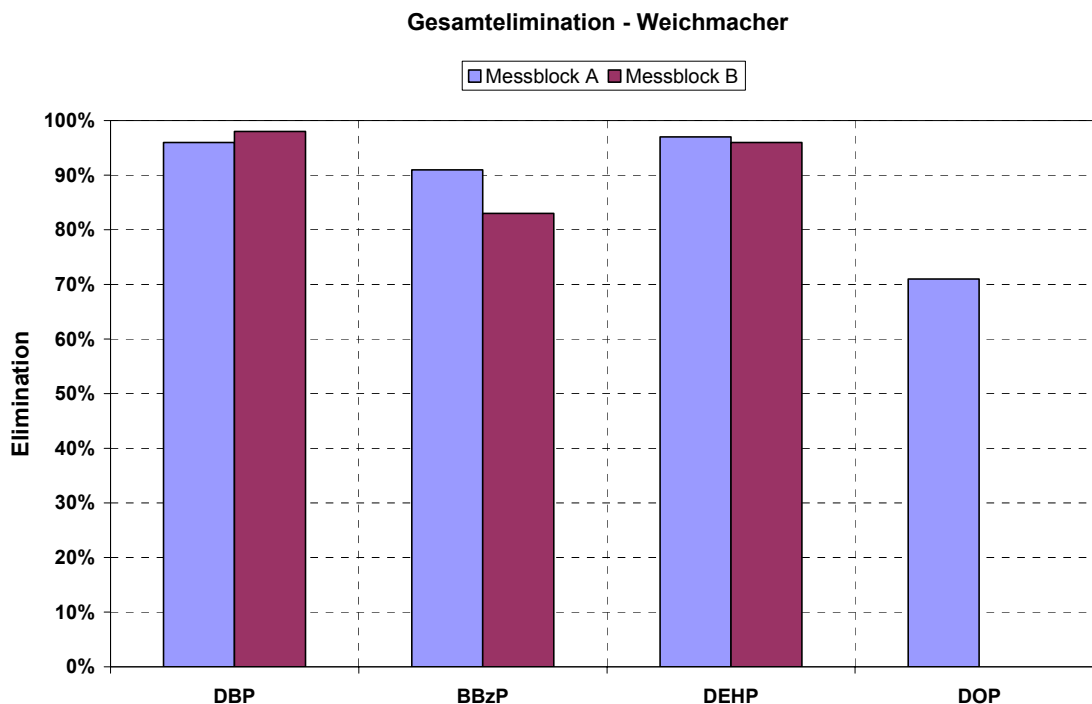


Abbildung 4-106: Elimination der Phthalate

4.2.10 Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die ermittelten Konzentrationen an PAK im Zu- und Ablauf des Klärwerks Bottrop sind Tabelle 4-50 zu entnehmen.

Im Rahmen des Prescreening auf den Kläranlagen Düsseldorf und Köln ergab sich als Medianwert für die Summe der PAK eine Konzentration von <1,65 µg/l (Düsseldorf-Süd) bzw. <0,48 µg/l (GWK Köln-Stammheim). Im Zulauf des Kärwerks Bottrop

traten somit bis zu 200fach höhere Konzentrationen auf. Konnten beispielsweise im Zulauf des GWK Stammheim nur für Naphthalin (Median 0,12 µg/l) und Phenantren (Median 0,09 µg/l) Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l ermittelt werden, so lagen die Konzentrationen im KW Bottrop für alle Vertreter der PAK oberhalb der Bestimmungsgrenze, wobei allein 11 der 15 analysierten PAK in Konzentrationen über 1 µg/l auftraten. Die höchsten Konzentrationen wurden für Naphthalin ermittelt. Der Anteil an der gesamten PAK Konzentration betrug zwischen 35 % und 81 %. Die geringsten Konzentrationen traten für Dibenz-(a,h)-anthracen auf.

Die erreichte Elimination betrug auf dem Klärwerk Bottrop für alle PAK mehr als 92 %, einzige Ausnahme war Dibenz-(a,h)-anthracen, für das sich wegen der Ablaufkonzentrationen unterhalb von 0,01 µg/l rechnerisch nur eine Elimination von mehr als 83 % ergab.

Vergleicht man die verbleibenden Ablaufkonzentrationen mit denen der Kläranlagen Köln und Düsseldorf, zeigt sich, dass im KW Bottrop noch 11 Vertreter der Stoffgruppe PAK oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l nachgewiesen werden konnten, wohingegen dies in Köln und Düsseldorf maximal für drei PAK der Fall war (Fluoren, Naphthalin, Phenanthren).

Tabelle 4-50: Konzentrationen und Elimination der PAK

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Acenaphthen			
Median MB A	2,6	<0,01	>99
Median MB B	2,2	<0,01	>99
Anthracen			
Median MB A	0,95	<0,01	>99
Median MB B	0,24	<0,01	>96
Benz-(a)-anthracen			
Median MB A	2,7	0,11	96
Median MB B	0,86	0,020	98
Chrysen			
Median MB A	3,0	0,11	96
Median MB B	1,0	0,040	96
Dibenz-(a,h)-anthracen			
Median MB A	0,23	<0,01	>96
Median MB B	0,060	<0,01	>83
Fluoren			
Median MB A	2,5	<0,01	>99

	Zulauf	Ablauf	Elimination
	[µg/l]	[µg/l]	%
Median MB B	1,2	<0,01	>99
Naphtalin			
Median MB A	21	0,090	>99
Median MB B	79	0,040	>99
Phenanthren			
Median MB A	9,3	0,020	>99
Median MB B	6,7	<0,01	>99
Pyren			
Median MB A	4,7	0,12	97
Median MB B	1,3	0,030	98
Benzo-(a)-pyren			
Median MB A	2,0	0,15	93
Median MB B	0,68	0,040	94
Benzo-(b)-fluoranthren			
Median MB A	1,8	0,14	92
Median MB B	0,57	0,030	95
Benzo-(k)-fluoranthren			
Median MB A	0,89	0,070	92
Median MB B	0,28	0,010	96
Benzo-(g,h,i)-perylene			
Median MB A	0,7	0,060	92
Median MB B	0,34	0,020	94
Fluoranthren			
Median MB A	6,5	0,14	98
Median MB B	2,0	0,030	99
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren			
Median MB A	1,1	0,080	93
Median MB B	0,36	0,020	94
Summe MB A *	60,04	< 1,13	>98
Summe MB B *	96,79	< 0,33	>99

* Konzentrationen < BG wurden bei der Summenbildung als 0,01 µg/l gewertet. Entsprechend ergibt sich als Summe jeweils der mögliche Maximalwert

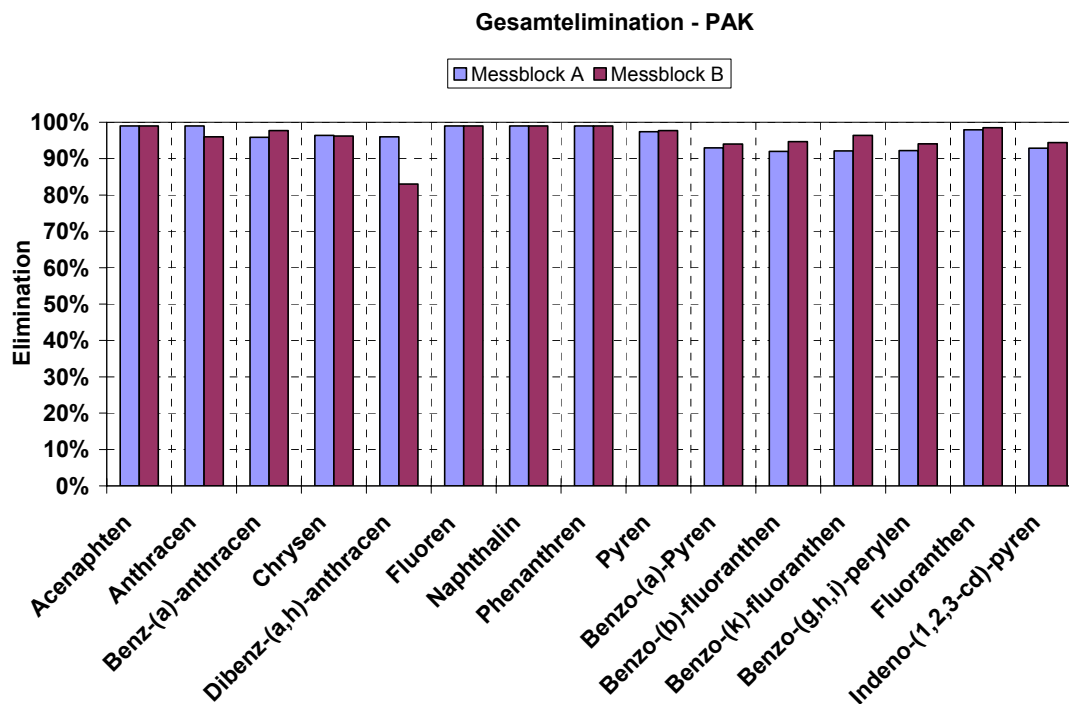


Abbildung 4-107: Elimination der PAK

4.2.11 Chlorbenzole, PCB und PCDM

In Tabelle 4-51 und Tabelle 4-52: Konzentrationen der PCB und PCDM Konzentrationen sind die Konzentrationen der PCB und PCDM im Zu- und Ablauf des KW Bottrop für die analysierten Chlorbenzole, PCB und PCDM zusammengestellt.

Chlorbenzole

Es wird deutlich, dass der Median der Messungen bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze lag. Lediglich Hexachlorbenzol konnte in allen Zulaufproben nachgewiesen werden, jedoch lagen die Konzentrationen mit 0,002 µg/l und 0,003 µg/l im Median der beiden Messblöcke auch nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze.

Einzelne Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze traten auch für die verschiedenen Trichlorbenzole auf. Das Maximum aller ermittelten Werte lag bei 0,015 µg/l für 1,2,3-Trichlorbenzol im Messblock B. Pentachlorbenzol konnte in keiner der analysierten Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Im Ablauf lagen die Mediane für alle Chlorbenzole unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dabei traten im Messblock A nur für 1,2,4-Trichlorbenzol in drei der neun Mes-

sungen Werte von 0,001 µg/l auf. Im Messblock B ließ sich 1,2,3-Trichlorbenzol in drei von sieben Messungen mit Konzentrationen von 0,002 µg/l detektieren.

Wegen der wenigen Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenzen konnten keine Eliminationen ermittelt werden.

Tabelle 4-51: Konzentrationen der Chlorbenzole in den Messblöcken A und B

	Zulauf	Ablauf
	[µg/l]	[µg/l]
Hexachlorbenzol		
Median MB A	0,002	<0,001
Median MB B	0,003	<0,001
Pentachlorbenzol		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
1,2,3-Trichlorbenzol		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	0,002	<0,001
1,2,4-Trichlorbenzol		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
1,3,5-Trichlorbenzol		
Median MB A	0,001	<0,001
Median MB B	0,001	<0,001

PCB und PCDM

Von den analysierten PCB und PCDM Verbindungen lagen die Mediankonzentrationen im Zulauf nur für PCB 28 und PCB 52 oberhalb der Bestimmungsgrenze. Dabei konnte lediglich PCB 28 in allen Proben in Konzentrationen zwischen 0,002 µg/l und 0,004 µg/l nachgewiesen werden. Die PCDM Konzentrationen lagen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l.

Im Ablauf ließ sich in keiner der analysierten Proben eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze detektieren.

Auch für die PCB- und PCDM-Verbindungen konnte aus den vorliegenden Analyse-
daten keine Elimination errechnet werden.

Tabelle 4-52: Konzentrationen der PCB und PCDM

	Zulauf	Ablauf
	[µg/l]	[µg/l]
PCB 28		
Median MB A	0,002	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
PCB 52		
Median MB A	0,002	<0,001
Median MB B	0,001	<0,001
PCB 101		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
PCB 138		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
PCB 153		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
PCB 180		
Median MB A	<0,001	<0,001
Median MB B	<0,001	<0,001
PCDM		
Median MB A	<0,1	<0,1
Median MB B	<0,1	<0,1

4.2.12 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Prescreening auf dem KW Bottrop bestätigt für fast alle Parameter die Ergebnisse der Kläranlagen Düsseldorf und Köln bezüglich des Auftretens von organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen. Zu- und Ablaufkonzentrationen, sowie die erreichte Elimination, liegen in den meisten Fällen in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen untersuchten Kläranlagen. Geringe Abweichungen ergeben sich durch das Fehlen einer Filtrationsstufe oder eine andere Anwendungsverteilung im Bereich der Pharmaka oder Röntgenkontrastmittel. „Klassische“ Schadstoffe wie Chlorbenzole, PCB und traten auch im Zulauf des Klärwerks Bottrop nicht in signifikanten Konzentrationen auf.

Eine signifikante Abweichung der Abwasserzusammensetzung zeigte sich jedoch für die PAK. Hier liegen einzugsgebietsspezifisch deutlich höhere Konzentrationen als bei den anderen untersuchten Kläranlagen vor. Die erreichte Elimination beträgt jedoch fast immer mehr als 90 %, die Ablaufkonzentrationen liegen aber dennoch höher als in den Kläranlagen Köln und Düsseldorf.

Somit lässt sich feststellen, dass das Auftreten organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen kein Einzelfall ist, sondern dass Abwässer aus größeren Siedlungsgebieten eine vergleichbare („typische“) Zusammensetzung an Spurenstoffen aufweisen.

5 Einsatz einer halbtechnischen Versuchsanlage

5.1 Versuchskonzept

Zielsetzung bei den Versuchen auf der halbtechnischen Versuchsanlage am Standort der KA Neuss-Süd (HTK-Neuss) war es, die Einflüsse verschiedener Betriebsweisen einer biologischen Kläranlage in Hinblick auf die Elimination organischer Spurenstoffe zu untersuchen. Untersuchungsaspekte waren dabei:

- der Einfluss von Fällmittel,
- der Einfluss des Schlammalters,
- der Einfluss eines Biomembranreaktors.

Die HTK wurde während der gesamten Versuchsdauer zweistraßig betrieben, wobei die Anlagenkonfiguration und Betriebsweise der beiden Straßen unterschiedlich war, die Zulauffrachten und -konzentrationen jedoch identisch (siehe auch Kapitel 2.2.4). Schlamm und Wasserkreisläufe waren komplett getrennt, so dass es sich um zwei eigenständige Belebungsanlagen handelte, die jedoch mit identischem Abwasser beschickt wurden.

Es wurden alle organischen Spurenstoffe des Forschungsvorhabens im Zulauf, Ablauf und in den Überschussschlämmen der Anlagenstraßen analysiert. Dabei wurden nach einer Einfahrphase von mindestens zwei Schlammaltern für jede Versuchsreihe fünf Proben je Messstelle entnommen. Alle fünf Probenahmen erfolgten innerhalb einer Woche. Die Wasserproben wurden als zeitproportionale 24-h-Mischproben mittels automatischer Probenehmer gezogen. Bei den Schlammproben handelte es sich um Stichproben.

5.2 Versuchsreihe A: Einfluss von Fällmitteln

5.2.1 Versuchsbedingungen

In Versuchsreihe A (VR A) wurde der Einfluss eines üblichen Fällmittels zur chemischen Phosphorelimination auf die Elimination der untersuchten Stoffe untersucht. Es handelte sich dabei um FeClSO_4 (Eisen-III-Chloridsulfat) welches auch im Betrieb des KW Düsseldorf-Süd eingesetzt wird. Das Fällmittel liegt in flüssiger Form vor und wurde direkt in den ersten Belebungsstank von Straße 1 zudosiert. Die parallel betriebene Anlage in Straße 2 wurde ohne Fällmittel betrieben.

In beiden Anlagen wurde ein Schlammalter von 14 Tagen eingestellt, entsprechend der üblichen Bemessung nach DWA A 131 für Nitrifikation und Denitrifikation. Daraus wurde wegen des höheren Schlammanfalls in Straße 1, verursacht durch den Fällschlamm, ein höherer Trockensubstanzgehalt in der Belebung erforderlich. Alle wei-

teren Betriebsdaten können Tabelle 5-1 entnommen werden. Ein Fließbild des Anlagenbetriebs in Versuchsreihe A kann Abbildung 5-1 entnommen werden.

Tabelle 5-1: Betriebsdaten Versuchsreihe A

	Straße 1, $t_{ts} = 14$ d (mit Fällmitteln)	Straße 2, $t_{ts} = 25$ d (ohne Fällmittel)
Volumen Belebung V_{BB}^*	6,6 m ³	6,6 m ³
V_D/V_N	1	1
\dot{Q}	335 l/h	335 l/h
V_{NK}	2,2 m ³	2,2 m ³
Hydr. Aufenthaltszeit Belebung	18 h	18 h
Rücklaufschlammverhältnis	1,0	1,0
Rezirkulation	3,0	3,0
Feststoffgehalt (TS_{BB})	4,25 g/l	3,75 g/l
Überschussschlamm-Entnahme	ca. 2,0 kg/d	ca. 1,8 kg/d
Schlammalter (t_{ts})	14 d	14 d
β-Wert Fällmittel	1,5	-
Mittlere Abwassertemperatur	13,7 °C	13,7 °C

* V_{BB} = Volumen des Belebungsbeckens / TS_{BB} = Trockensubstanz Belebungsbecken

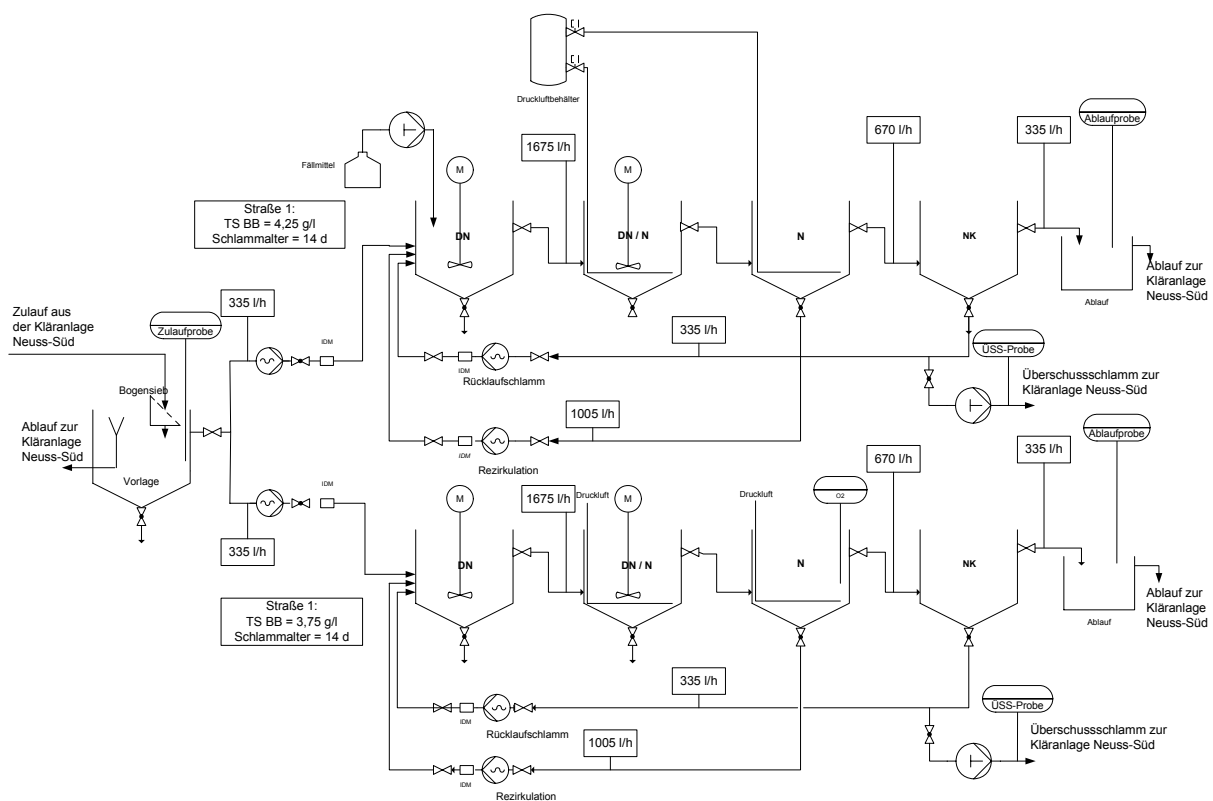


Abbildung 5-1: Fließbild HTK, Versuchsreihe A

5.2.2 Darstellung und Bewertung der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die untersuchten organischen Spurenstoffe dargestellt und diskutiert.

5.2.2.1 Zinnorganika

In Abbildung 5-2 sind die prozentualen Eliminationen für die Zinnorganika in den beiden Anlagenteilen in Versuchsreihe A vergleichend gegenübergestellt.

Es fällt auf, dass die Elimination von Monobutylzinn in der mit Fällmittel betriebenen Straße 1 deutlich besser ausfällt als in Straße 2. Eine leichte Verbesserung konnte auch für die Dibutylzinnkonzentrationen ermittelt werden. Für die anderen Zinnorganika konnte kein Unterschied bei der Elimination ermittelt werden, was dadurch begründet sein könnte, dass in Straße 2 die Ablaufkonzentrationen bereits unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l lagen. Die Zu- und Ablaufkonzentrationen können auch der Tabelle 5-2 entnommen werden.

Tabelle 5-2: Mediane der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Zinnorganika (VR A)

	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
Monobutylzinn (MBT)	38	< 4,6	24
Dibutylzinn (DBT)	37	<1	4,0
Tributylzinn(TBT)	7,3	<1	<1
Monooctylzinn (MOT)	22	<1	<1
Diocetylzinn (DOT)	13	<1	<1
Summe Zinnorganika	117	8,6	31

Betrachtet man die Sorptionsanteile für die Zinnorganika (blaue Balken in Abbildung 5-2), scheinen sich diese nicht signifikant zu ändern. So kann die in Straße 1 zusätzlich eliminierte Fracht an MBT nicht im Überschussschlamm detektiert werden. Für Straße 2 findet sich dagegen die gesamte eliminierte Fracht an MBT im Überschussschlamm wieder. Die verbesserte Elimination des Monobutylzinn kann daher nicht nachweislich auf eine erhöhte Anlagerung an den Belebtschlamm infolge der Fällmitteldosierung zurückgeführt werden. Einen möglichen Einfluss auf die verbesserte Elimination kann ggf. der bessere Feststoffrückhalt im Nachklärbecken der Straße 1 haben, der auf Grund der verbesserten Absetzeigenschaften durch Fällmitteldosierung erreicht wurde.

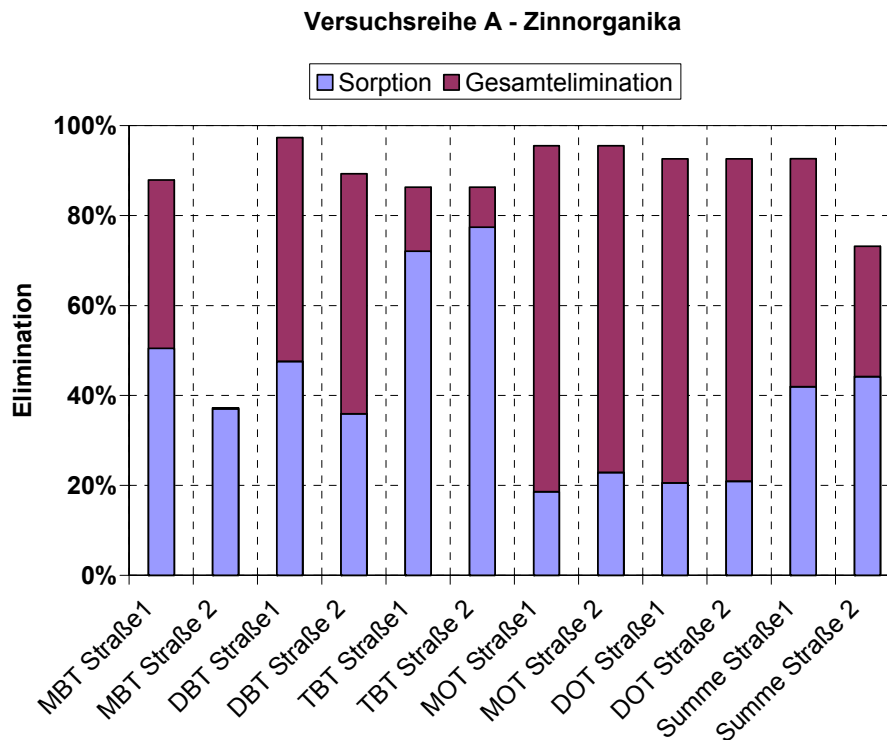


Abbildung 5-2: Elimination und Sorption der Zinnorganika in VR A

5.2.2.2 Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene

In Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 sind die Gesamteliminationen für die Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene dargestellt. Da bei den Messergebnissen sowohl in der HTK als auch bei den Untersuchungen der großtechnischen Anlagen, deutlich wurde, dass die Sorption am Belebtschlamm keinen bedeutsamen Beitrag zur Elimination leistet, wurden lediglich die Eliminationen in den beiden Straßen von Versuchsreihe A dargestellt. Aus der Gruppe der Pharmaka ließ sich Propanolol im Zulauf nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l nachweisen. Für Carbamazepin ergab sich in keiner der beiden Straßen eine Elimination.

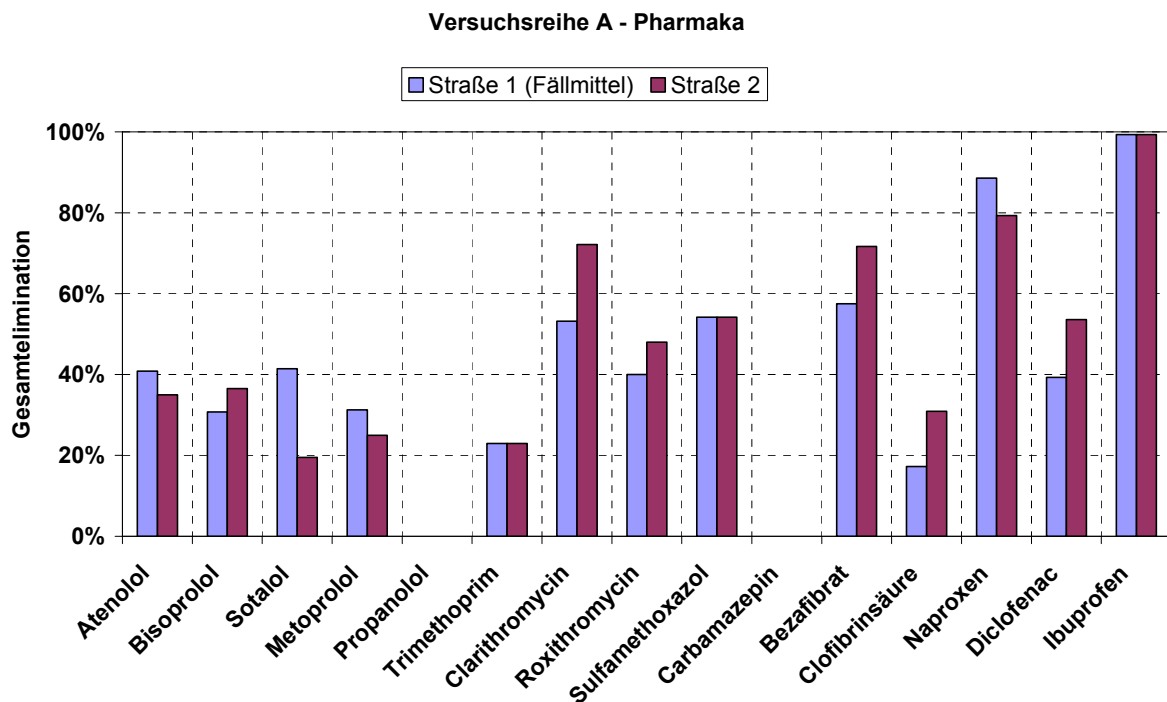


Abbildung 5-3: Elimination der Pharmaka in der VR A

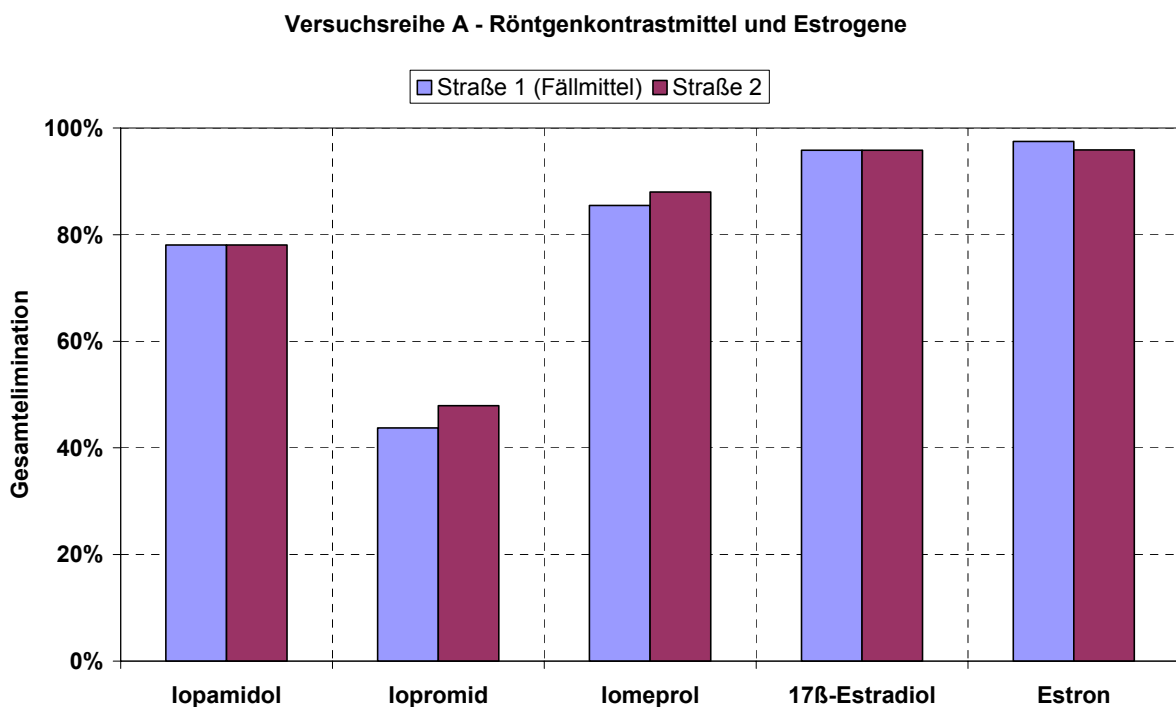


Abbildung 5-4: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR A

Aus den Ergebnissen konnte kein systematischer Einfluss der Fällmitteldosierung auf die Elimination ermittelt werden. Die vorhandenen Eliminationsunterschiede sind da-

her nicht auf die Fällmitteldosierung zurückzuführen, sondern eher als übliche Messwertschwankungen einzustufen.

5.2.2.3 Weitere Stoffe

Die Abbildung 5-5 bis Abbildung 5-8 zeigen die Eliminationsleistung der weiteren Stoffe im Vergleich der beiden Straßen aus VR A. Dabei wurden für die Moschusduftstoffe, Phthalate und Organophosphate auch die Sorptionsanteile an der Gesamtelimination dargestellt.

Für Bisphenol A (Abbildung 5-5) stellt die Sorption keinen bedeutenden Eliminationsweg dar. Für die weiteren phenolischen Verbindungen wurde bei den Schlammmessungen die gesamte Zulaufcharge im Überschussschlamm detektiert. Dies ist bei den Alkylphenolen auch auf den Abbau von Alkylphenoethoxylaten zu Alkylphenolen zurückzuführen, bei Triclosan auf die hohe Sorptionsneigung infolge des extrem hohen K_{oc} -Wertes von 30.000 (siehe Steckbriefe im Anhang). Folglich wurde in Abbildung 5-5 lediglich die Gesamtelimination dargestellt und auf die Darstellung der Sorptionsanteile verzichtet.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse keinen bedeutsamen Unterschied in der Elimination zwischen Straße 1 und Straße 2. Die geringen Schwankungen der Elimination und der Sorptionsanteile sind eher auf gewöhnliche Schwankungen der Leistungsfähigkeit von Belebungsanlagen bzw. auf analytische Ungenauigkeiten zurückzuführen.

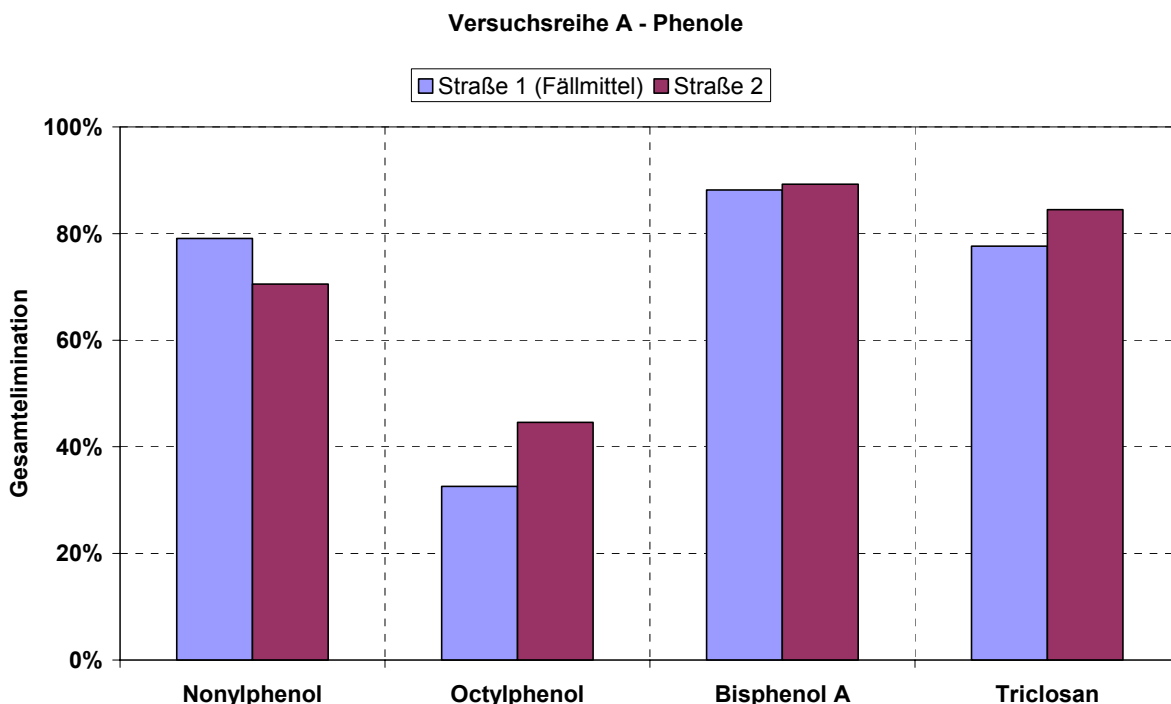


Abbildung 5-5: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR A

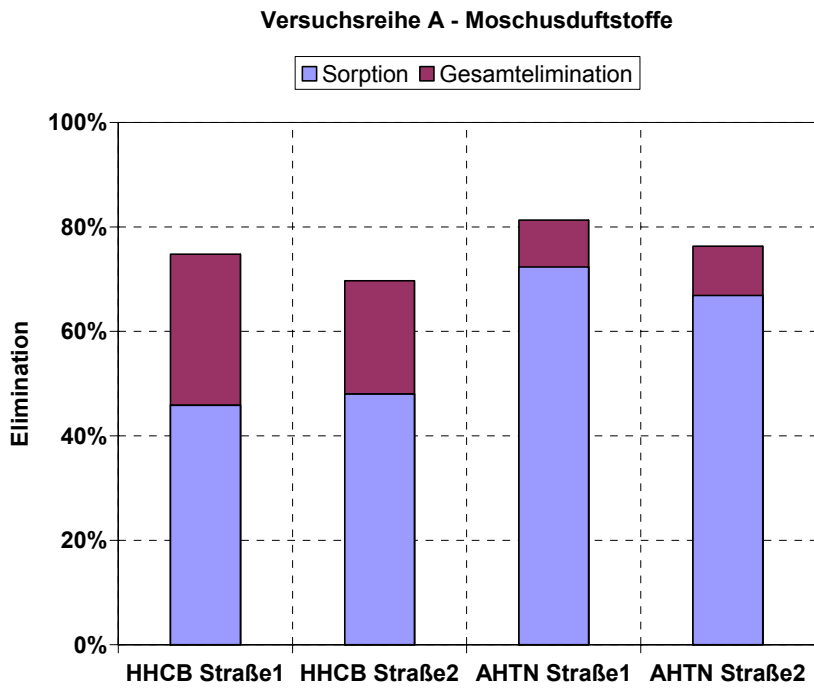


Abbildung 5-6: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe in VR A

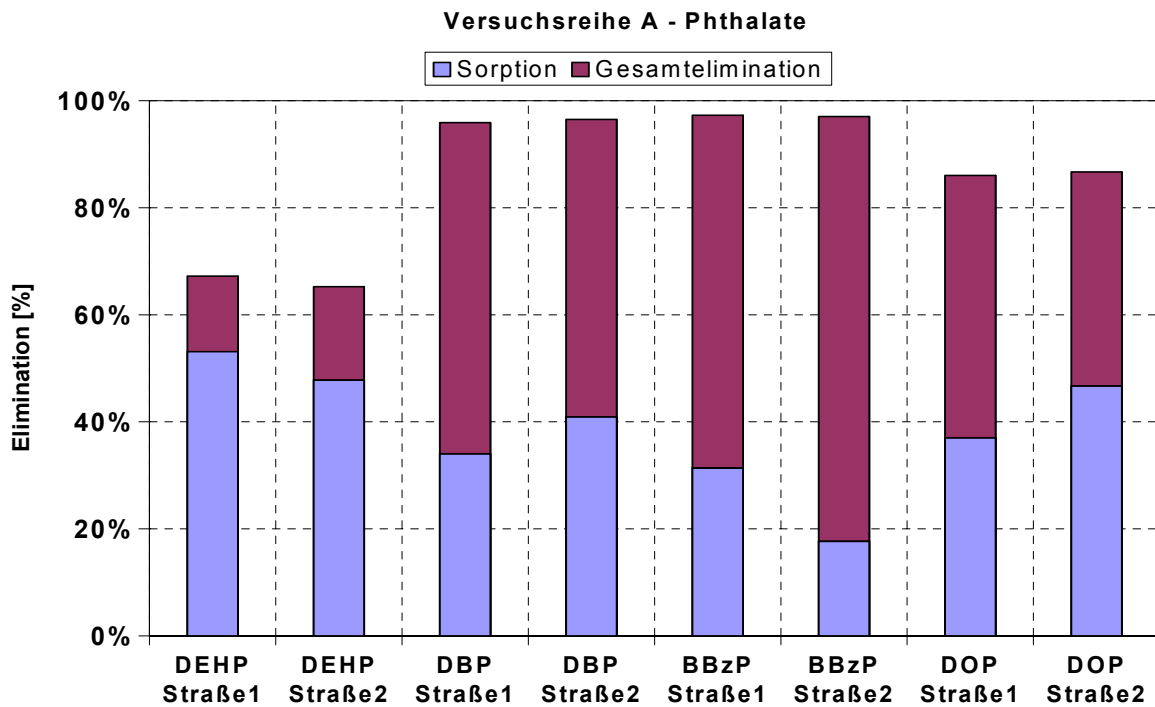


Abbildung 5-7: Elimination und Sorption der Phthalate in VR A

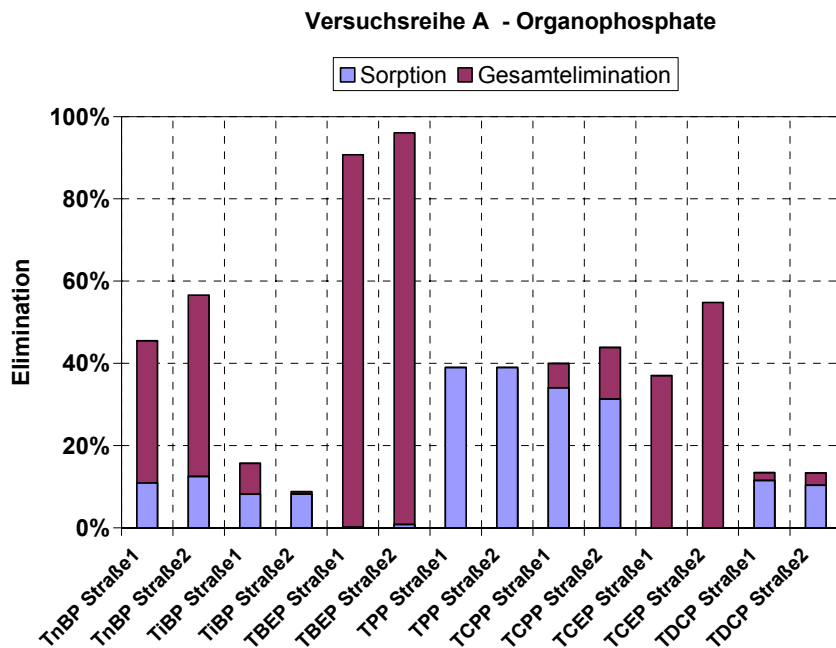


Abbildung 5-8: Elimination und Sorption der Organophosphate in VR A

5.2.3 Zusammenfassung Versuchsreihe A

Abschließend lässt sich feststellen, dass der Einfluss eines üblichen Fällmittels auf die Elimination von organischen Spurenstoffen nicht bedeutsam ist. Einzige Ausnahme zeigen die Ergebnisse für Mono- und Dibutylzinn, für die die Ablaufwerte reduziert werden konnten.

5.2.4 Messdaten zur Versuchsreihe A

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str 1	ÜSS Str 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Industriechemiekalien					
Nonylphenol	2,9	0,60	0,84	14436	13776
Octylphenol	0,052	0,035	0,029	920	686
Bisphenol A	5,4	0,64	0,58	991	771
Weichmacher					
DEHP	27	8,8	9,3	58394	59175
DBP	1,4	0,057	0,049	1893	2580
BBzP	0,65	0,018	0,020	822	526
DOP	0,20	0,027	0,025	296	420

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str 1	ÜSS Str 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Personal Care Products					
HHCB (Galaxolid)	3,1	0,79	0,95	5902	6967
AHTN (Tonalid)	0,53	0,099	0,13	1560	1634
Triclosan	1,3	0,29	0,20	17553	19257
Organophosphate					
TnBP	0,24	0,13	0,10	125	145
TiBP	0,26	0,22	0,24	121	121
TBEP	5,2	0,49	0,21	113	206
TPP	0,080	0,049	0,049	744	349
TCPP	3,4	2,0	1,9	4973	5046
TCEP	6,2	3,9	2,8	49	48
TDCP	0,36	0,31	0,31	215	199
Röntgenkontrastmittel					
Iopamidol	8,2	1,8	1,8	270	470
Iopromid	4,8	2,7	2,5	15	65
Iomeprol	6,8	0,98	0,81	58	86
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	<0,5	<0,5	<0,5	<25	<25
Estrogene					
17β-Estradiol	0,024	<0,0010	<0,0010	2,1	9,3
Estron	0,092	0,0023	0,0038	5,9	15
Pharmaka					
Beta Blocker					
Atenolol	1,2	0,71	0,78	20	45
Bisoprolol	0,52	0,36	0,33	36	20
Sotalol	4,1	2,4	3,3	100	190
Metoprolol	1,6	1,1	1,2	110	85
Propranolol	<0,05	<0,05	<0,05	13	<10
Antibiotika					
Trimethoprim	0,61	0,47	0,47	98	94
Clarithromycin	0,79	0,37	0,22	19	<10
Roxithromycin	0,25	0,15	0,13	<10	<10
Sulfamethoxazol	2,4	1,1	1,1	110	150
Analgetika und Antirheumatika					
Carbamazepin	1,0	1,0	1,0	120	190
Bezafibrat	1,2	0,51	0,34	37	64
Clofibrinsäure	0,11	0,091	0,076	<10	<10
Naproxen	1,4	0,16	0,29	<10	26
Diclofenac	2,8	1,7	1,3	170	260
Ibuprofen	7,3	<0,05	<0,05	<10	<10

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str 1	ÜSS Str 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Zinnorganika					
Monobutylzinnkation	0,038	0,0046	0,024	78	114
Dibutylzinnkation	0,037	<0,001	0,004	72	62
Tributylzinnkation	0,0073	<0,001	<0,001	21	26
Monooktylzinnkation	0,022	<0,001	<0,001	17	23
Dioktylzinnkation	0,014	<0,001	<0,001	11	13
Summe Zinnorganika	0,117	0,0086	0,031	198	238

5.3 Versuchsreihe B: Einfluss des Schlammalters

In Versuchsreihe B wurde der Einfluss unterschiedlicher Schlammalter auf die Elimination der Spurenstoffe untersucht. Die Anlage in Straße 2 wurde deshalb als simultane aerobe Schlammstabilisierung ausgelegt. Dazu wurde das Belebungsvolumen erweitert und der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken erhöht, so dass sich ein Schlammalter von 25 d ergab. Straße 1 wurde weiterhin als konventionelle Anlage mit einem Schlammalter von 14 d betrieben, jedoch wurde die Fällmitteldosierung eingestellt.

Eine Übersicht über die genauen Betriebsparameter in Versuchsreihe B kann Tabelle 5-3 entnommen werden.

Tabelle 5-3: Betriebsdaten Versuchsreihe B

	Straße 1 t_{ts} = 14 d	Straße 2 t_{ts} = 25 d
Volumen Belebung V_{BB}	6,6 m ³	8,8 m ³
V_D/V_N	1	1
Q̇	335 l/h	335 l/h
V_{NK}	2,2 m ³	2,2 m ³
Hydr. Aufenthaltszeit Belebung	18 h	26 h
Rücklaufschlammverhältnis	1,0	1,0
Rezirkulation	3,0	3,0
Feststoffgehalt (TS_{BB})	4,25 g/l	4,5 g/l
Überschussschlamm-Entnahme	ca. 2,0 kg/d	ca. 1,6 kg/d
Schlammalter (t_{ts})	14 d	25 d
β-Wert Fällmittel	-	-
Mittlere Abwassertemperatur	10,7 °C	10,7 °C

Ein Fließbild des Anlagenbetriebs in Versuchsreihe B kann Abbildung 5-9 entnommen werden.

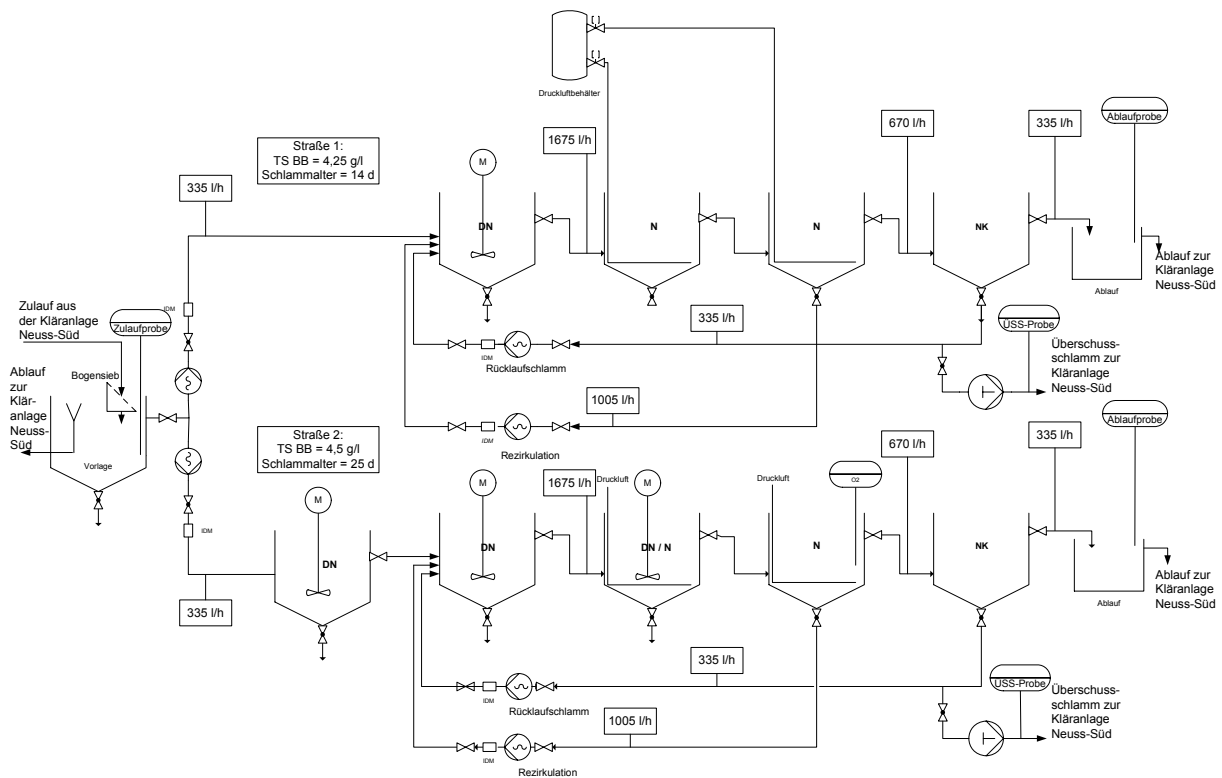


Abbildung 5-9: Fließbild HTK, Versuchsreihe B

5.3.1 Darstellung und Bewertung der Ergebnisse

In Versuchsreihe B wurden die Messergebnisse aus dem Betrieb der Straße 2 lediglich für die Pharmaka, Röntgenkontrastmittel, Estrogene und Organozinnverbindungen bestimmt. Ergänzend hierzu wurde der Einfluss des höheren Schlammalters auf die anderen Parameter im Vergleich mit den Daten aus Versuchsreihe C diskutiert, da auch hier eine Anlagenstraße mit einem Schlammalter von 25 Tagen betrieben wurde.

5.3.1.1 Pharmaka

Aus Abbildung 5-10 wird deutlich, dass für alle Pharmaka, ausgenommen Diclofenac, und Ibuprofen, eine deutliche Verbesserung der Elimination in Straße 2 ($t_{ts} = 25$ d) eintrat.

Die Verbesserung der Eliminationsleistung lag dabei zwischen 9 % (Carbamazepin) und 35 % (Bezafibrat). Eine Ausnahme bildet Ibuprofen für das bereits in Straße 1 eine 98 %ige Elimination eintrat. Die Ablaufkonzentrationen lagen im Median mit $0,15 \mu\text{g/l}$ in Straße 1 ebenfalls höher als in Straße 2 ($0,05 \mu\text{g/l}$).

Für Roxithromycin und Clarithromycin konnte in Straße 1 keine Elimination festgestellt werden, in Straße 2 wurden die Stoffe jedoch um 18 % (Roxithromycin) und 25 % (Clarithromycin) eliminiert.

Trotz der üblichen Schwankungen der Ablaufkonzentrationen zeigt sich für die Anlagenstraße mit höherem Schlammalter eindeutig eine bessere Eliminationsleistung für Pharmaka.

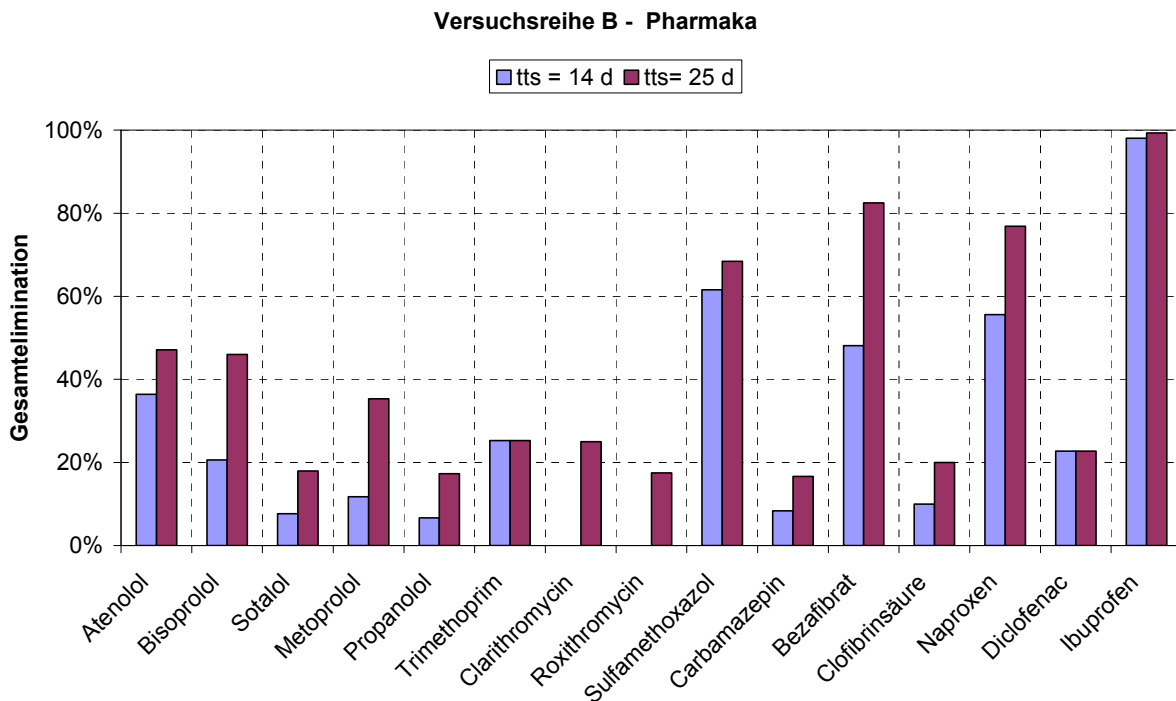


Abbildung 5-10: Elimination der Pharmaka in der VR B

5.3.1.2 Röntgenkontrastmittel und Estrogene

Betrachtet man die Eliminationsleistung der beiden Anlagenstraßen für die Röntgenkontrastmittel und Estrogene (Abbildung 5-11) zeigt sich insbesondere für Iopromid und Iomeprol eine Verbesserung der Eliminationsleistung zwischen 9 % (Iopromid) und 26 % (Iomeprol). Für die schlechter abbaubaren Stoffe Amidotrizoesäure und Iopamidol konnte keine erwähnenswerte Verbesserung festgestellt werden.

Das natürliche Estrogen 17 β -Estradiol wird in beiden Straßen bis unter die Bestimmungsgrenze von 1 ng/l abgebaut. Für Estron ergeben sich mit über 92 % ebenfalls in beiden Straßen ähnliche Eliminationsleistungen. Dabei liegen die Ablaufkonzentrationen in Straße 2 mit 5,2 μ g/l (Median) minimal über denen in Straße 1 (6,8 μ g/l).

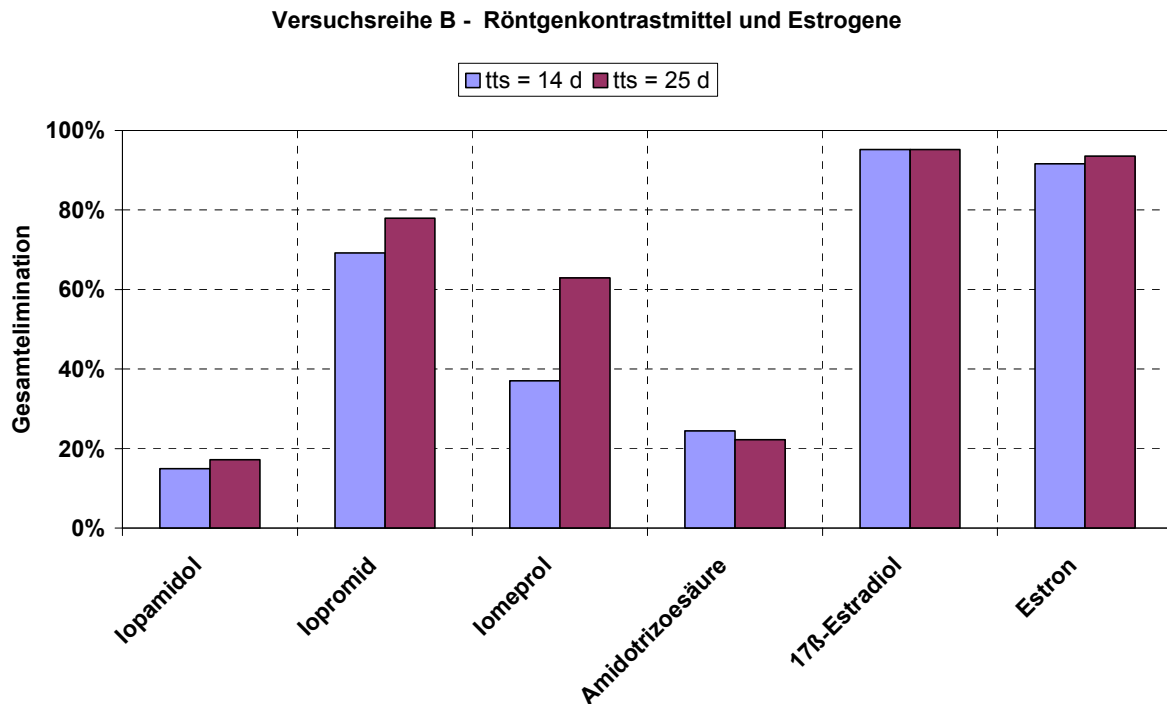


Abbildung 5-11: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR B

5.3.1.3 Zinnorganika

Wie aus Abbildung 5-12 ersichtlich wird, verändert sich für die Zinnorganika mit höherem Schlammalter die Eliminationsrate nicht merklich. Tributylzinn, Mono- und Dioctylzinn wurden dabei in beiden Anlagen bis unter die Bestimmungsgrenze von 1 ng/l eliminiert. Für die Sorptionsanteile an der Elimination tritt ebenfalls keine bemerkenswerte Änderung zwischen den beiden Straßen auf (hier nicht dargestellt).

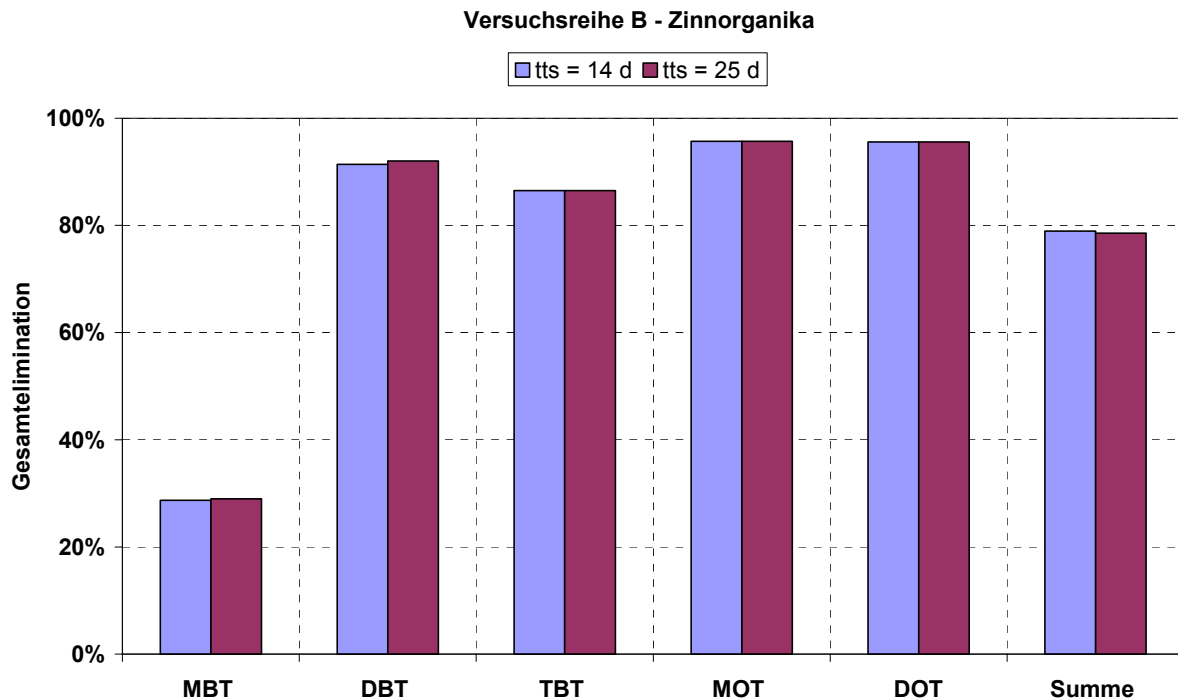


Abbildung 5-12: Elimination der Zinnorganika in VR B

5.3.1.4 Weitere Stoffe

Da die Messwerte aus Straße 2 für einige Substanzen nicht auswertbar waren, werden die Eliminationsraten der identisch betriebenen Straße 2 aus Versuchsreihe C (siehe Kapitel 5.4) zum Vergleich herangezogen. In Abbildung 5-13 bis Abbildung 5-16 wird diese der mittleren Eliminationsrate aller Anlagenteile mit 14 Tagen Schlammalter gegenübergestellt (Straße 1 und 2 Versuchsreihe A, Straße 1 Versuchsreihe B).

Für die phenolischen Verbindungen und die Moschusduftstoffe zeigt sich dabei für alle Substanzen eine Verbesserung der Eliminationsleistung zwischen 6 % (AHTN) und 37 % (Octylphenol).

Für die Phthalate zeigt sich laut Abbildung 5-15 lediglich für DEHP eine schlechtere Elimination bei 14 Tagen Schlammalter. Dieser schlechtere Abbau ergab sich jedoch nur in einer der hierbei berücksichtigten Versuchsreihen (VR A). In der Versuchsreihe B liegt die Elimination für DEHP mit 90 % bei 14 Tagen Schlammalter ähnlich wie die in Versuchsreihe C mit 25 Tagen Schlammalter. Für die Phthalate lässt sich die Elimination somit durch ein höheres Schlammalter nicht weiter steigern.

Bei den Organophosphaten zeigt sich für alle Substanzen bei höherem Schlammalter auch eine bessere Elimination. Die Steigerung liegt zwischen 9 % (TBEP) und 57 % (TiBP). Die deutliche Steigerung für TiBP ist jedoch wie bei DEHP auf die sehr schlechte Elimination in Messreihe A zurückzuführen. Gegenüber Messreihe B ergibt sich nur eine Verbesserung um 38 %.

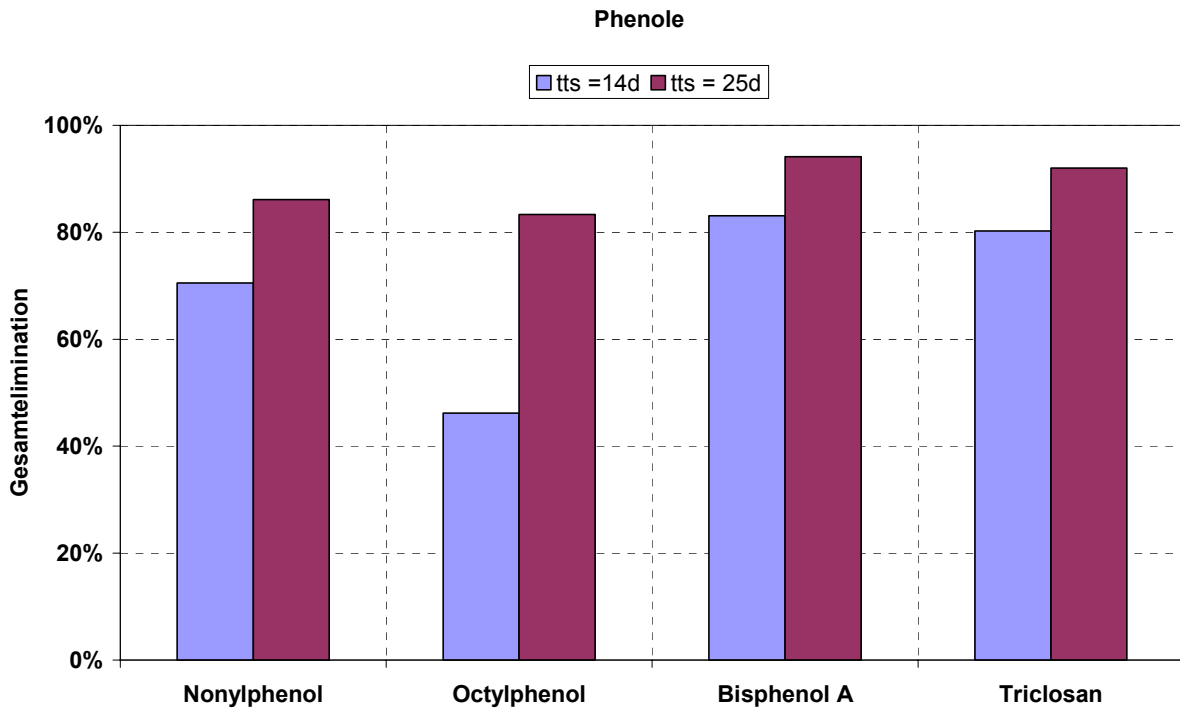


Abbildung 5-13: Elimination der Phenole, Straße 1, VR B

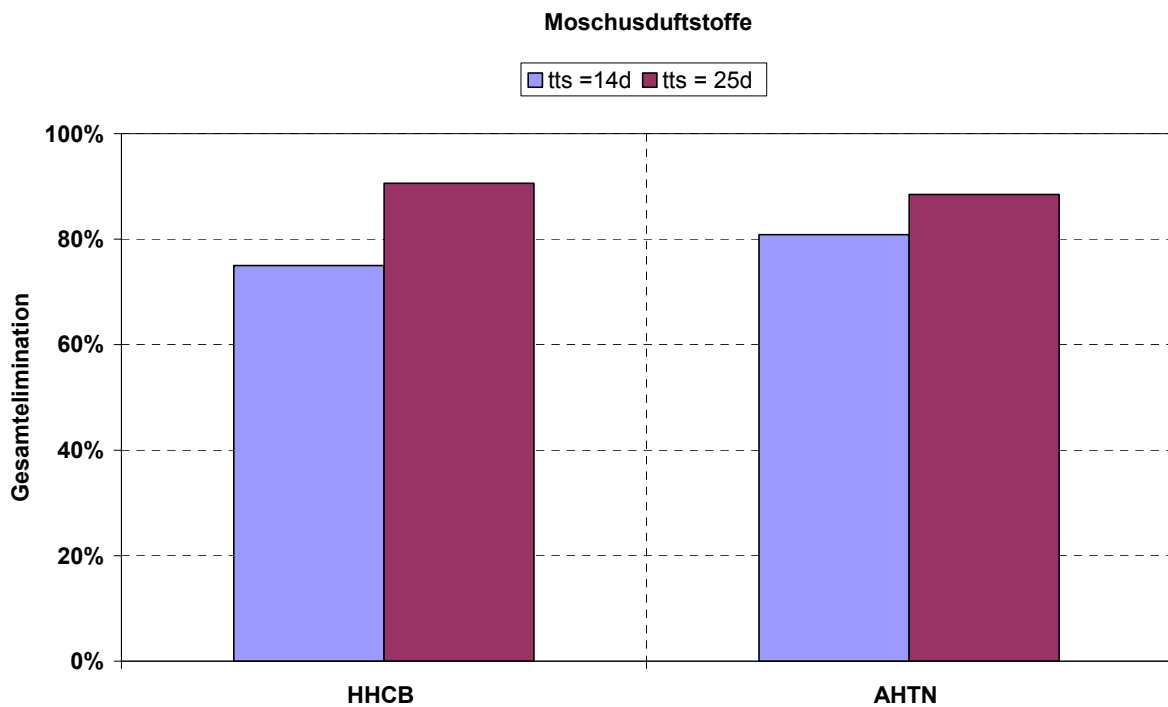


Abbildung 5-14: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe, Straße 1, VR B

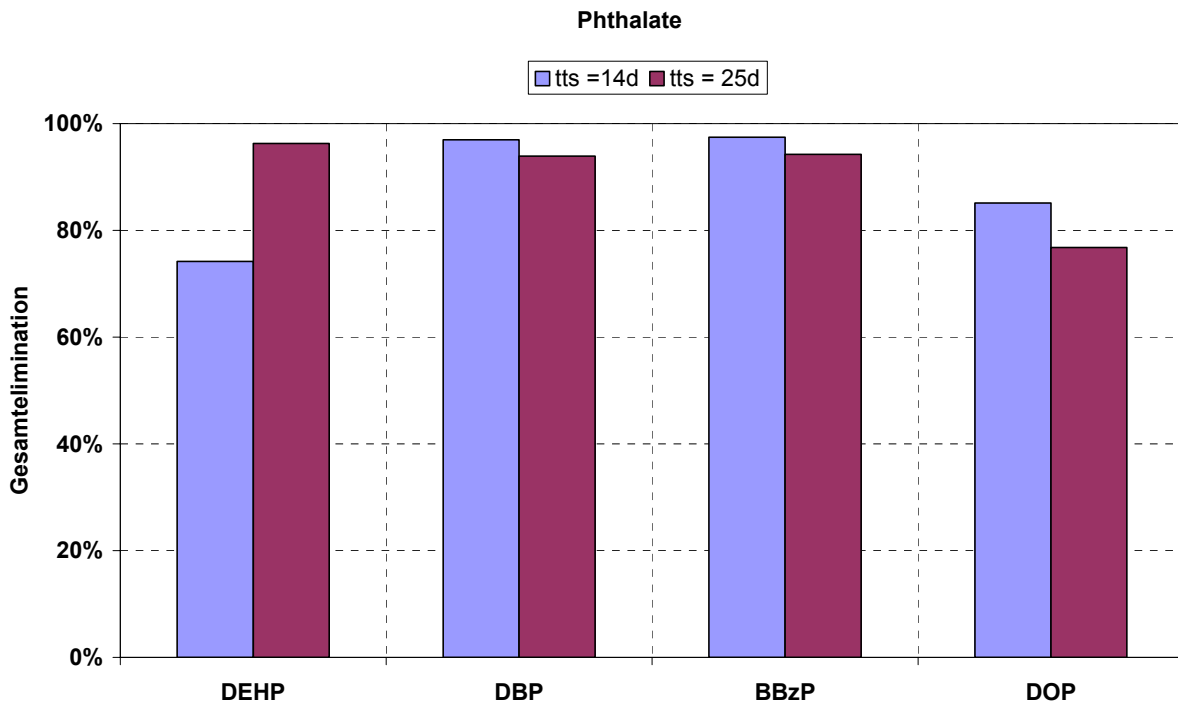


Abbildung 5-15: Elimination und Sorption der Phthalate, Straße 1, VR B

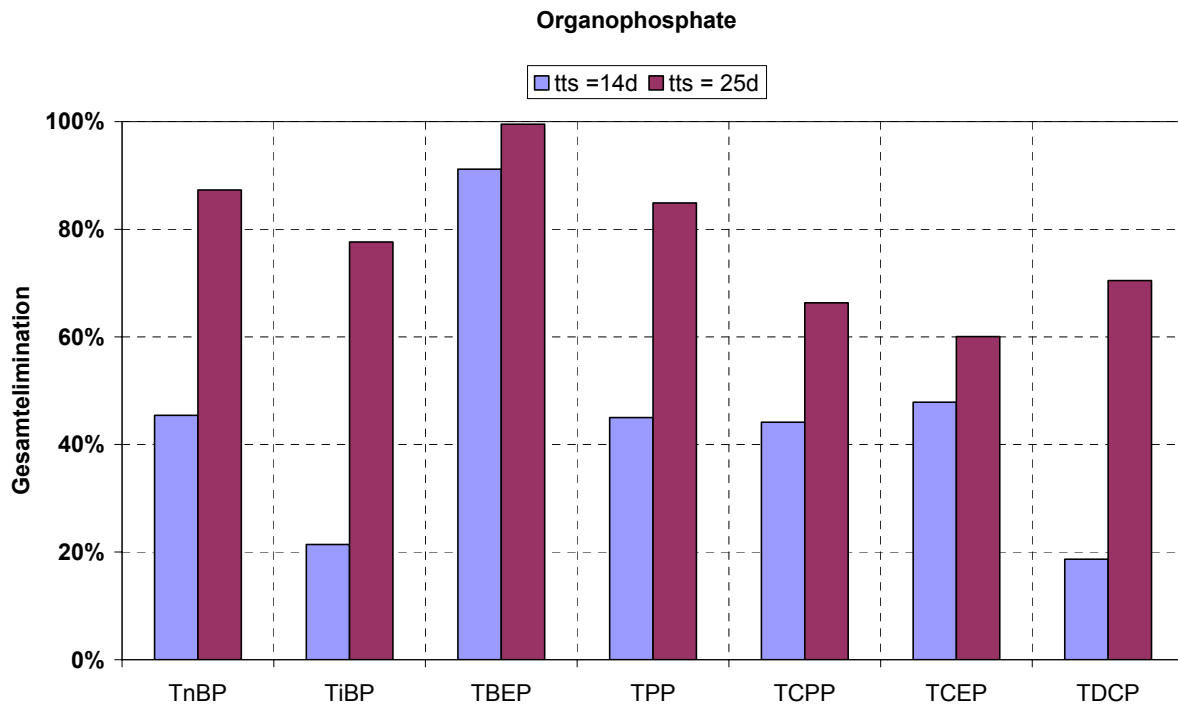


Abbildung 5-16: Elimination und Sorption der Organophosphate, Straße 1, VR B

5.3.2 Zusammenfassung Versuchsreihe B

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für Pharmaka und einige Röntgenkontrastmittel eine eindeutige Verbesserung der Eliminationsleistung durch ein höheres Schlammalter zu erzielen war. Für die insgesamt gut eliminierbaren Zinnorganika und Estrogene, sowie die sehr schlecht abbaubaren Röntgenkontrastmittel, Amidotri-zoesäure und Iopamidol trat keine nachweisbare Verbesserung der Eliminationsleistung ein.

Auch für die Moschusduftstoffe, die phenolischen Verbindungen und die Organophosphate konnte eine verbesserte Elimination bei höherem Schlammalter ermittelt werden. Für die Phthalate zeigt sich jedoch keine Erhöhung der Eliminationsleistung. Es ist jedoch anzumerken, dass für die zuletzt aufgeführten Stoffe kein direkter Vergleich zu einer zeitgleich betriebenen Referenzanlage möglich war und somit eine Quereinflussung der Ergebnisse durch unterschiedliche Abwassertemperaturen nicht auszuschließen ist.

5.3.3 Messdaten zur Versuchsreihe B

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Industriechemikalien					
Nonylphenol	1,1	0,44	1,3	18068	12543
Octylphenol	0,026	0,010	0,029	611	670
Bisphenol A	1,1	0,32	0,41	744	793
Weichmacher					
DEHP	16	1,6	7,4	30678	44634
DBP	2,0	0,029	0,028	88	187
BBzP	0,52	<0,01	0,020	156	131
DOP	0,058	<0,01	<0,01	121	191
Personal Care Products					
HHCB (Galaxolid)	2,6	0,50	0,94	4562	4919
AHTN (Tonalid)	0,48	0,072	0,14	949	969
Triclosan	0,25	0,054	0,042	3262	1432
Organophosphate					
TnBP	0,12	0,077	0,084	138	176
TiBP	0,25	0,15	0,23	39	33
TBEP	4,6	0,61	0,41	446	445
TPP	0,054	0,023	0,039	66	81
T CPP	2,3	1,2	2,3	<20	<20
TCEP	3,4	1,7	2,9	105	116

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
TDCP	0,10	0,072	0,14	222	333
Röntgenkontrastmittel					
Iopamidol	8,7	7,4	7,2	725	360
Iopromid	3,9	1,2	0,86	44	14
Iomeprol	2,7	1,7	1,0	235	71
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	4,5	3,4	3,5	149	37
Estrogene					
17β-Estradiol	0,021	<0,0010	<0,0010	5,7	12
Estron	0,081	0,0068	0,0052	16	15
Pharmaka					
Beta Blocker					
Atenolol	1,4	0,89	0,74	46	32
Bisoprolol	0,63	0,50	0,34	28	21
Sotalol	3,9	3,6	3,2	150	110
Metoprolol	1,7	1,5	1,1	81	58
Propranolol	0,068	0,057	0,050	14	15
Antibiotika					
Trimethoprim	0,83	0,62	0,62	68	85
Clarithromycin	1,6	1,7	1,2	39	27
Roxithromycin	0,40	0,44	0,33	19	17
Sulfamethoxazol	1,9	0,73	0,60	130	59
Analgetika und Antirheumatika					
Carbamazepin	1,2	1,1	1,0	140	130
Bezafibrat	1,6	0,83	0,28	79	42
Clofibrinsäure	0,20	0,18	0,16	17	15
Naproxen	1,6	0,71	0,37	44	30
Diclofenac	2,2	1,7	1,7	220	190
Ibuprofen	7,6	0,15	0,050	24	19
Zinnorganika					
Monobutylzinnkation	0,037	0,027	0,027	94	75
Dibutylzinnkation	0,063	0,0054	0,005	84	51
Tributylzinnkation	0,0074	<0,001	<0,001	34	30
Monooktylzinnkation	0,023	<0,001	<0,001	26	17
Dioktylzinnkation	0,023	<0,001	<0,001	16	10
Summe Zinnorganika	0,167	0,035	0,036	245	181

5.4 Versuchsreihe C: Einsatz eines Biomembranreaktors

In Versuchsreihe C wurde untersucht, wie sich der Einsatz eines Biomembranreaktors auf die Elimination der Spurenstoffe auswirkt. Entsprechend den Bemessungsvorgaben aus der MUNLV Broschüre „Abwasserreinigung mit Membrantechnik“ [MUN03] wurde dabei ein Bemessungsschlammalter von 25 d gewählt. Wegen des deutlich höheren Trockensubstanzgehaltes im Belebungsbecken wurde das Belebungsvolumen entsprechend reduziert. Die parallele Anlage in Straße 2 wurde wie in der vorherigen Versuchsreihe als aerobe Stabilisierung betrieben. Eine Übersicht über die Betriebsparameter enthält Tabelle 5-4.

Tabelle 5-4: Betriebsdaten Versuchsreihe C

	Straße 1, Membranbio-reaktor	Straße 2 $t_{ts} = 25$ d
Volumen Belebung V_{BB}	4,4 m ³	8,8 m ³
V_D/V_N	1	1
\dot{Q}	300 l/h	335 l/h
V_{NK}	-	2,2 m ³
Hydr. Aufenthaltszeit Belebung	14,7 h	26 h
Rücklaufschlammverhältnis	4,0	1,0
Rezirkulation		3,0
Feststoffgehalt (TS_{BB})	11,7 g/l	4,5 g/l
Überschussschlamm-Entnahme	ca. 2,0. kg/d	ca. 1,6 kg/d
Schlammalter (t_{ts})	25 d	25 d
β-Wert Fällmittel	-	-
Mittlere Abwassertemperatur	21,4 °C	21,4 °C

Ein Fließbild des Anlagenbetriebs in Versuchsreihe C kann Abbildung 5-17 entnommen werden.

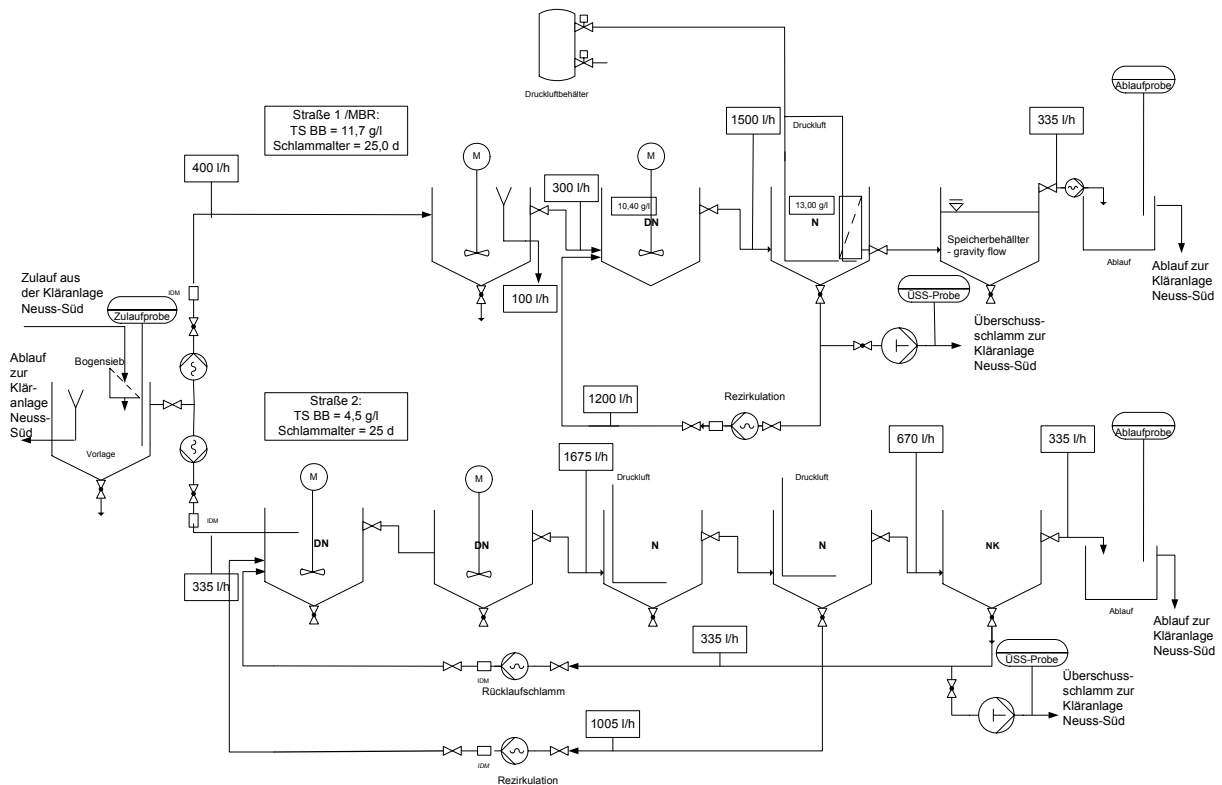


Abbildung 5-17: Fließbild HTK, Versuchsreihe C

5.4.1 Darstellung und Bewertung der Ergebnisse

5.4.1.1 Pharmaka

In Abbildung 5-18 sind die Ergebnisse für die Pharmaka aus den beiden Anlagenstraßen aus Versuchsreihe C gegenübergestellt.

Man kann erkennen, dass sich für die Betablocker Atenolol, Bisoprolol, Sotalol, Metoprolol und Propranolol die Eliminationsleistung zwischen 5 % (Atenolol, Bisoprolol, Propranolol) und 21 % (Sotalol) verbessert.

Für die Antibiotika Trimethoprim, Clarithromycin und Sulfamethoxazol zeigt sich ein gegenteiliges Bild. Es ergeben sich für Straße 2 bessere Eliminationsleistungen zwischen 9 % (Trimethoprim) und 17 % (Sulfamethoxazol). Roxithromycin wird in beiden Straßen bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l eliminiert.

Für die Stoffe Bezafibrat, Ibuprofen und Carbamazepin kann keine bedeutende Änderung der Elimination ermittelt werden. Dabei wird Carbamazepin in beiden Anlagen nur zu 18 % eliminiert, im Gegensatz zu Bezafibrat (> 93 %) bzw. Ibuprofen (< 99 %) die beide sehr gut eliminiert werden. Für die weiteren Pharmaka zeigt sich wie bei den Betablockern ebenfalls eine Verbesserung der Eliminationsleistung im Biomembranreaktor, die zwischen 10 % (Diclofenac) und 18 % (Naproxen) liegt.

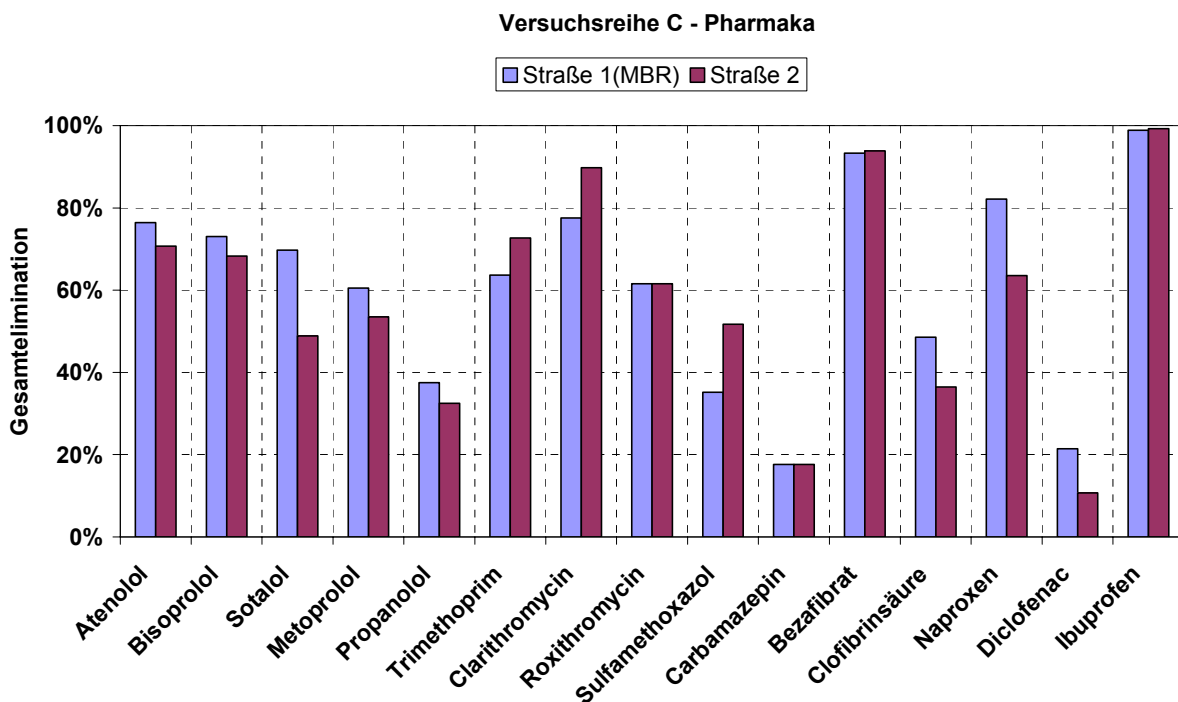


Abbildung 5-18: Elimination der Pharmaka in VR C

5.4.1.2 Röntgenkontrastmittel und Estrogene

In

Abbildung 5-19 sind die Ergebnisse der Röntgenkontrastmittel und Estrogene dargestellt. Iopromid lag in Versuchsreihe C bereits im Zulauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l und wird daher nicht dargestellt. Für Amidotrizoessäure konnte in beiden Anlagen keine Elimination festgestellt werden. Für lomeprol zeigte sich kein bedeutsamer Unterschied bezüglich der Elimination in den Anlagenstraßen. Für Iopamidol wurde insgesamt nur eine geringe Elimination festgestellt. Es ergab sich in der konventionell betriebenen Anlagenstraße 2 jedoch eine um 5 % bessere Elimination.

Für die Estrogene zeigt sich ein Vorteil in der Membranbelebungsanlage. Während Estradiol in beiden Anlagen bis unter die Bestimmungsgrenze von 1 ng/l eliminiert wird (Elimination > 96 %) wird Estron in der Membranbelebungsanlage weitergehend eliminiert als in der konventionellen Anlage. Auch wenn in beiden Anlagen die Elimination mit 99% (Membranbioreaktor, MBR) und 95 % (konventionelle Anlage) sehr hoch liegt, unterscheiden sich die Ablaufwerte nachweislich. In der Membranbelebungsanlage lagen für Estron alle Werte unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l, im Ablauf der konventionellen Anlage wurden Konzentrationen zwischen 3,1 und 6,4 ng/l ermittelt.

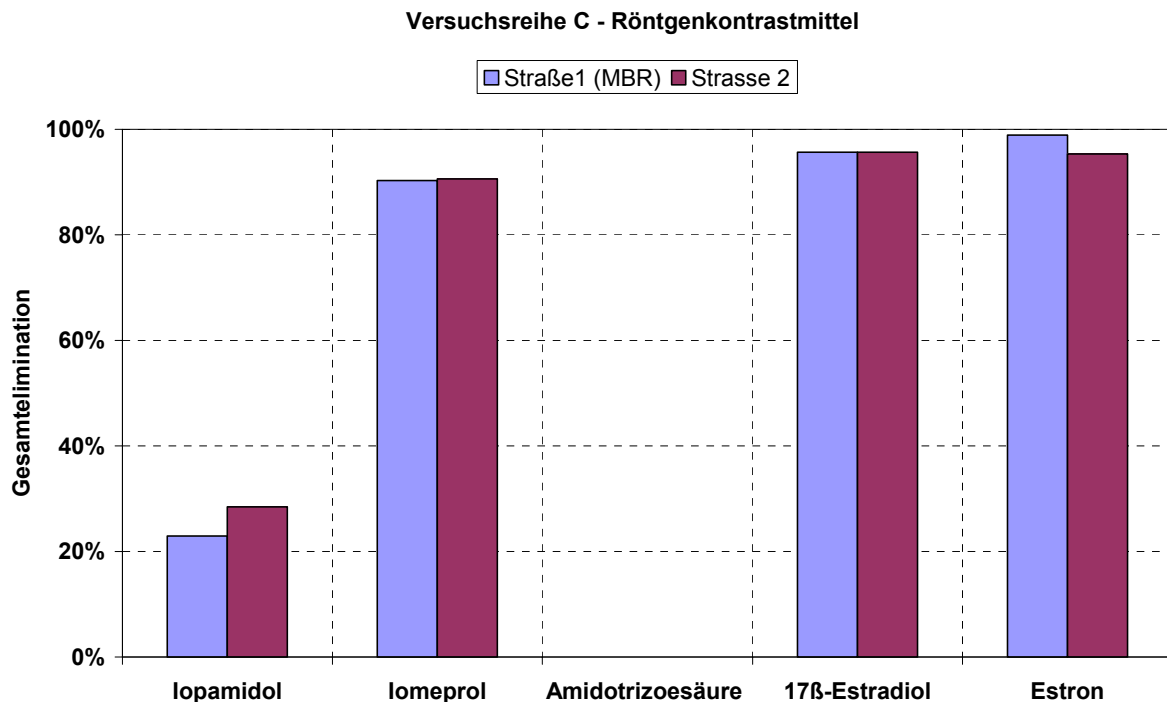


Abbildung 5-19: Elimination der Röntgenkontrastmittel und Estrogene in VR C

5.4.1.3 Zinnorganika

In

Abbildung 5-20 ist die Elimination für die verschiedenen Zinnorganika dargestellt.

Wie in den vorherigen Messblöcken konnten Mono- und Dioctylzinn in beiden Anlagenstraßen bis unter die Bestimmungsgrenze von 1 ng/l eliminiert werden. Für Tributylzinn konnten im Ablauf der Membrananlage auch zwei Messwerte über 1 ng/l nachgewiesen werden (Max: 2,3 ng/l). Insgesamt lässt sich aber für Di- und Monoctyl sowie Tributylzinn kein bedeutender Unterschied bei der Leistungsfähigkeit der Anlagen ermitteln.

Für Dibutylzinn erfolgte eine Steigerung der Elimination von 6 % bei Monobutylzinn sogar um 26 % in der konventionellen Anlage gegenüber dem Biomembranreaktor. Dabei lagen die Ablaufkonzentrationen für Monobutylzinn in der Membrananlage zwischen 31 ng/l und 36 ng/l in der konventionell betriebenen Straße 2 zwischen 17 und 22 ng/l. Auch wenn hier statt der üblichen fünf Messungen nur drei Messwerte je Messstelle verfügbar waren, kann dieser Unterschied als auffällig bewertet werden. Trotz der geringeren Elimination zeigten sich in den Schlammproben aus der Membrananlage nachweisbar höhere Konzentrationen als in der konventionellen Anlage, was darauf schließen lässt, dass die verbesserte Elimination in Straße 2 auf verstärkt

biologischen Abbau des Monobutylzinns zurückzuführen ist. Ein möglicher positiver Einfluss eines feststofffreien Ablaufs infolge der Membranfiltration wird somit vermutlich durch die Vorteile einer längeren hydraulischen Aufenthaltszeit in der konventionellen Anlage überspielt.

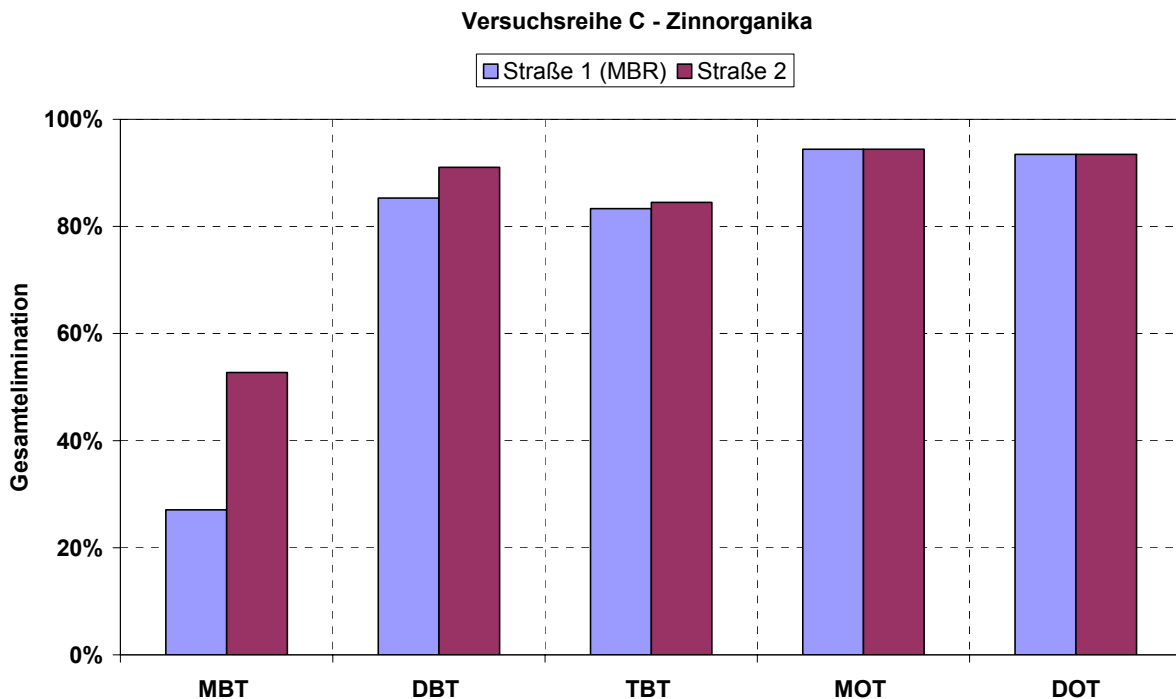


Abbildung 5-20: Elimination der Zinnorganika in VR C

5.4.1.4 Weitere Stoffe

In Abbildung 5-21 erfolgt der Vergleich der Elimination der Organophosphate im Biomembranreaktor gegenüber der konventionellen Belebungsanlage in Straße 2. Es wird deutlich, dass mit Ausnahme von TBEP für alle Organophosphate eine bessere Elimination in der konventionell betriebenen Anlagenstraße auftrat. Die Eliminationsleistung war dabei zwischen 8 % (TCEP) und 36 % TiBP höher als im Membranbioreaktor. Die geringere Leistungsfähigkeit des Membranbioreaktors ist ggf. auf die kürzere hydraulische Aufenthaltszeit zurückzuführen (siehe auch Messreihe D). TBEP wird in beiden Anlagen zu mehr als 99 % eliminiert. Die Sorptionsanteile an der Elimination ändern sich dabei für die meisten Stoffe nicht bedeutend. Für TPP und TCPP liegt die ermittelte Sorption jedoch höher als die rechnerische Elimination, was auf Ungenauigkeiten der Bilanzierung hinweist. Insbesondere die hohe Sorption für TCPP bei nur geringer Elimination im Membranbioreaktor bleibt unklar.

In Abbildung 5-22 sind die Ergebnisse für die untersuchten Phenole zusammengestellt. Für die Phenole ist aus den in Versuchsreihe A erläuterten Gründen (siehe Kapitel 5.2.2) nur die Gesamtelimination dargestellt. Für Nonylphenol, Octylphenol und

Triclosan zeigt sich eine etwas bessere Elimination in der Straße 2 (5 – 11 %), für Bisphenol A liegt die Elimination in beiden Straßen mit bei 95 % gleich. Aus den vorliegenden Messwerten kann für die Phenole somit keine eindeutige Aussage zur der Leistungsfähigkeit der beiden Straßen ermittelt werden. Es zeigt sich jedoch eine Tendenz für einen schlechteren Abbau im Membranbioreaktor.

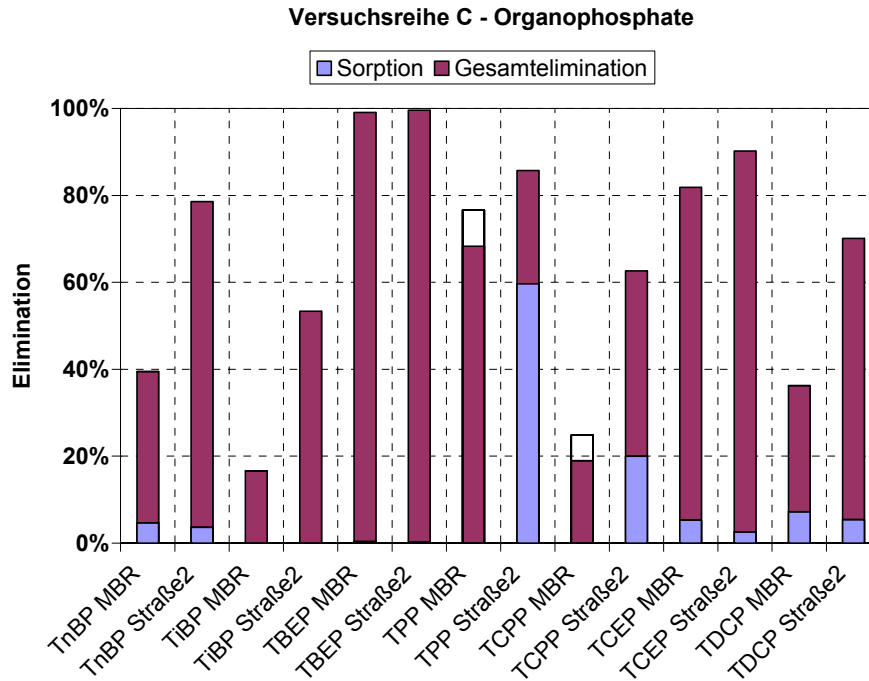


Abbildung 5-21: Elimination und Sorption der Organophosphate in VR C

Für TCPP und TPP im MBR ist Sorption > Elimination

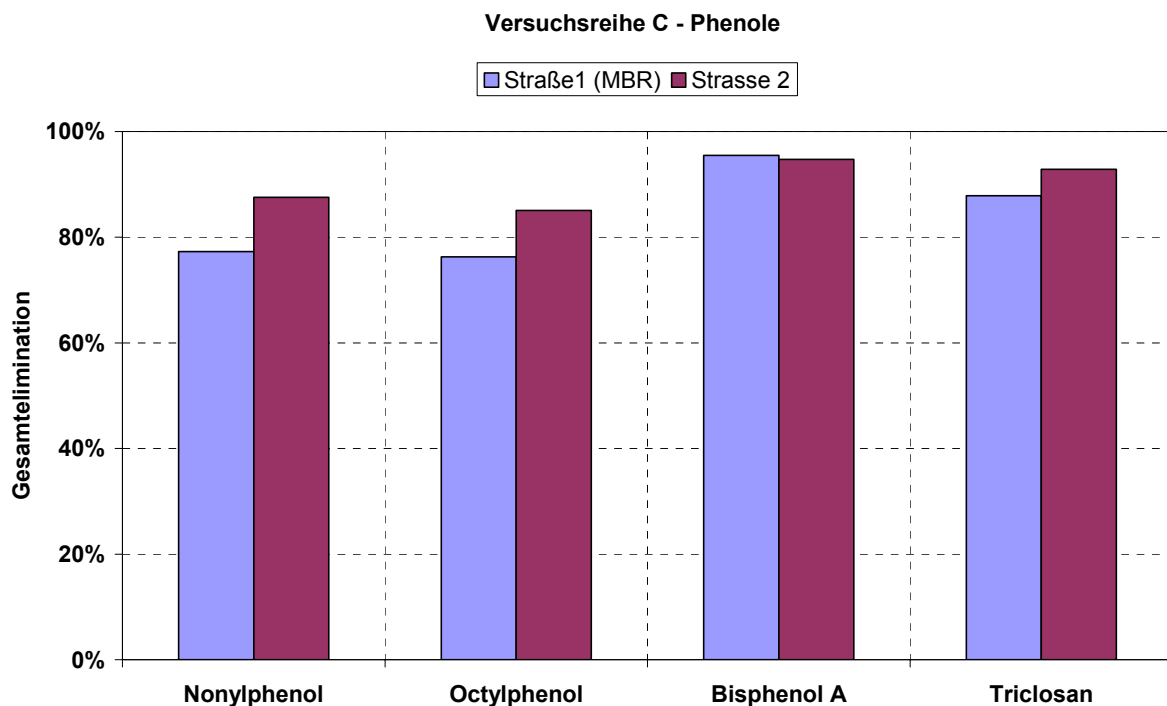


Abbildung 5-22: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR C

Für die Moschusduftstoffe (Abbildung 5-23) zeigt Straße 2 durchaus bessere Eliminationsleistungen als der Membranbioreaktor. Die Eliminationsleistung wird für HHCB um 21 % und für AHTN um 16 % gesteigert. Betrachtet man die Sorptionsanteile, ist diese verbesserte Elimination nicht auf erhöhte Sorption, sondern eher auf besseren biologischen Abbau zurückzuführen. Hier könnte die kürzere Aufenthaltszeit im Membranbioreaktor ebenfalls Auswirkungen auf die Elimination haben (siehe auch Versuchsreihe D).

Für die Phthalate (Abbildung 5-24) wird in beiden Straßen eine ähnlich hohe Elimination erreicht. Ausnahme stellt nur DOP dar, welches im Membranbioreaktor deutlich schlechter eliminiert wird. Auffällig sind hier auch die Ablaufkonzentrationen von 0,57 µg/l im Median, die im Vergleich zur Versuchsreihe A (0,03 µg/l im Median) deutlich höher liegen. Der Grund könnte hier in einem Eintrag von DOP in die Ablaufproben liegen, der auch durch Weichmacher in der neu montierten Membraneinheit erfolgt sein kann.

Grundsätzlich besteht für die Phthalate wegen ihrer ubiquitären Verteilung stets die Gefahr, dass die Proben durch Blindwerte verfälscht werden. Dies erhöht die Schwierigkeit solche Stoffe zu bilanzieren, was auch an den sehr unterschiedlichen Sorptionsanteilen zwischen Versuchsreihe A und C erkennbar wird.

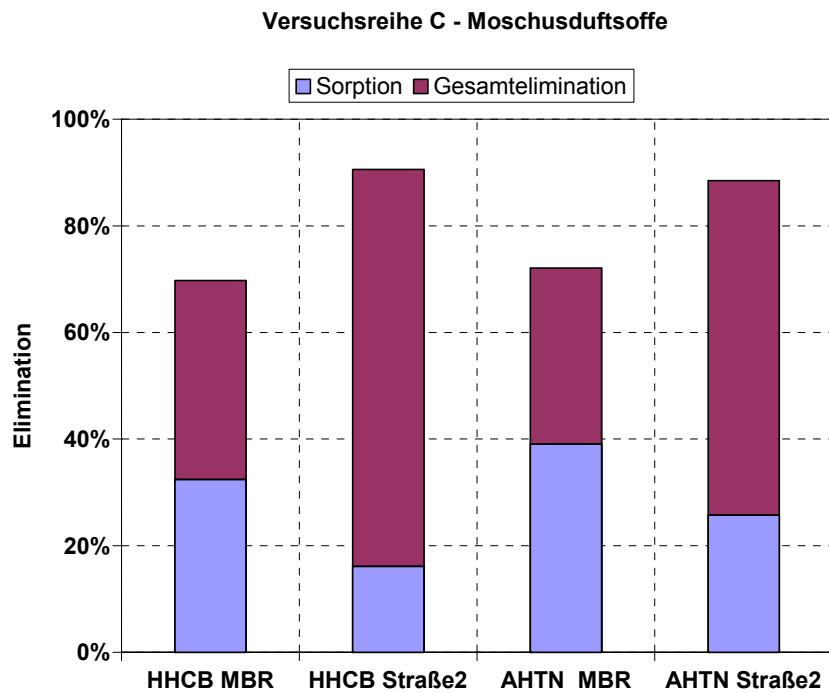


Abbildung 5-23: Elimination und Sorption der Moschusduftstoffe in VR C

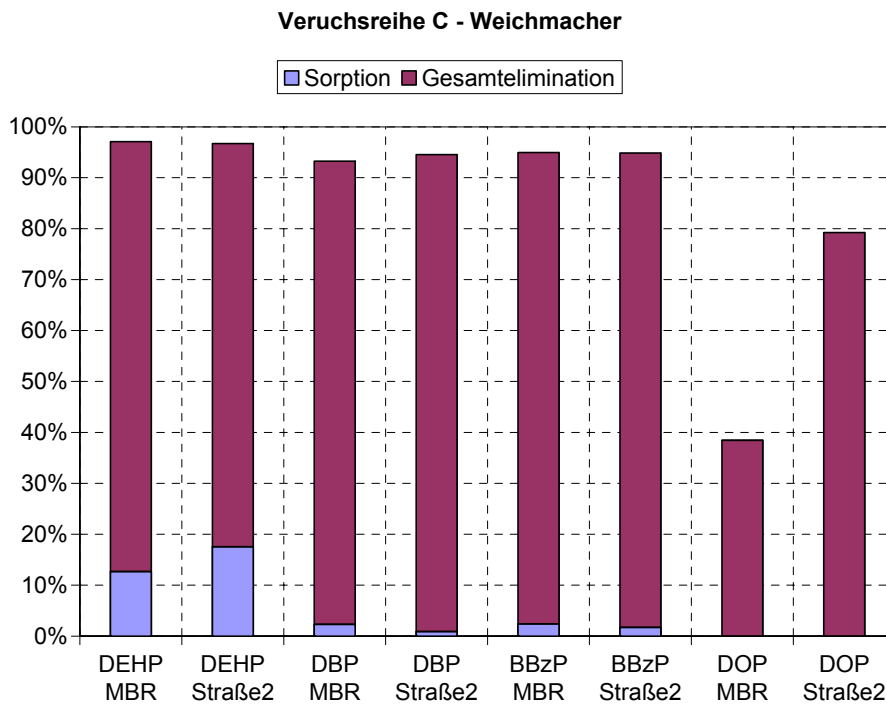


Abbildung 5-24: Elimination und Sorption der Phthalate in VR C

5.4.2 Zusammenfassung Versuchsreihe C

Zusammenfassend lässt sich für Versuchsreihe C festhalten, dass für die Mehrzahl der Pharmaka eine leichte Verbesserung des Abbaus erfolgt. Für die Parameter, bei denen die Sorption maßgeblich zur Elimination beiträgt, kann keine Verbesserung erreicht werden.

Für einige Substanzen wie die Moschusduftstoffe und die Organophosphate zeigt sich deutlich, dass die kürzere Aufenthaltszeit im Membranbioreaktor tendentiell zur Verschlechterung der Elimination führt.

5.4.3 Messdaten zur Versuchsreihe C

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Industriechemikalien					
Nonylphenol	3,8	0,86	0,47	10423	8417
Octylphenol	0,14	0,034	0,022	271	302
Bisphenol A	4,5	0,20	0,24	410	294
Weichmacher					
DEHP	14	0,39	0,45	6012	12148
DBP	0,94	0,064	0,051	81	54
BBzP	0,38	0,018	0,010	33	37
DOP	0,65	0,57	0,19	35	41
Personal Care Products					
HHCB (Galaxolid)	2,5	0,75	0,23	2874	2087
AHTN (Tonalid)	0,43	0,12	0,050	602	578
Triclosan	0,85	0,10	0,061	1058	648
Organophosphate					
TnBP	0,46	0,28	0,098	96	97
TiBP	2,2	2,8	2,8	130	34
TBEP	13	0,11	0,054	164	141
TPP	0,15	0,049	0,022	414	420
T CPP	3,8	3,1	1,4	3580	3817
T CEP	0,88	0,16	0,086	174	122
T DCP	0,35	0,22	0,10	104	109
Röntgenkontrastmittel					
Iopamidol	11	8,4	7,8	160	420
Iopromid	0,50	0,50	0,50	<25	<25
Iomeprol	6,6	0,64	0,62	13	21
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	1,3	1,8	2,6	39	120

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Estrogene					
17β-Estradiol	0,023	<0,0010	<0,0010	16	1,0
Estron	0,092	<0,0010	0,0064	14	6,9
Pharmaka					
Beta Blocker					
Atenolol	1,4	0,33	0,41	<10	15
Bisoprolol	0,63	0,17	0,20	<10	<10
Sotalol	4,3	1,3	2,2	32	120
Metoprolol	2,0	0,79	0,93	18	46
Propranolol	0,080	0,050	0,054	<10	<10
Antibiotika					
Trimethoprim	0,44	0,16	0,12	11	11
Clarithromycin	0,49	0,11	0,050	<10	<10
Roxithromycin	0,13	0,050	0,050	<10	<10
Sulfamethoxazol	1,45	0,94	0,70	29	49

Analgetika und Antirheumatika					
Carbamazepin	1,7	1,4	1,4	140	250
Bezafibrat	1,2	0,080	0,074	<10	<10
Clofibrinsäure	0,14	0,072	0,089	<10	<10
Naproxen	1,4	0,25	0,51	<10	32
Diclofenac	2,8	2,2	2,5	160	270
Ibuprofen	6,8	0,076	0,050	<10	<10
Zinnorganika					
Monobutylzinnkation	0,043	0,031	0,018	98	68
Dibutylzinnkation	0,052	0,0077	0,0042	60	36
Tributylzinnkation	0,0072	0,0012	<0,001	24	22
Monooktylzinnkation	0,018	<0,001	<0,001	19	14
Dioktylzinnkation	0,015	<0,001	<0,001	9,9	5,7
Summe Zinnorganika	0,141	0,043	0,025	210	145

5.5 Versuchsreihe D – Einsatz eines erweiterten Biomembranreaktors

Da sich in Versuchsreihe C für einige Stoffe eine verringerte Elimination im Membranbioreaktor zeigte, wurde für Versuchsreihe D das Volumen der Membranbelebungsanlage erweitert, um eine längere Aufenthaltszeit in der Anlage zu gewährleisten. Da beide Straßen aber wie in der vorherigen Versuchsreihe mit einem Schlammalter von 25 d betrieben werden sollten, ergab sich ein reduzierter TS-Gehalt in den Becken der Biomembrananlage. Die parallele Anlage in Straße 2 wurde wie in der vorherigen Versuchsreihe als aerobe Stabilisierung betrieben. Eine Übersicht über die Betriebsparameter enthält Tabelle 5-4.

Tabelle 5-5: Betriebsdaten Versuchsreihe D

	Straße 1, Membranbio- reaktor	Straße 2 $t_{ts} = 25$ d
Volumen Belebung V_{BB}	6,6 m ³	8,8 m ³
V_D/V_N	0,5	1
\dot{Q}	300 l/h	335 l/h
V_{NK}	-	2,2 m ³
Hydr. Aufenthaltszeit Belebung	22 h	26 h
Rücklaufschlammverhältnis	4,0	1,0
Rezirkulation		3,0
Feststoffgehalt (TS_{BB})	9,0 g/l	4,3 g/l
Überschussschlamm-Entnahme	ca. 2,4. kg/d	ca. 1,5 kg/d
Schlammalter (t_{ts})	25 d	25 d
β-Wert Fällmittel	-	-
Mittlere Abwassertemperatur	20°C	20°C

Ein Fließbild des Anlagenbetriebs in Versuchsreihe D kann Abbildung 5-25 entnommen werden.

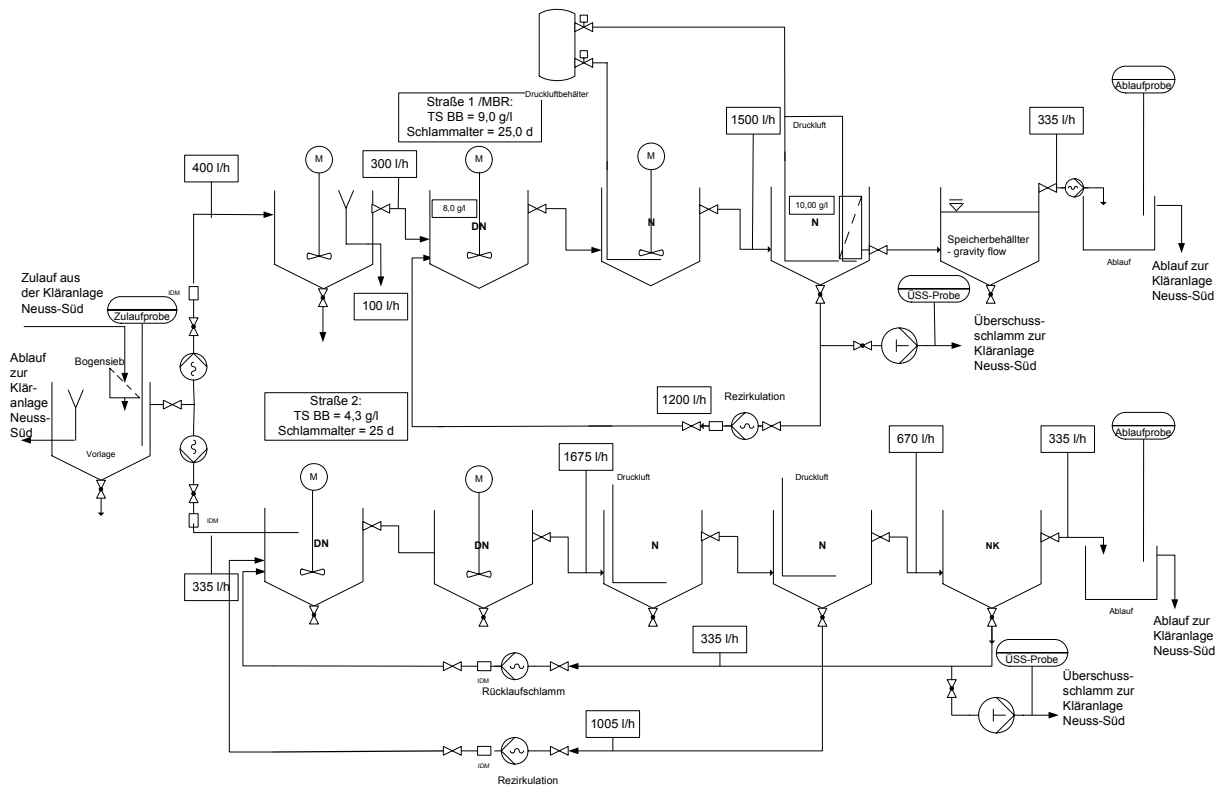


Abbildung 5-25: Fließbild HTK, Versuchsreihe D

5.5.1 Phenole, Moschusduftstoffe, Phthalate und Organophosphate

In Abbildung 5-26 bis Abbildung 5-29 sind die ermittelten Eliminationen für die in Messreihe D untersuchten Stoffe dargestellt. Pharmaka, Estrogene, Röntgenkontrastmittel und Zinnorganika wurden nicht untersucht.

Für die phenolischen Verbindungen (Abbildung 5-26) zeigt sich für alle untersuchten Stoffe eine geringe Verbesserung der Elimination im Membranbioreaktor. Die Steigerung liegt dabei jedoch nur zwischen 0,4 % (Bisphenol A) und 4 % (Octylphenol und Triclosan) und kann unter Berücksichtigung der analytischen Messbedingungen nur sehr eingeschränkt als signifikant bewertet werden.

Für die insgesamt geringer eliminierten Moschusverbindungen AHTN und HHCB (Abbildung 5-23) zeigt sich eine deutlichere Steigerung der Elimination im Biomembranreaktor (13 % für HHCB bzw 18 % für AHTN).

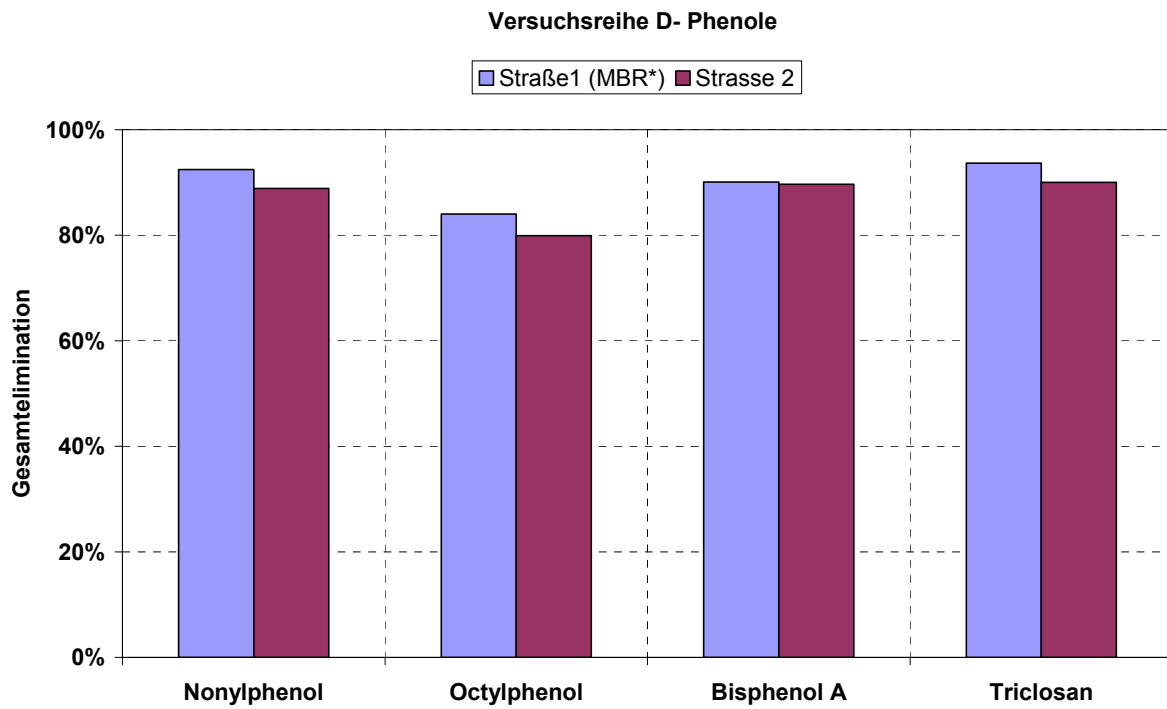


Abbildung 5-26: Elimination der phenolischen Verbindungen in VR D

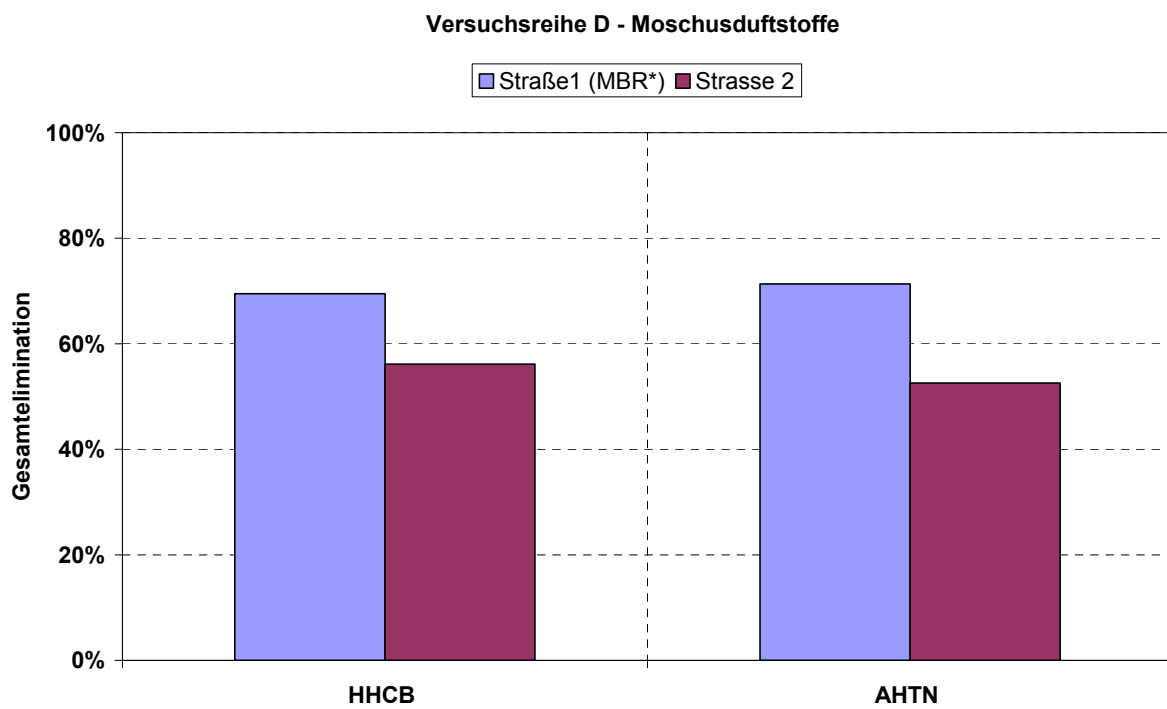


Abbildung 5-27: Elimination der Moschusduftstoffe in VR D

Für die Phthalate (Abbildung 5-28) zeigte der Vergleich der beiden Anlagenstraßen zunächst ein unterschiedliches Bild. Bei DBP und BBzP konnte auf Grund der hohen Elimination in beiden Anlagen (> 93 %) kein eindeutiger Unterschied bei der Elimination ermittelt werden. Für das insgesamt schlechter eliminierte DOP zeigt der Membranbioreaktor zwar rechnerisch eine um 15 % bessere Eliminationsleistung, jedoch ist der Median der Ablaufwerte mit 5 bzw 7 ng/l als annähernd gleich anzusehen. Die höheren Ablaufwerte von über 0,5 µg/l, wie sie in der Membrananlage noch in Versuchreihe C aufgetreten waren, zeigten sich nicht mehr.

Aus den Messdaten zu DEHP konnte keine Elimination ermittelt werden, da die Ablaufkonzentrationen für beide Anlagenstraßen gleich den Zulaufkonzentrationen war (ca. 3,5 µg/l). Im Vergleich zu den Ablaufkonzentrationen in den Großkläranlagen, die üblicherweise unter 1 µg/l lagen, ist hier ggf. von einer Beeinflussung der Analyseergebnisse durch Blindwerte auszugehen.

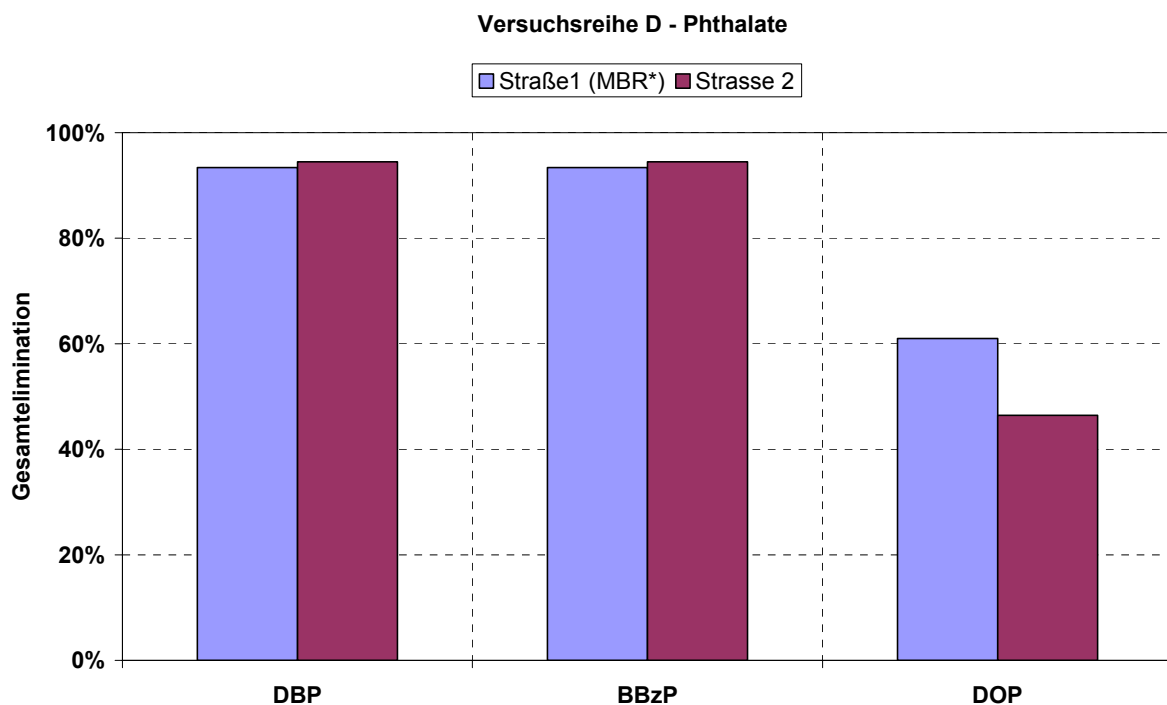


Abbildung 5-28: Elimination der Phthalate in VR D

In Abbildung 5-29 sind die ermittelten Eliminationen für die Organophosphate dargestellt. Mit Ausnahme von TBEP und TPP wird für alle Stoffe eine Verbesserung der Elimination deutlich, die für TCPP sogar über 40 % lag.

Die verbleibenden Ablaufkonzentrationen von TBEP lagen in der Membrananlage mit 0,016 µg/l im Median ebenfalls unterhalb der Konzentrationen in der konventionellen Anlage (0,049 µg/l im Median). Bezogen auf die Zulaufkonzentrationen ergibt sich aber für beide Anlagestraßen eine Elimination von über 99 %.

Lediglich für TPP lag die Elimination um 17 % über der in der konventionellen Anlage. Eine Ursache für dieses Verhalten kann derzeit nicht ermittelt werden.

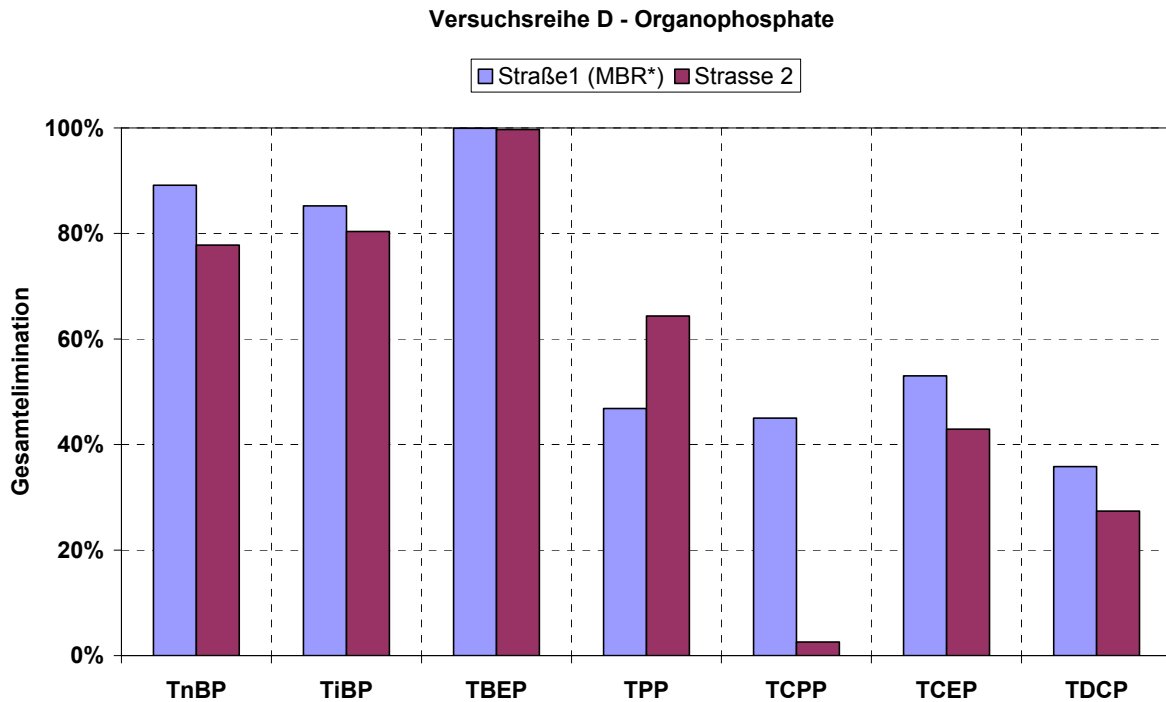


Abbildung 5-29: Elimination der Organophosphate in VR D

5.5.2 Zusammenfassung Versuchreihe D

Für die phenolischen Verbindungen und die Phthalate zeigte sich wie in Versuchreihe C kein bedeutender Einfluss des Membranbioreaktors. Für die Moschusduftstoffe und die Organophosphate konnte jedoch im Biomembranreaktor durch die verlängerte hydraulische Aufenthaltszeit eine Verbesserung der Elimination gegenüber der konventionell betriebenen Anlage beobachtet werden, während sich in Versuchreihe C noch Vorteile für die konventionelle Anlage zeigten.

5.5.3 Messdaten zur Versuchreihe D

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Industriechemiekalien					
Nonylphenol	2,8	0,21	0,31	14228	24712
Octylphenol	0,19	0,030	0,038	662	1236
Bisphenol A	2,9	0,29	0,30	284	354
Weichmacher					

Stoffe	Zulauf	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	ÜSS Str. 1	ÜSS Str. 2
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
DEHP	3,4	3,6	3,4	13263	18164
DBP	0,63	0,042	0,035	211	95
BBzP	0,26	<0,010	<0,010	56	32
DOP	0,013	0,0051	0,0069	29	21
Personal Care Products					
HHCB (Galaxolid)	1,4	0,42	0,60	3255	3070
AHTN (Tonalid)	0,24	0,069	0,11	985	875
Triclosan	0,99	0,063	0,10	1527	2620
Organophosphate					
TnBP	0,20	0,022	0,044	57	58
TiBP	0,62	0,092	0,12	101	75
TBEP	17	0,016	0,049	540	429
TPP	0,053	0,028	0,019	439	334
T CPP	2,9	1,6	2,8	4779	3308
TCEP	3,4	1,6	2,0	141	135
TDCP	0,17	0,11	0,12	81	75

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Einsatz eines üblichen Fällmittels zur Phosphorelimination bringt nur für Mono- und Dibutylzinn eine Verbesserung der Ablaufwerte. Für alle anderen Parameter konnte keine nachweisbare Verbesserung erreicht werden.

Der Betrieb der Anlage als aerobe Stabilisierung mit einem Schlammalter von 25 d bringt für viele Substanzen eine Verbesserung der Elimination. Ausnahme bilden lediglich die Phthalate, Zinnorganika und Estrogene, die bereits bei 14 d zumeist über 90 % eliminiert werden sowie ein Röntgenkontrastmittel und zwei Pharmaka, die bei allen Anlagenkonfigurationen schlecht oder gar nicht abbaubar sind. Anhand der parallel untersuchten Belebtschlammproben konnte festgestellt werden, dass die verbesserte Elimination der Stoffe nicht auf erhöhte Sorption an den Belebtschlamm zurückzuführen ist, sondern auf verstärktem biologischen Abbau beruht.

Der Betrieb der Anlage als Membranbioreaktor mit einem Schlammalter von 25 d, ausgelegt nach üblichen Bemessungsansätzen, bringt für einige Pharmaka, insbesondere Betablocker, Naproxen und Clofibrinsäure eine weitere Verbesserung des Abbaus gegenüber der konventionellen Anlage mit gleichem Schlammalter. Für einen Teil der untersuchten Stoffe, wie die Moschusduftstoffe oder einige Organophosphate, zeigte sich jedoch eine Verschlechterung der Eliminationsleistung im Membranbioreaktor. Dass dieser Effekt höchstwahrscheinlich auf die kürzere hydrau-

lische Verweilzeit in der Membrananlage zurückzuführen ist, konnte in Versuchen mit einem erweiterten Biomembranreaktor mit gleichem Schlammalter nachgewiesen werden. Mit höheren hydraulischen Verweilzeiten zeigte sich sogar ein Vorteil des Biomembranreaktors gegenüber einer konventionell betriebenen Anlage. Anzumerken bleibt jedoch, dass nach aktuellen Auslegungsansätzen ein solcher Membranbioreaktor hinsichtlich des Volumens leicht überdimensioniert wäre.

Für gut eliminierbare Substanzen wie die phenolischen Verbindungen und die Phthalate konnte kein bedeutender Unterschied zwischen Membranbioreaktor und konventioneller Anlage nachgewiesen werden.

5.7 Modellierung des Klärprozesses hinsichtlich der organischen Spurenstoffe

5.7.1 Vorbemerkungen

Wie bereits in den Vorbemerkungen zur Bilanzierung in Kapitel 4.1.0, kann die Elimination der verschiedenen Spurenstoffe in der kommunalen Kläranlage grundsätzlich auf biologischen Abbau in den Belebungsbecken und Sorption an den Belebtschlamm zurückgeführt werden. Beide Prozesse wurden auch im EU-Forschungsvorhaben Poseidon näher beschrieben, wobei auch eine mögliche Reaktionskinetik für den biologischen Abbau von Pharmaka beschrieben wurde [POS04].

Um die Eliminationsprozesse innerhalb der Kläranlage besser verstehen und bewerten zu können und mögliche Vorhersagen zur Elimination von Spurenstoffen für verschiedene Anlagekonfigurationen zu treffen, kann die Abbildung dieser Prozesse in einem Simulationsmodell hilfreich sein.

Bisher existiert mit dem Programm SIMBA[®] ein Simulationstool, mit dem sowohl das dynamische Verhalten der biologisch chemischen Prozesse einer Belebungsanlage bezüglich der Stickstoff- und Kohlenstoffelimination, als auch eine beliebige Anlagenkonfiguration und Betriebsweise in einem passenden Modell exakt nachgebildet werden kann.

Auf Grundlage dieses Programms wurden erste Schritte unternommen, auch die Elimination von Spurenstoffen in einer computergestützten Simulation abzubilden. Datengrundlage waren dabei die Ergebnisse aus den Versuchen auf der HTK Neuss und des EU-Projekts Poseidon. Im Folgenden werden somit ausgewählte Ergebnisse einer Studienarbeit wiedergegeben, die im Rahmen des Forschungsvorhabens an der Universität Dortmund und bei der DPU erarbeitet wurde (siehe [LOS05]).

5.7.2 Grundlagen des Simulationsprogramms

Zur Simulation des Abbaus ausgewählter organischer Spurenstoffe wurde das Programm SIMBA[®]4.2 eingesetzt, das von Ifak System GmbH entwickelt wurde. Zur Beschreibung der einzelnen Abbauvorgänge in der Kläranlage beinhaltet SIMBA[®]4.2 verschiedene Kinetikansätze. Zur dynamischen Auslegung und Dimensionierung von Kläranlagen wird hauptsächlich das „Activated Sludge Model No.1“ (ASM1) eingesetzt. Dieses Modell enthält 13 verschiedene Stoffgruppen zur Charakterisierung des Abwassers und des Belebtschlammes sowie acht Umwandlungsprozesse zur Beschreibung der wesentlichen physikalischen, biologischen, biochemischen und chemischen Prozesse. [KNE04]

ASM1 basiert auf den Konzentrationen und Verteilungen des CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und des Stickstoffes. Es beschreibt die Prozesse der biologischen

CSB- und Stickstoffelimination, die unter aerober und anoxischer Umgebung stattfinden können [SYS94]. Das Modell beinhaltet neben den Abbauprozessen keine Transportprozesse innerhalb der Becken. Es wird angenommen, dass eine vollständige Durchmischung innerhalb der Becken vorliegt.

Die im Modell dargestellten Prozesse sind:

1. Aerobes Wachstum heterotropher Biomasse,
2. Anoxisches Wachstum heterotropher Biomasse,
3. Aerobes Wachstum autotropher Biomasse,
4. Ammonifikation,
5. Abbau heterotropher Biomasse,
6. Abbau autotropher Biomasse,
7. Hydrolyse partikulärer Substanzen und
8. Hydrolyse der Stickstoffverbindungen.

Zur Abbildung der Elimination von organischen Spurenstoffen muss die Anzahl an bisher vorhandenen Prozessen erweitert werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die bisherigen Prozesse durch den Abbau der organischen Spurenstoffe nicht beeinflusst werden.

5.7.3 Erstellung des Modells für die HTK in Neuss

Bevor der Einbau einer neuen Prozesskinetik erfolgen kann, muss das Modell bezüglich der Elimination der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen kalibriert werden, um nachzuweisen, dass sich die Belebungsanlage grundsätzlich in SIMBA[®] abbilden lässt. Dazu wurden die Fraktionierungen der CSB- und Stickstoffzuläufe angepasst. Basis für die Fraktionierung war die im Merkblatt des LUA NRW (Landesumweltamt NRW) angegebene Aufteilung der CSB- und Stickstoffanteile [LUA97]. Mittels geringer Anpassungen konnte ein Modellabgleich erreicht werden.

In Abbildung 5-30 ist das simulierte Ergebnis für die Stickstofffraktionen gegen die gemessenen Werte aufgetragen. Es zeigt sich, dass die gemessenen Konzentrationen für NO₃-N und NH₄-N im Ablauf durch die Simulation abgebildet werden konnten.

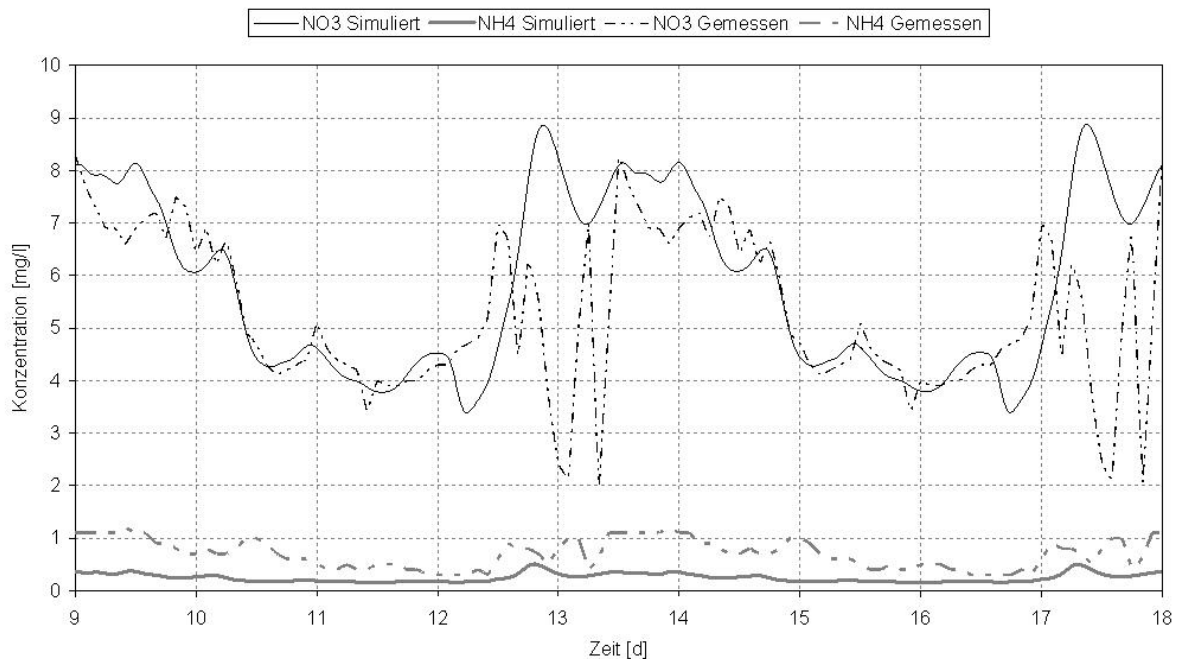


Abbildung 5-30: Vergleich der gemessenen und simulierten Stickstoffkonzentrationen im Ablauf der HTK über einen Zeitraum von 2 x 4,5 d

In Abbildung 5-30 erfolgte eine Auftragung der gemessenen und simulierten Ablaufkonzentrationen für einen Zeitraum von 9 Tagen. Basis für diesen Modellabgleich sind die Messwerte von 4,5 Tagen (2h-Mischproben), die zweimal hintereinander simuliert wurden. Es ist zu erkennen, dass die Spitzen im Abfluss der Anlage durch die Simulation größtenteils nachgefahren werden. Lediglich die Schwankungen am Tag 13/17,5 können nicht exakt nachgebildet werden.

Anspruch an das aufgestellte Modell sollen hier nicht Aussagen zur Elimination im Bereich der Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen sein, sondern die Einbindung des Abbaus neuer Stoffe. Um eine Betrachtung dieser Stoffe zu ermöglichen, ist die Qualität des Modellabgleichs als ausreichend anzusehen.

Zur Abbildung der Elimination der Spurenstoffe wurde im hier beschriebenen ersten Schritt nur der biologische Abbau über Bakterien und Mikroorganismen im Belebungsbecken abgebildet, da er für viele Stoffe eine entscheidende Rolle spielt. Eine Abbildung der Sorptionsprozesse erfolgte zunächst nicht.

5.7.4 Auswahl der verwendeten organischen Spurenstoffe

Pharmaka weisen alle eine vernachlässigbare Sorption an dem Klärschlamm auf. Eine Auftragung des Sorptionsanteils gegenüber der Gesamtelimination für den Fall eines Schlammalters von 25 Tagen in Abbildung 5-31 zeigt, dass lediglich für die Stoffe Propanolol, Trimethoprim, Carbamazepin und Diclofenac geringe Sorptionsanteile auftreten, für alle andere Stoffe jedoch keine Sorption am Klärschlamm ermittelt

wurde. Daher ist zur Beschreibung des rein biologischen Abbaus in der Simulation die Auswahl der pharmazeutischen Stoffe sinnvoll. Sie haben zusätzlich den Vorteil, dass sie bei den auftretenden Konzentrationen im Abwasser vollständig gelöst vorliegen.

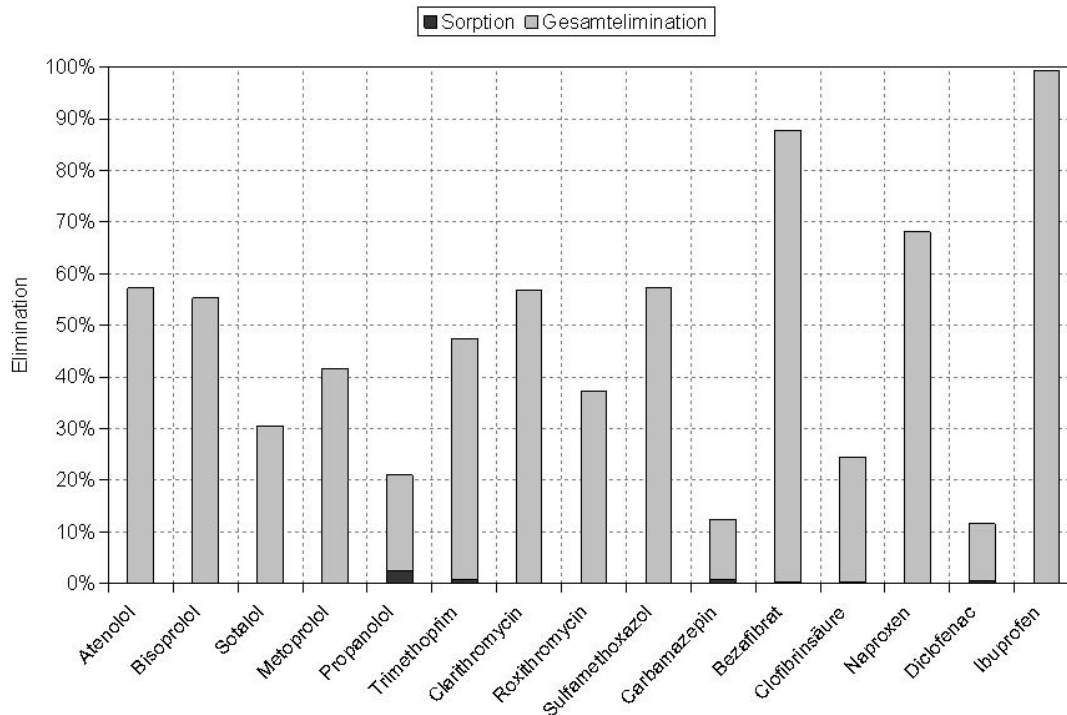


Abbildung 5-31: Anteil der Sorption der pharmazeutischen Spurenstoffe am Klärschlamm an der Gesamtelimination

5.7.5 Aufstellung der Kinetik

Zur Festlegung der Kinetik des biologischen Abbaus für die pharmazeutischen Spurenstoffe wurden von der Forschungsgruppe Poseidon Batchversuche mit Zugabe unterschiedlicher Stoffe durchgeführt. Sie fanden in 8 Liter fassenden Laborflaschen statt, die durch Rührwerke durchmischt wurden. Die vorgelegten Schlammkonzentrationen lagen zwischen 0,3 und 10 kg/m³, während die zudosierten Mikroverunreinigungen Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 g/l aufwiesen. Über den gesamten Versuchszeitraum von bis zu 48 Stunden wurden die Reaktoren kontinuierlich mit Sauerstoff begast [POS04].

Aus den Ergebnissen der Batchversuche konnten zwei grundsätzliche Erkenntnisse abgeleitet werden. Zum einen konnte gezeigt werden, dass die in den Untersuchungen beobachteten biologischen Abbauraten keine Korrelationen auf die spezifischen Molekularstrukturen der verschiedenen Spurenstoffe erkennen lassen. Zum anderen konnte über eine lineare Regressionsrechnung dargelegt werden, dass die biologi-

sche Elimination dem Gesetz (pseudo-) erster Ordnung unterliegt, wofür mit Gleichung Gl. 5-1 eine allgemeine Form angegeben ist. [POS04]

$$\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_i \quad \text{Gl. 5-1}$$

Ein weiterer Einfluss auf den Abbau der Spurenstoffe zeigte sich im Schlammalter. Mit Erhöhung des Schlammalters ergab sich ein besserer Abbau. Dieser Effekt ist in Abbildung 8.2 dargestellt und wurde auch in den Untersuchungen auf der HTK Neuss nachgewiesen (siehe Kapitel 5.3 und 5.4). Bei einem sehr geringen Schlammalter von fast null Tagen ist kein biologischer Abbau zu messen. Bei einem „minimalen Schlammalter“ beginnt eine signifikante Elimination, die je nach Stoff mit steigendem Schlammalter ihr spezifisches Maximum erreicht. Daraus folgt, dass das Schlammalter eine wichtige Einflussgröße auf den biologischen Abbau darstellt.

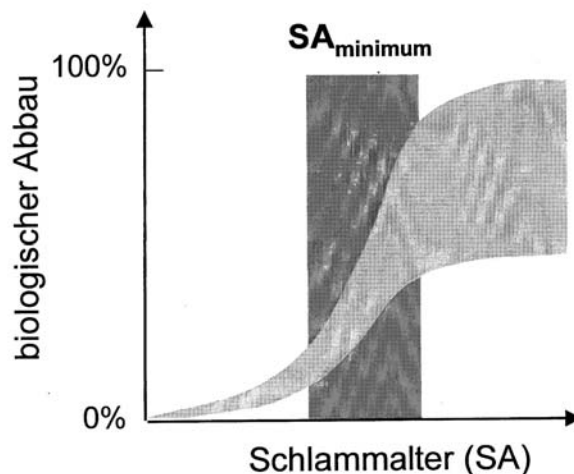


Abbildung 5-32: Auswirkungen des Schlammalters auf den biologischen Abbau [POS04]

Ein höheres Schlammalter bedingt für eine Belebungsanlage, dass bei gleichem Reaktorvolumen weniger Überschussschlamm entnommen wird, also eine höhere Schlammmenge im dem System vorliegt. Durch die höhere Schlammmenge und ggf. eine weiter entwickelte Bakterienkultur kann sich der Abbau der Spurenstoffe verbessern. Die Trockensubstanzkonzentration im Belebungsbecken (TS_{BB}) ist eine anlagenspezifische Größe und nicht von dem untersuchten Stoff abhängig. Aus diesem Grund wurde im EU-Projekt Poseidon die allgemeine Reaktionskonstante k durch „ $k_{i, \text{biol}} \cdot TS_{BB}$ “ ersetzt. Durch Einsetzen in Gl. 5-1 folgt Gl. 5-2.

$$\frac{dc_i}{dt} = k_{i, \text{biol}} \cdot TS \cdot c_i \quad \text{Gl. 5-2}$$

k_{biol} ergibt sich nach Lösen der Differenzialgleichung aus Gl. 5-3.

$$C_{i, \text{ab}} = C_{i, \text{zu}} \cdot e^{(k_{i, \text{biol}} \cdot \text{TS} \cdot t)} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Dabei erklären sich die Variablen wie folgt:

$C_{i, \text{ab}}$ = Konzentration des Spurenstoffs im Ablauf [$\mu\text{g/l}$]

$C_{i, \text{zu}}$ = Konzentration des Spurenstoffs im Zulauf [$\mu\text{g/l}$]

TS = Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken [g/l]

t = Aufenthaltszeit im Belebungsbecken [d]

Mit der Reaktionskonstante $k_{i, \text{biol}}$ wird eine stoffspezifische Konstante eingeführt, die den Abbau jedes einzelnen Stoffes beschreibt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass neben der hydraulischen Aufenthaltszeit und der Trockensubstanzkonzentration noch weitere anlagenspezifische Parameter die Leistungsfähigkeit der Belebungsanlage beeinflussen. So können sich bei unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen auch unterschiedliche Biozönosen in verschiedenen Kläranlagen ausbilden. Aus diesem Grund wurden zur Abbildung der Abbauprozesse im Simulationsprogramm die $k_{i, \text{biol}}$ für die Versuchsanlage neu bestimmt.

5.7.6 Entwicklung für und Einbau der Kinetik in das Simulationsprogramm

Die in Kapitel 5.2 bis 5.4 dargestellten Messreihen in der HTK in Neuss wurden als Grundlage der Berechnung gewählt. Als erstes erfolgt eine Mittelung der Messergebnisse der einzelnen Schlammalter. Diese gemittelten Zu- und Abläufe wurden in Gl. 5-3 eingesetzt.

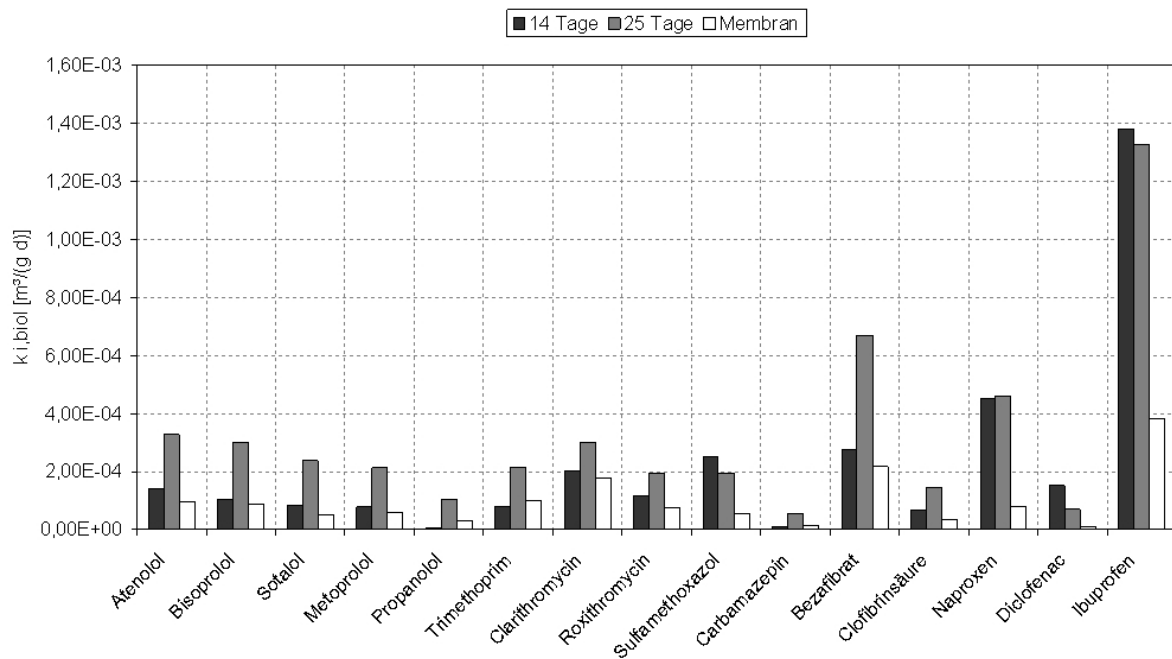


Abbildung 5-33: Bestimmte $k_{i,biol}$ für die einzelnen Schlammalter

Die sich daraus ergebenden $k_{i,biol}$ sind in Abbildung 5-33 gegeneinander aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich für die einzelnen Reaktortypen mit unterschiedlichen Schlammaltern und Feststoffkonzentrationen zum Großteil ähnliche $k_{i,biol}$ ausbilden. Für die weiteren Simulationen wurde somit eine Mittlung der Reaktionskonstanten durchgeführt, die den Abbau in typischen Kläranlagen mit Schlammaltern zwischen 14 und 25 Tagen wiedergeben.

Die gemittelten Werte sind in Tabelle 5-6 und Abbildung 5-34 zusammengefasst und den gemessenen Werten der Forschungsgruppe Poseidon gegenübergestellt.

Tabelle 5-6: Durch Berechnung bestimmte $k_{i,biol}$ gegenüber den gemessenen der Forschungsgruppe Poseidon

	$k_{i,biol}$ gemessen	$k_{i,biol}$ Poseidon
	m³/gTS d	
Atenolol	1,88E-04	-
Bisoprolol	1,65E-04	-
Sotalol	1,24E-04	-
Metoprolol	1,17E-04	-
Propranolol	4,74E-05	-
Trimethoprim	1,32E-04	-
Clarithromycin	2,27E-04	-
Roxithromycin	1,28E-04	<7E-04

	$k_{i,biol}$ gemessen	$k_{i,biol}$ Poseidon
	$m^3/gTS\ d$	
Sulfamethoxazol	1,68E-04	1,0E-04 – 1,0E-02
Carbamazepin	2,59E-05	< 1,0E-04
Bezafibrat	3,88E-04	4E-03 – 1,0E-02
Clofibrinsäure	8,17E-05	-
Naproxen	3,31E-04	-
Diclofenac	7,68E-05	2,5E-03 ± 2,0E-04
Ibuprofen	1,03E-03	-

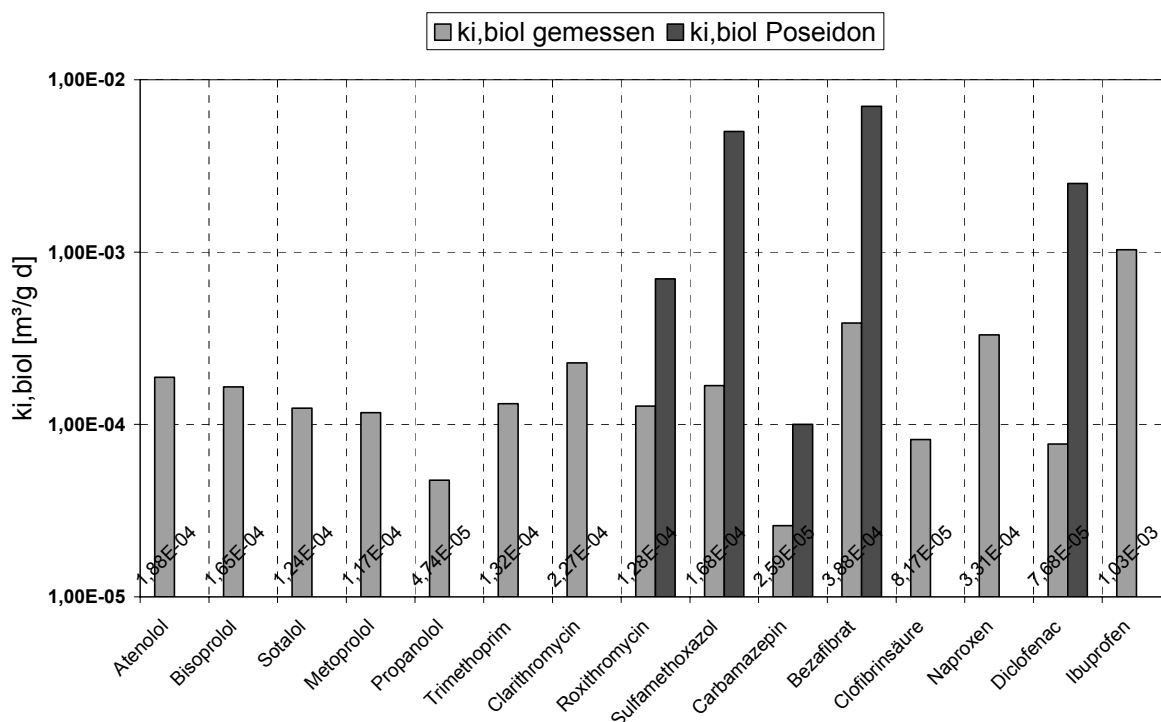


Abbildung 5-34: Vergleich der neu berechneten $k_{i,biol}$ mit denen der Forschungsgruppe Poseidon

Beim Vergleich der berechneten $k_{i,biol}$ mit denen der Gruppe Poseidon fällt auf, dass sich zwar eine ähnliche Tendenz der einzelnen $k_{i,biol}$ zueinander zeigt, jedoch für die Kläranlage in Neuss die berechneten Werte kleiner sind als die angegebenen Grenzwerte von Poseidon. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den Versuchen von Poseidon nur ein belüfteter Batchreaktor untersucht wurde. Auf der HTK Neuss werden jedoch neben den belüfteten Nitrifikationsbecken auch eine unbelüftete anoxyische Denitrifikation betrieben. Eine getrennte Betrachtung von Nitrifikation und Denitrifikation im Bereich des biologischen Abbaus organischer Spurenstoffe wurde je-

doch nicht untersucht. Die ermittelten $k_{i,\text{biol}}$ für die HTK beziehen sich somit auf das gesamte Belebungsvolumen.

Im Simulationsprogramm sind die Abbaukinetiken der einzelnen Stoffgruppen in einer Matrix, dem so genannten FOX-Modell, für die einzelnen Reaktorblöcke hinterlegt. In diese Matrix wurde die Kinetik zum biologischen Abbau der pharmazeutischen Stoffe zusätzlich eingebettet. Zusätzlich werden die ermittelten $k_{i,\text{biol}}$ für die verschiedenen Spurenstoffe angegeben.

Als Trockensubstanzkonzentration wird die Summe der partikulären Bestandteile im Belebungsbecken angesehen, die im Simulationsmodell aufgeteilt und in verschiedene Fraktionen abgebildet wird. Die für den biologischen Abbau verantwortliche Schlammmasse setzt sich jedoch in der Realität nur aus der lebenden Biomasse zusammen, inerte Anteile am TS-Gehalt sind nicht an der biologischen Elimination beteiligt. Da die Berechnung der $k_{i,\text{biol}}$ jedoch ebenfalls auf die gesamte Trockensubstanz bezogen war, wird dieser Fehler reduziert. Eine exaktere Berechnung des $k_{i,\text{biol}}$ würde sich bei Bezug auf die organische Trockenmasse ergeben, die sich beispielsweise über den Glühverlust einer Klärschlammprobe ermitteln ließe.

5.7.7 Simulationsergebnisse

Zur Überprüfung des aufgestellten Modells werden drei verschiedene Simulationenläufe durchgeführt. Die Bestimmung der Zulaufwerte erfolgt anhand der Versuchreihe A, B und C aus den Kapiteln 5.2 bis 5.4..

Die erste Simulation erfolgte für ein Schlammalter von 25 d. Die Zulaufwerte wurden durch Mittelung der Messwerte aus den Versuchsreihen B und C bestimmt.

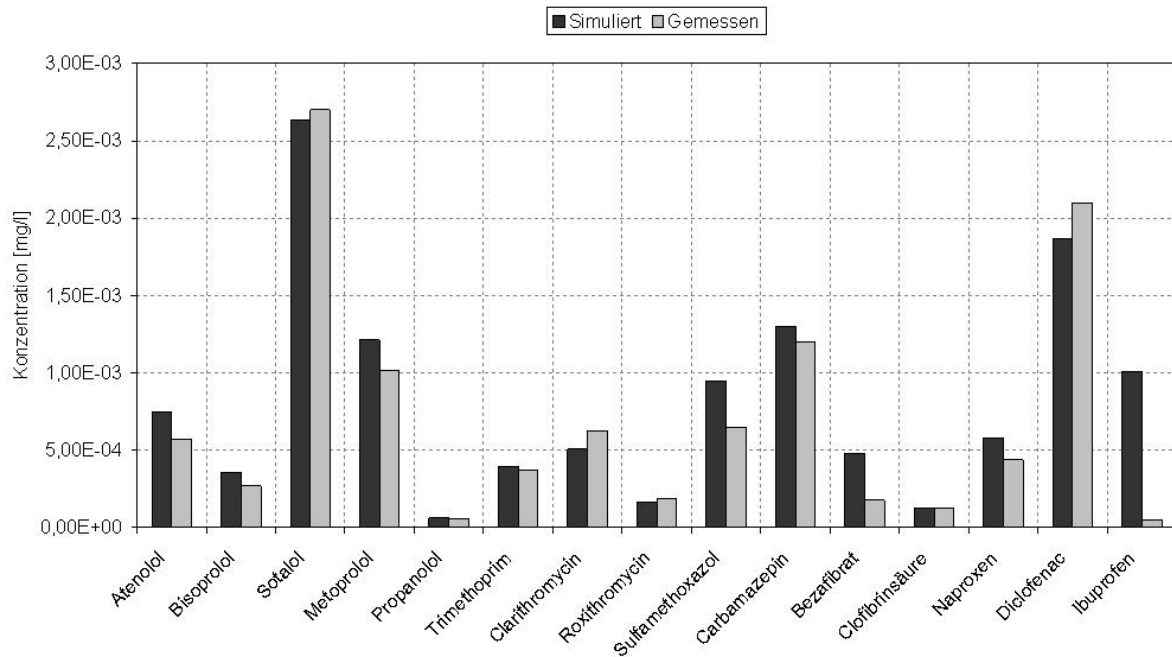


Abbildung 5-35: Ergebnisse der Simulation bei einem Schlammalter von 25 Tagen

In Abbildung 5-35 sind die simulierten Ablaufkonzentrationen gegen die gemessenen Werte aufgetragen. Bis auf Ibuprofen zeigt sich eine gute Näherung. Da Ibuprofen zu den Stoffen gehört, die zu über 90% abgebaut werden, ist zu vermuten, dass die Genauigkeit des Simulationsmodells bei sehr hohen Eliminationen nicht ausreicht.

Um die in Kapitel 5.7.5 beschriebene Abhängigkeit der Abbaurate vom Schlammalter in der Simulation zu zeigen, wurde das Schlammalter im Simulationsmodell durch vermehrten Schlammabzug auf 14 Tage gesenkt. Dabei werden der Anlagenaufbau und der Zulauf von der vorherigen Simulation beibehalten.

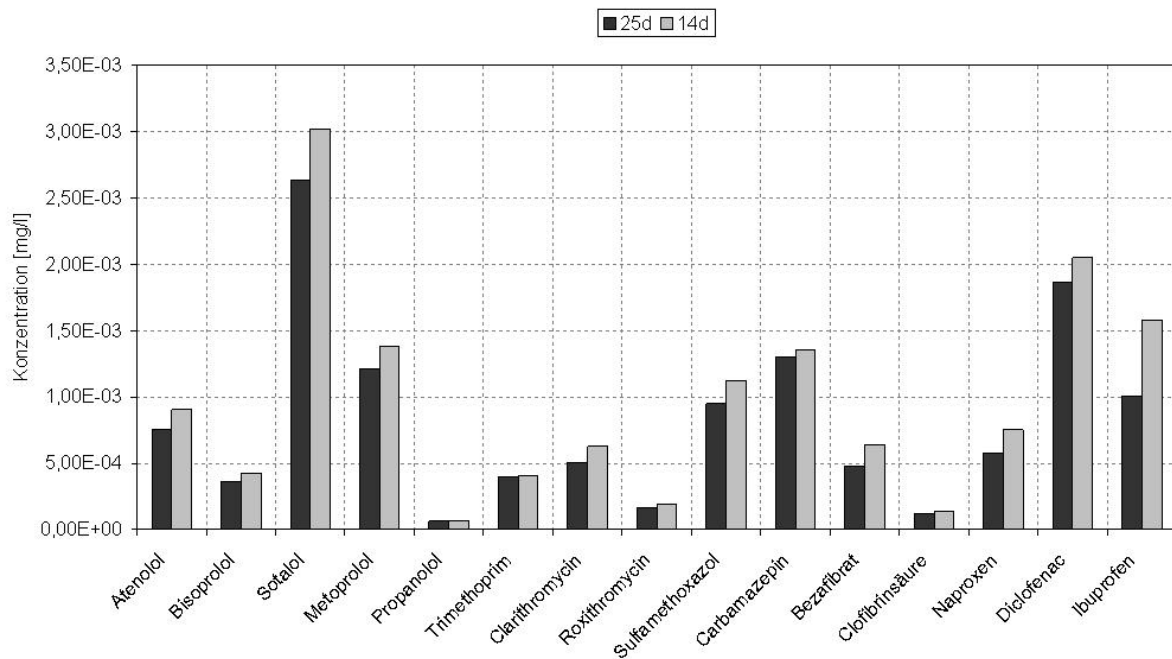


Abbildung 5-36: Auftragung der Simulation einer Anlage mit gleich bleibenden Zu-
lauf bei einem Schlammalter von 14 und 25 Tagen

Die Auftragung der simulierten Werte in Abbildung 5-36 zeigt das erwartete Verhalten, der Abbau der pharmazeutischen Stoffe bei einem Schlammalter von 14 d ist für alle Stoffe schlechter als bei einem Schlammalter von 25 d.

Für eine Simulation der realen Messergebnisse bei einem Schlammalter von 14 Tagen wurde das Modell wie in Kapitel 5.2 beschrieben der Anlage angepasst. Bei der Bestimmung der Zu- und Ablaufwerte der pharmazeutischen Stoffe in der Simulation werden die Mittelwerte der drei Messungen mit einem Schlammalter von 14 Tagen verwendet.

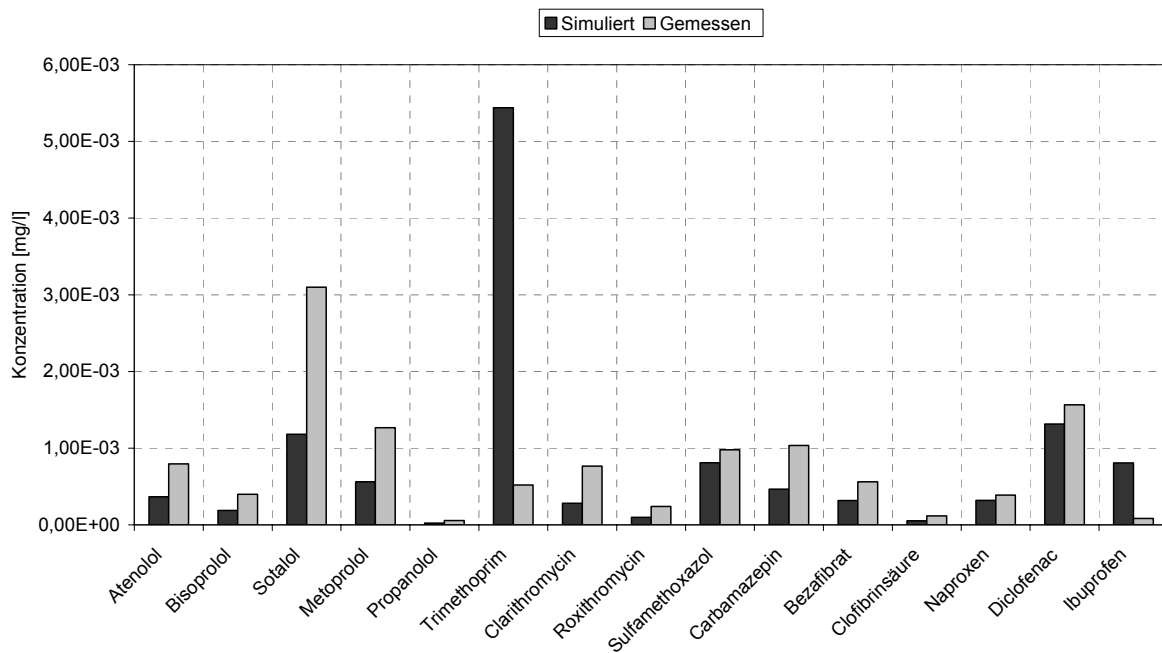


Abbildung 5-37: Vergleich der bei einem Schlammalter von 14 Tagen berechneten Simulationswerte mit dem gemessenen Mittelwert

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 5-37 dargestellt. Während sich für Ibuprofen die Simulationswerte den gemessenen Werten angenähert haben, ist für Trimethoprim und Sotalol eine starke Abweichung zu erkennen.

Die Abweichungen verdeutlichen, dass neben der bisher angenommenen Kinetik weitere Einflüsse auf die Elimination der Spurenstoffe existieren. Einen entscheidenden Einfluss kann die Abwassertemperatur besitzen, die die Abbaugeschwindigkeit beeinflusst, was bisher in der Kinetik nicht berücksichtigt wurde. Der Vergleich der Ergebnisse für die Pharmaka in den Versuchsreihen B und C (siehe Kapitel 5.3 und 5.4) macht dieses ebenfalls deutlich.

5.7.8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die bisherigen Simulationsergebnisse eine gewisse Annäherung an die Messwerte zeigen. Allerdings handelt es sich bisher um ein Nachrechnen gemessener Werte, exakte Vorhersagen im Sinne eines Bemessungsansatzes scheinen derzeit noch nicht möglich.

Dies wäre erst nach einer exakten Beschreibung der Abbaukinetik der einzelnen Stoffe möglich. So wurde nicht berücksichtigt wie sich der Abbau auf die verschiedenen Prozesse in der Belebung verteilt (Denitrifikation/Nitrifikation). Auch eine Verteilung der Abbauprozesse auf verschiedene Klassen von Mikroorganismen (autotroph/heterotroph) könnte das Modell für die Kinetik weiter verbessern.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es äußere Einflüsse auf den biologischen Abbau der einzelnen Stoffe gibt, die noch nicht berücksichtigt wurden. Ein Beispiel ist die Temperatur, die beispielsweise auf die Nitrifikation entscheidenden Einfluss besitzt. Der Einfluss auf den Abbau organischer Spurenstoffe ist ebenfalls zu untersuchen.

Neben den noch mit einzubeziehenden Faktoren auf den biologischen Abbau müssen die anderen organischen Spurenstoffe näher betrachtet werden. Bei ihnen findet neben dem biologischen Abbau durch die Biomasse eine Elimination durch Sorption an dem Klärschlamm statt. Eine Abbildung der Sorption im Simulationsmodell wäre somit notwendig.

6 Relevanzbetrachtung der Ablaufkonzentrationen

6.1 Überlegungen zur Elimination der Spurenstoffe im Vorfluter

Im folgenden Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, in welchem Maße die Konzentrationen in Diskussion stehenden Stoffe in Oberflächengewässern theoretisch weiter eliminiert werden können, um die Relevanz der Ablaufkonzentrationen unter Berücksichtigung der Bilanzierungsergebnisse richtig einschätzen zu können.

Grundsätzlich sind in Gewässern die gleichen chemisch-biologischen Reaktionen für einen evtl. Spurenstoffabbau verantwortlich, wie in einer kommunalen Kläranlage. Zusätzlich sollen in diesem Abschnitt photolytische Einflüsse diskutiert werden, die auf Grund der starken Trübung der Abwasser-Belebtschlamm suspension in der Belebungsstufe als nicht relevant anzusehen sind.

Sämtliche Eliminationsvorgänge sind demnach auf vier Grundmechanismen zurückzuführen:

- Biologischer Abbau
- Sorptions und Sedimentationsprozesse
- Stripping bzw. Entgasung
- Photolyse

6.1.1 Biologischer Abbau

Ergebnisse des Forschungsvorhabens [POS04] belegen über eine lineare Regressionsrechnung, dass die biologische Elimination dem reaktionstechnischen Gesetz (pseudo) erster Ordnung unterliegt (s. Gl. 6-1).

$$c_i = c_0 \cdot e^{(-k_i \cdot TS \cdot t)} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Dass anhand der oben genannten Gleichung der biologische Abbau der Spurenstoffe korrekt abgebildet werden kann, zeigen auch die Ausführungen im Kapitel 5.7 zur Modellierung des Klärprozesses mittels dynamischer Simulation.

Die sich einstellende Konzentration c_i ist neben der Zeit abhängig von der jeweiligen Anfangskonzentration c_0 , einer reaktionssystemspezifischen Abbaukinetikkonstanten k_i und der Konzentration des Reaktionspartners TS , also der Trockensubstanz.

Im Kapitel 5.7 wurden für die verschiedenen Pharmaka anhand der Untersuchungen auf der HTK Neuss Konstanten für den biologischen Abbau ermittelt. In Tabelle 6-1

sind diese Kinetikkonstanten für drei unterschiedlich schnell reagierende Pharmaka aufgeführt.

Tabelle 6-1: Ausgewählte Abbaukinetikkonstanten

Pharmaka	k_r [$\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{d}$]
Carbamazepin	0,0259
Roxithromycin	0,128
Bezafibrat	0,388

Abb. 6-1 diskutiert den biologischen Abbau der betrachteten Pharmaka in einem Gewässer über der Zeit. Hier wird die Annahme getroffen, dass die Feststoffkonzentration im Gewässer $TS = 0,03 \text{ kg/m}^3$ beträgt, was nach [ISA00] in etwa den abfiltrierbaren Stoffen in einem mittelmäßig belasteten Gewässer entspricht. Zur Abschätzung der Spurenstoffstartkonzentration in Gewässern wird die Kläranlagenablaufkonzentration anhand eines typischen Verdünnungsfaktors von ca. 10 errechnet, sodass bei sämtlichen folgenden Überlegungen von einer Anfangskonzentration $c_0 = 0,02 \text{ } \mu\text{g/l}$ ausgegangen wird. Darüber hinaus wird vorausgesetzt, dass der Feststoff im Gewässer identische reaktionskinetische Eigenschaften besitzt, wie der Belebtschlamm in der Kläranlage, sodass die Berechnungen mit den selben Abbaukinetikkonstanten durchgeführt werden können.

Wie in Abb. 6-1 dargestellt, kann davon ausgegangen werden, dass selbst ein in der Kläranlage gut abbaubarer Stoff wie Bezafibrat im Gewässer innerhalb von 10 Tagen lediglich zu knapp 10 % biologisch abgebaut wird. Ein durchschnittlich schnell reagierender Stoff wie Roxithromycin erfährt in 10 Tagen nur einen Abbau von ca. 3 %. Ein langsam reagierender Stoff wie Carbamazepin wird auch innerhalb mehrerer Monate nur sehr gering durch biologischen Abbau aus dem Gewässer eliminiert. Ähnliches gilt auch für die anderen gering eliminierten Stoffe wie die chlorierten Organophosphate, weitere Pharmaka und einige Röntgenkontrastmittel..

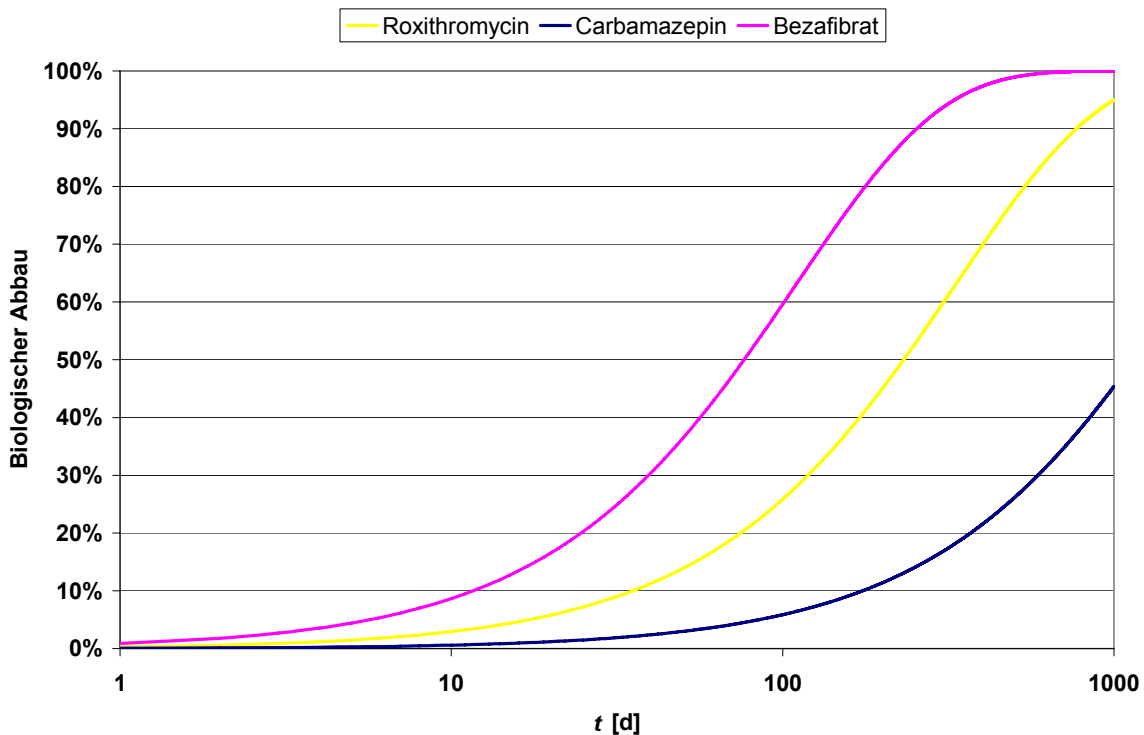


Abb. 6-1: Berechneter biologischer Abbau ausgewählter Spurenstoffe in Gewässern

Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen, die zum Teil von optimierten Bedingungen im Gewässer ausgehen, wie zum Beispiel die hohe biologische Aktivität der enthaltenen Feststoffe, kann festgehalten werden, dass für einen großen Teil der untersuchten Spurenstoffe der biologische Abbau in den Gewässern nicht von Bedeutung ist. Dazu ist durch die Vielzahl an Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen ein kontinuierlicher Eintrag in das Gewässer zu erwarten, der die Möglichkeiten des vorhandenen biologischen Abbaus übersteigt, und somit zu einer Aufkonzentrierung insbesondere in den flussabwärts gelegenen Wasserkörpern führen kann.

6.1.2 Stripping

In Kapitel 4.1.0.4 wurde diskutiert, in welchem Maße Strippeffekte einen signifikanten Einfluss auf die Spurenstoffelimination in der Belebungsstufe einer Kläranlage ausüben. Es zeigte sich dass bei einem üblichem Lufteintrag von $5-10 \text{ m}^3_{\text{Luft}} / \text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ die Elimination durch Strippen weniger als 5 % der Gesamtfracht eliminiert wird. Für die meisten der untersuchten Stoffe liegt der Strippteil sogar unterhalb von 0,5 %.

Im Vergleich zum Belebungsbecken ist für das Gewässer von einem deutlich geringeren Lufteintrag auszugehen, wenn man bauliche Besonderheiten wie Absturzbauwerke außer Acht lässt. Somit sind signifikante Strippeffekte in Bezug auf die untersuchten Spurenstoffe in Gewässern auszuschließen.

6.1.3 Photolyse

Trübstoffe verändern die Lichtverhältnisse im Gewässer und haben damit einen Einfluss auf die Photolyse. Untersuchungen haben gezeigt, dass die produktive Zone annähernd mit der Sichttiefe identisch ist [ISA00]. Die Sichttiefe in klaren Gewässern beträgt > 1 m, in stark getrübbten Gewässern ist die Sichttiefe nahezu Null [ISA00]. Bedeutende auch industriell geprägte Vorfluter in Nordrhein-Westfalen wie der Rhein oder die Ruhr weisen ebenfalls keine bedeutenden Sichttiefen auf, so dass die Photolyse auch nur eine untergeordnete Rolle im Hinblick auf den Spurenstoffabbau spielen dürfte.

6.1.4 Sorption und Sedimentation

Wie die Ergebnisse der Massenbilanzierung zeigten, ist die Neigung der untersuchten Spurenstoffe zur Sorption an Schwebstoffen bzw. zur Anlagerung im Sediment sehr stoffspezifisch. Durch die Sedimentationsprozesse in Vor- und Nachklärung der Kläranlage wurde bereits der größte Teil der am feststoffgebundenen Stofffrachten in der Kläranlage zurückgehalten. So liegt die Feststoffkonzentration im Ablauf eines konventionellen Nachklärbeckens zwischen 5 und 15 mg/l während die Zulaufkonzentrationen leicht bis zu 30-fach höher liegen können.

Zusätzlich ist die in den Gewässern eintretende Sorption oder Sedimentation nicht als Elimination der Spurenstoffe anzusehen, da alle im oder am Boden lebenden Organismen weiterhin durch die Schadstoffen belastet werden können.

Sorptionsprozesse im Gewässer leisten somit keinen entscheidenden Beitrag zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch Kläranlagen für die hier untersuchten organischen Spurenstoffe.

6.1.5 Fazit

Im vorangegangenen Abschnitt ist an Hand von Plausibilitätsüberlegungen und groben Überschlagsrechnungen gezeigt worden, dass keine der vier genannten, in Gewässern möglichen, chemisch-biologischen Reaktionen einen signifikanten Reduzierung der Gewässerbelastungen bewirkt, die durch Kläranlageneinleitungen auftreten.

6.2 Risikobewertung der Ablaufkonzentrationen

Im Folgenden erfolgt eine erste Risikobewertung der vorliegenden Ergebnisse zum Auftreten von organischen Spurenstoffen im Ablauf der untersuchten kommunalen Kläranlagen. Eine ausführliche Risikobewertung auch unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit neuer Verfahrenstechniken sowie aktueller ökotoxikologischer Erkenntnisse erfolgt im Rahmen des MUNLV Forschungsvorhabens „Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen“.

len Kläranlagen (Teil IIb und III)“. Der Abschlussbericht zu diesem Vorhaben erscheint mit dem 30.05.06.

Im Rahmen einer Literaturstudie wurden verfügbare Daten für eine mögliche Bewertung der untersuchten Substanzen zusammengestellt (siehe Steckbriefe im Anhang). Dabei wurden die existierenden Zielvorgaben bzw. Qualitätsziele der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Gewässerqualitätsverordnung NRW und des Entwurfs der Tochtrichtlinie zur EU- WRRL berücksichtigt. Zusätzlich wurden auch ökotoxikologische Daten, sowie daraus abgeleitete PNEC-Werte zur Bewertung verwendet, da für viele der betrachteten Stoffe noch keine konkreten Zielvorgaben bestehen. Alle ermittelten Daten stellen somit mögliche Zielwerte für das Gewässer dar. Konkrete Grenzwerte für den Ablauf von Kläranlagen existieren für die untersuchte Stoffpalette derzeit nicht.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden die Konzentrationen der Spurenstoffe im Ablauf verschiedener Kläranlagen ermittelt. Dabei handelte es sich sowohl um die großtechnischen Anlagen KW Düsseldorf-Süd, GWK Köln-Stammheim, KW Bottrop, als auch die halbertechnische Kläranlage des LUA NRW, deren Anlagenkonfiguration variiert wurde (verschiedene Schlammalter, Membranbioreaktor). Wie in Kapitel 6.1 erläutert wurde verläuft der weitergehende Abbau der Spurenstoffe im Vorfluter so langsam, dass er zu keiner signifikanten Verringerung der Konzentrationen führt. Die Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors erfolgte bei der nachfolgenden Relevanzbetrachtung nicht, da dieser sehr abhängig von der jeweiligen Belastungssituation ist. Desweiteren sind punktuelle Einleitungen von Konzentrationen oberhalb möglicher Zielwerte nicht wünschenswert, da eine sofortige Vermischung bzw. Verdünnung nicht in allen Vorflutern sichergestellt ist.

Um die Ablaufkonzentrationen zu vereinheitlichen und die unterschiedlichen Wirkkonzentrationen zu berücksichtigen, wurde das Verhältnis aus den ermittelten Konzentrationen und den möglichen Zielwerten für Gewässer gebildet. Als Ablaufkonzentrationen wurde der 90. Perzentilwert aller ermittelten Daten aus dem Forschungsvorhaben zu Grunde gelegt. Berücksichtigt wurden nur die Stoffe, für die bereits Zielwerte verfügbar und die oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachweisbar waren (siehe auch Anhang 3).

Die Abbildung 6-1 macht deutlich, dass sich trotz einiger Schwankungen für einzelne Parameter ein tendenziell einheitliches Bild für alle betrachteten Kläranlagenabläufe ergibt. Für die Darstellung wurden die Ablaufkonzentrationen auf einen möglichen Zielwert für Gewässer normiert. Quotienten größer als eins kennzeichnen also eine Überschreitung dieses Zielwertes im Ablauf der jeweils betrachteten Anlage.

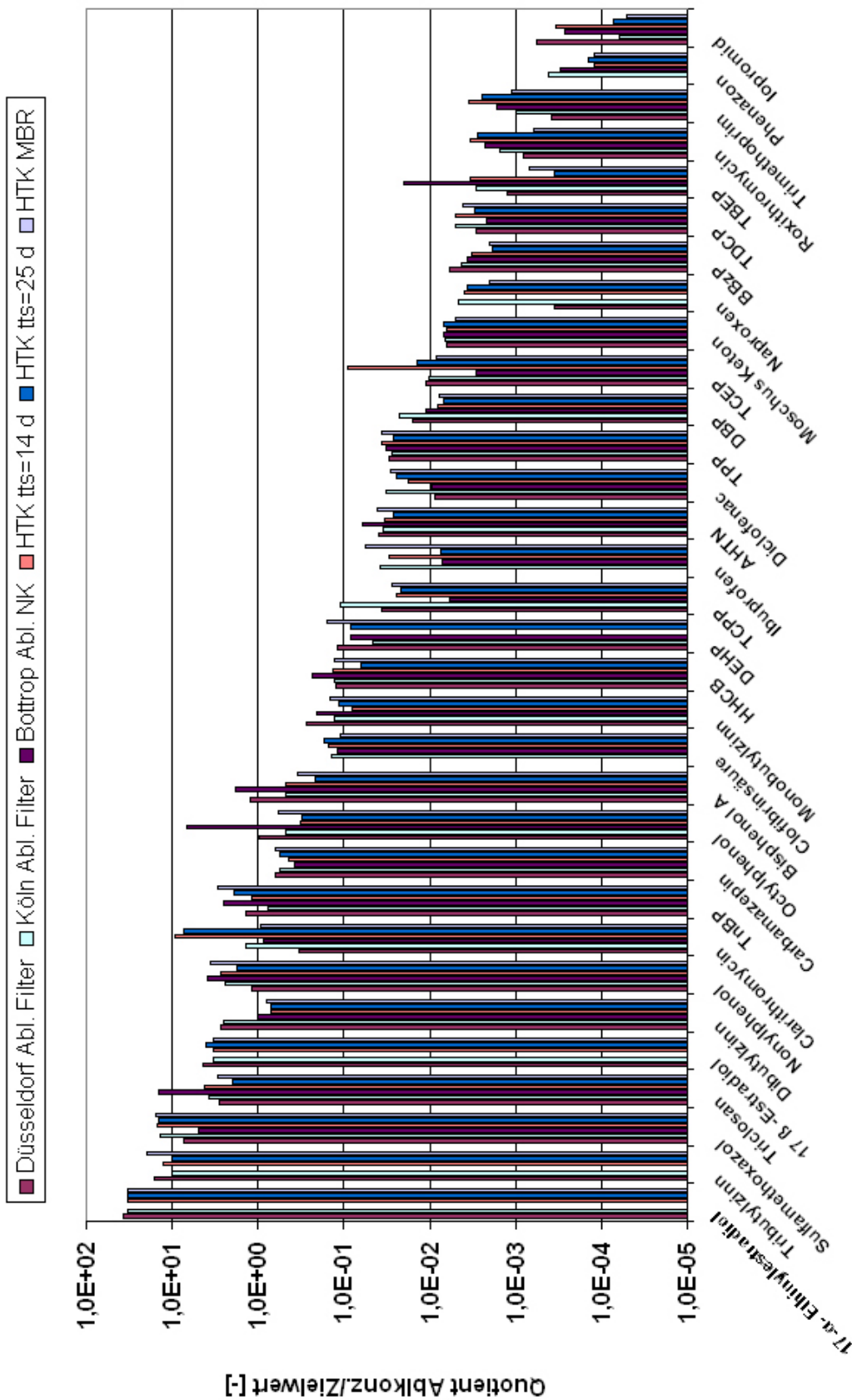


Abbildung 6-1: Übersicht Relevanzbewertung

Die höchste Relevanz ergibt sich demnach für 17α -Ethinylestradiol, welches allerdings lediglich im Ablauf des KW Düsseldorf-Süd mit 1,1 ng/l nachweisbar war. Einzelne Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lassen auch für die anderen Anlagen auf ähnliche Konzentrationen schließen. 17α -Ethinylestradiol besitzt jedoch eine extrem niedrige Wirkkonzentration (PNEC Wert 0,03 ng/l nach [WEN99]), so dass eine hohe Relevanz vorliegt.

Auch Tributylzinn konnte lediglich in Düsseldorf und der HTK mit Konzentrationen von bis zu 1,6 ng/l im Ablauf der Anlagen nachgewiesen werden, aber auch hier besteht nach LAWA eine sehr niedrige Zielvorgabe für Gewässer von 0,1 ng/l.

Clarithromycin ist das Arzneimittel mit dem höchsten Quotienten aus Ablaufkonzentration und Zielwert. Ein diskutierter PNEC Wert liegt derzeit bei 0,1 µg/l [BRA 04].

Am Ende der Reihe steht mit Iopromid ein Röntgenkontrastmittel, das zwar Ablaufkonzentrationen bis zu 5,8 µg/l im 90 Perzentil aufweist, jedoch auf Grund der bisher vorliegenden Toxizitätsdaten einen PNEC Wert von > 10.000 µg/l besitzt. [BLAC03].

Bei der Bewertung der Stoffe anhand der gebildeten Quotienten sind jedoch deutliche Einschränkungen vorzunehmen. So werden beispielsweise als Basis der PNEC-Werte die verfügbaren ökotoxikologischen Daten herangezogen. Aber bereits diese Daten sind extrem abhängig vom verwendeten Testorganismus. Diese Unsicherheiten sollen zwar mittels der Sicherheitsfaktoren berücksichtigt werden, trotzdem bleiben viele PNEC-Werte stark diskutiert. So wurde beispielsweise im EU-Risk-Assessment für Bisphenol A [EUC03b] ein PNEC-Wert für Gewässer von 1,6 µg/l festgehalten, welcher aber als Folge neuester ökotoxikologischer Daten möglicherweise auf 0,8 ng/l gesenkt werden müsste [SOE01], [OEH05]. Auf Grund dieser Überlegungen würde sich die Relevanz von Bisphenol A um den Faktor 2000 erhöhen.

Bei einer Risikobewertung ist weiterhin zu berücksichtigen, dass bei der Ermittlung ökotoxikologischer Daten in der Regel nur die Auswirkungen einzelner Wirkstoffe auf (ein oder mehrere) Testorganismen geprüft werden. So wird beispielsweise die Wirkung eines „Pharmaka-Cocktails“ weitgehend außer Betracht gelassen, von dem, trotz der geringen Konzentrationen der einzelnen Verbindungen, eine erhöhte Gesamtwirkung auf aquatische Lebewesen ausgehen kann.

Nicht zu vernachlässigen sind außerdem die Substanzen, die zwar infolge ihres PNEC-Wertes vorerst nicht relevant erscheinen, für die in den kommunalen Kläranlagen aber keine oder nur eine sehr geringe Elimination ermittelt werden konnte. Zu diesen äußerst persistenten Substanzen zählen neben den chlorierten Phosphororganischen Flammenschutzmitteln auch eine Vielzahl von Pharmaka und einige Röntgenkontrastmittel. Insbesondere für diese Stoffe ist eine Akkumulation in der aquatischen Umwelt zu erwarten. Die dadurch eintretenden Auswirkungen sind nur schwer abzuschätzen.

Auch die Überführung der existierenden PNEC-Werte in Zielwerte für das Gewässer ist nicht eindeutig. So besteht für TCPD ein PNEC Wert von 120 µg/l [IPCS98], in einem Forschungsbericht des Umweltbundesamtes zum Thema Flammschutzmittel wird jedoch die duldbare Konzentration in Gewässern mit 0,1 µg/l angegeben [U-BA00]. Dieses Qualitätsziel von 0,1 µg/l wird auch für alle anthropogenen Stoffe vorgeschlagen, für die nur eine unzureichende Datenlage vorliegt.

Zum Nachweis der großen Anzahl von organischen Spurenschadstoffen werden auf Grund der niedrigen Konzentration im Abwasser hohe Anforderungen an die Analytik gestellt. Insbesondere neue Substanzen, beispielsweise im Bereich der Pharmazeutika, sind in vielen aktuellen Untersuchungsprogrammen noch gar nicht enthalten, weil teilweise die analytischen Möglichkeiten zum Nachweis geringerer Konzentrationen noch nicht gegeben sind.

Beim Versuch einer Bewertung der Kläranlagen-Ablaufkonzentrationen auf Basis der bestehenden PNEC-Werte und Zielwerte für das Gewässer ist weiterhin die eintretende Verdünnung des Kläranlagenablaufs durch den Vorfluter zu berücksichtigen. Besonders hier hat eine individuelle Betrachtung der Situation von Kläranlageneinleitung und Vorfluter zu erfolgen. Hier spielt somit sowohl die Größenklasse der Kläranlage als auch eine immissionsbezogene Betrachtung des Gewässers eine Rolle.

Berücksichtigt man die oben angesprochenen Einschränkungen, sind dennoch für bestimmte Stoffe die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen grundsätzlich relevant, da die Zielwerte für das Gewässer überschritten sind. Zusätzlich liegt für einen Teil der Stoffe noch keine gesicherte Risikoeinschätzung vor, oder es ist unklar, ob die vorliegenden ökotoxikologischen Daten die Umweltrelevanz ausreichend beschreiben.

Das Ziel eines nachhaltigen Gewässerschutzes mag für einige spezielle Industriechemikalien wie Nonylphenol oder Tributylzinn durch Vermeidungsstrategien und Einsatzverbote erreichbar sein. Zusätzlich sind zur Verminderung und Vermeidung der Emission von „gefährlichen“ Stoffen auch andere Handlungsansätze wie die Entwicklung umweltfreundlicher Industriechemikalien und Arzneimittel etc. zu verfolgen. Für viele der erwähnten Stoffe, insbesondere Pharmaka und „Personal care products“ sind aber gerade die kommunalen Haushalte die wichtigsten Eintragspfade. Für diese Stoffe bleibt die kommunale Kläranlage sicherlich auch in Zukunft das wichtigste Mittel zur Reduzierung der Gewässerbelastung.

Zuletzt bleibt die Frage zu klären, wie die Elimination der Spurenschadstoffe auf kommunalen Kläranlagen verbessert werden könnte.

Die hier durchgeführten Untersuchungen auf der halbtechnischen Kläranlage machen deutlich, dass durch hohe Schlammalter und auch durch Einsatz von Membranbioreaktoren die Elimination einiger Stoffe auf Kläranlagen optimiert werden können. Jedoch werden – und das zeigen auch die Ergebnisse aus anderen Forschungsvorhaben, wie beispielsweise das EU-Projekt Poseidon [POS04] – Bele-

bungsanlagen allein nicht ausreichen, um die Stoffe vollständig zu eliminieren. Anhand der untersuchten Pharmaka, Estrogene und Röntgenkontrastmittel erfolgt in Abbildung 6-2 der Vergleich der Relevanz der Ablaufkonzentrationen hinter der biologischen Reinigung mit verschiedenen Schlammaltern. Man erkennt zwar für fast alle Stoffe eine Verringerung des Quotienten „Ablaufwert/Zielwert“ mit höherem Schlammalter, die Spurenstoffe behalten aber im Vergleich zu möglichen Zielwerten die gleiche Relevanz.

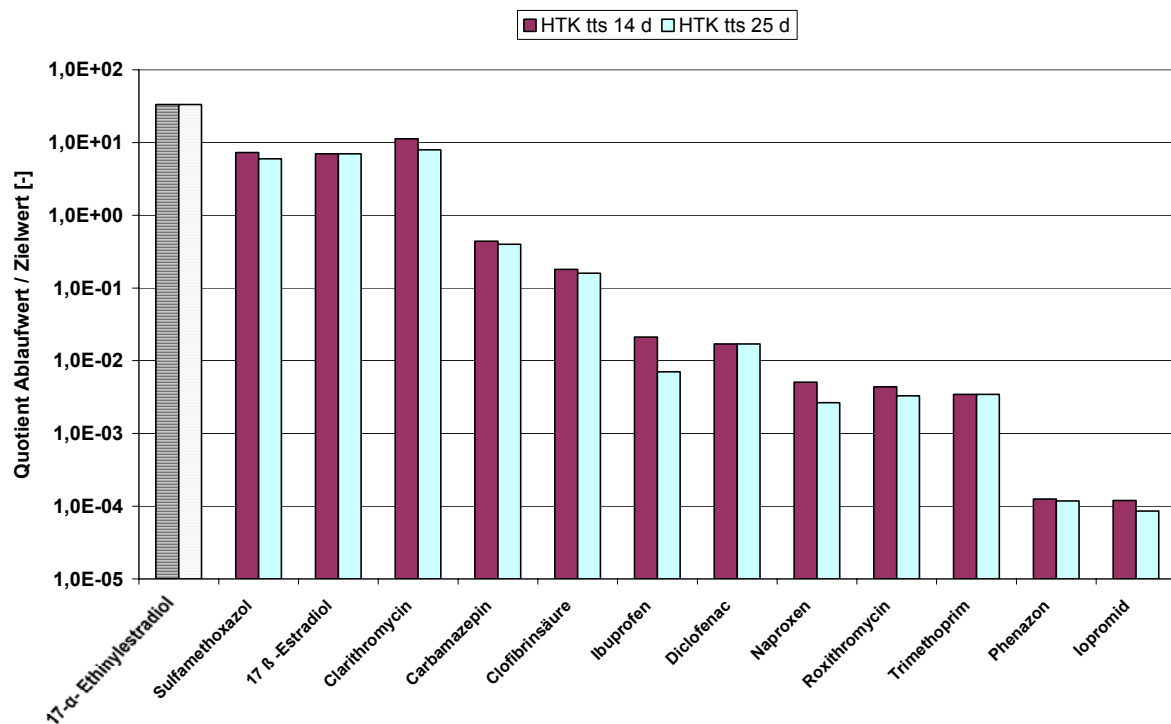


Abbildung 6-2: Relevanzbetrachtung nach biologischer Behandlung mit verschiedenen Schlammaltern (Stoffe unter Bestimmungsgrenze schraffiert dargestellt)

Will man aus umweltpolitischen Gründen die Belastung der Gewässer mit organischen Spurenstoffen, deren Langzeitwirkungen noch nicht endgültig erforscht sind, minimieren, so wird eine Behandlungstechnologie benötigt, die die bestehenden Belebungsanlagen ergänzen kann. Zwei mögliche Techniken werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

7 Studie und Vorarbeiten zu weiterführenden Behandlungsverfahren (Oxidation und Adsorption)

7.1 Voruntersuchungen zur Anwendung der Ozonolyse

7.1.1 Literaturübersicht über Einsatzbereiche von Ozon

Ozon wird seit 1886 zur Desinfektion im Trinkwasserbereich angewendet [LAN99]. Die Desinfektion von Trink- und Abwasser durch Ozon hat gegenüber dem Abbau von Wasserinhaltsstoffen in der Vergangenheit ein sehr viel größeres Interesse gefunden, und die Literatur hierzu ist überaus umfangreich [GUN03b].

Tabelle 7-1: Anwendungen für Ozon [RIC02]

Anwendung	Beispiele
Geruchsminimierung	In Bars, Restaurants, Tierparks, Autos, Wohnungen Restauration von Brandschäden Luftaufbereitung in Krankenhäusern, Kreißsälen und Klimaanlage
Schädlingsbekämpfung	Instandsetzung von Feuer- und Flutschäden an Häusern, Wohnungen und Gebäuden, Desinfektion von Betten und Bettzeug
Produktkonservierung	Aufbau einer Schutzatmosphäre bei der Verpackung von Pharmaka Desinfektion und Konservierung von Schmierstoffen
Großindustrieller Einsatz	Reinigung von Schnittkanten bei Halbleiterchips Vorbehandlung von Oberflächen bei der Laminierung von Metallen und Kunststoffen Aufbau von Aluminiumoxidfilmen Chemische Oxidationsprozesse mit Anorganika (z.B. Metallen) und Organika (z.B. Peroxide)
Bleichwirkung	Aufhellung bzw. Bleichung von Produkten der Papier-, Textil- und Porzellanindustrie Hygienische Reinigung von Kleidungen z.B. aus dem Gesundheitsbereich
Schadstoffminimierung	Aufreinigung von Industrieabgasen <i>Reinigung von Trink- und Abwässern</i>
Landwirtschaft und Genussmittel	Schädlingsbekämpfung und Konservierung von Obst und Gemüse Reinigung und Desinfektion von Produktionsmitteln in Landwirtschaft und Lebensmittelindustrie durch Ozongas oder Waschlösung Reinigung und Desinfektion von Weinfässern und –tanks Bakterienvermeidung bei der Herstellung von Kunst- und Speiseeis

Aber auch Ozonanwendungen außerhalb der Wasserbehandlung haben in den letzten hundert Jahren an Vielfalt zugenommen [GOT00]. Diese Zunahme verdankt Ozon seinen vielseitigen oxidativen Fähigkeiten, die in verschiedenen Anwendungs-

gebieten und Prozessen eingesetzt werden können. Einige Beispiele für Anwendungen von Ozon zeigt Tabelle 7-1.

Die in jüngsten Untersuchungen entdeckten chemischen Verunreinigungen und steigende Anforderungen an die Qualität der Trink- und Abwässer haben das Interesse an der Ozonisierung und ozongestützten weitergehenden Oxidationsprozessen (A-OPs) steigen lassen. Vor allem in der Wasser- und Abwasserbehandlung zeigen aktuelle Studien, dass konventionelle Techniken ein Zurückhalten bzw. Eliminieren von persistenten Stoffen nicht gewährleisten können [TER02b, MUN04a]. Für eine Vielzahl an Verbindungen, die im Spurenbereich im Abwasser vorhanden sind liegen allerdings noch keine detaillierten Hinweise auf einen Abbau in realem biologisch gereinigtem Abwasser mittels Ozon vor. Die hier gewonnenen Kenntnisse werden in Kapitel 7.1.6 vorgestellt und diskutiert.

7.1.2 Grundlagen der Ozonung von Wasserinhalstoffen

7.1.2.1 Reaktionsmechanismus

Ozon ist sowohl in der Lage direkt mit einem Stoff (M) zu reagieren als auch in Gegenwart von Wasser zunächst Hydroxylradikale zu bilden, die dann mit einem Stoff eine Reaktion eingehen. Beide Reaktionsmechanismen (direkte und indirekte Oxidation) entsprechen der Ozonisierung.

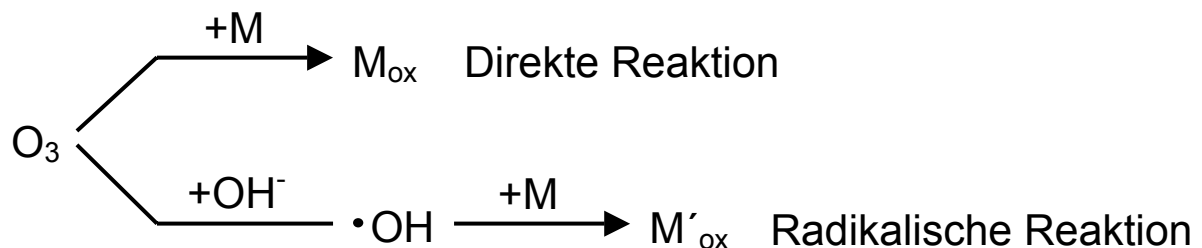
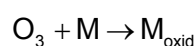


Abbildung 7-1: Reaktionswege von Ozon (in wässrigen Lösungen)

7.1.2.1.1 Direkte Oxidation

Viele Wasserinhalstoffe M reagieren mit Ozon (O_3) direkt:



Hierbei handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung sowohl bezogen auf Ozon als auch auf die Wasserinhalstoffe. Die direkte Oxidation von organischen Stoffen

und Ozon ist eine selektive Reaktion mit Reaktionsraten zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hierbei reagiert das Ozonmolekül mit einer Mehrfachbindung des organischen Stoffes auf Grund seiner dipolaren Struktur. Dieses führt zu einem Aufbrechen der Bindung und somit zu einer Cycloaddition nach dem so genannten Criegee Mechanismus.

7.1.2.1.1.1 Der Criegee-Mechanismus

Der Reaktionsmechanismus des Ozonangriffs durch 1,3-bipolare Cycloaddition an ungesättigten C=C-Bindungen wurde 1948 von Criegee wie in Abbildung 7-2 dargestellt beschrieben.

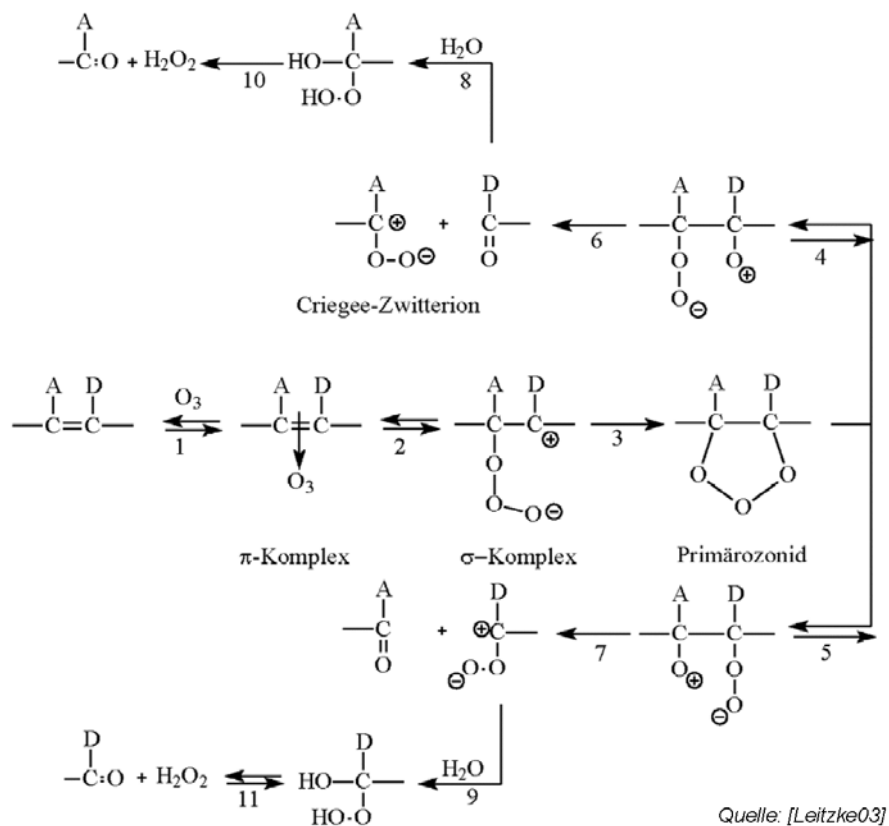


Abbildung 7-2: Criegee Mechanismus bei linearen Olefinen [LEI03]

Bei diesem Mechanismus addiert das Ozon über die Bildung eines CT-Komplexes (Reaktion 1), welcher in organischen Lösemitteln bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden konnte. Dieser Komplex zerfällt in ein Zwitterion, das unter Schließen eines Fünfrings (Reaktion 3) das Primärozonid (Criegee-Ozonid) bildet. Es folgt eine heterolytische Spaltung einer der O-O Bindungen (Reaktionen 4 und 5). Das entstehende Zwitterion bildet unter Spaltung der C-C Bindung (Reaktion 6 und 7) das so genannte Criegee-Zwitterion und eine Carbonylverbindung. In Wasser hydrolysiert das Zwitterion zu organischen Hydroxyhydroperoxiden (Reaktionen 8 und 9), welche

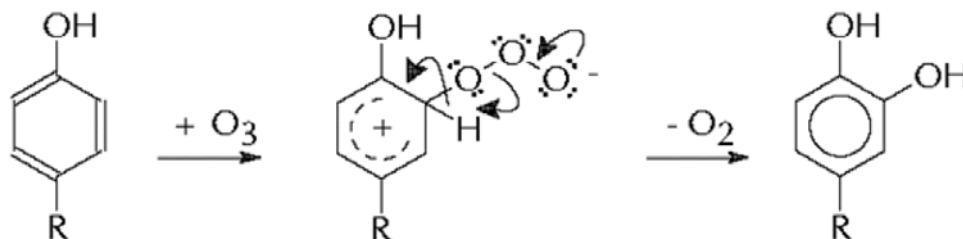
meist im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid und einer weiteren Carbonylverbindung stehen (Reaktionen 10 und 11).

Die Substituierung des Olefins spielt bei der Richtung, die die Ozonolyse einschlägt, eine entscheidende Rolle. Elektronen schiebende Gruppen D, wie Methylgruppen, bevorzugen die Bildung von α -Hydroxyhydroperoxiden an der Stelle des Substituenten (Reaktionen 5, 7 und 9), weil das in Reaktion 7 gebildete Carbokation durch den Elektronen schiebenden Effekt stabilisiert wird. Elektronen ziehende Gruppen A verstärken diesen Effekt noch zusätzlich dadurch, dass das über Reaktion 6 gebildete Carbokation zusätzlich destabilisiert wird, und lassen die Reaktion fast ausschließlich in Richtung Reaktion 5 laufen [CRI73, LAN91].

7.1.2.1.1.2 Elektrophile und nukleophile Reaktion

Der elektrophile Angriff findet an Molekülteilen statt, die eine hohe Elektronendichte aufweisen. Insbesondere sind dies bestimmte aromatische Verbindungen mit Elektronen spendenden Substituenten (-OH, -NH₂, etc.). Diese Verbindungen zeigen hohe Elektronendichte in der ortho- und para-Position und reagieren somit mit Ozon bevorzugt an diesen Positionen. Elektronen ziehende Substituenten (-COOH, -NO₂, etc.) verringern die Elektronendichte, so dass der elektrophile Angriff bevorzugt an der am wenigsten deaktivierten, der meta-Position stattfindet.

Der elektrophile Angriff an einem aromatischen System ist schematisch in Abbildung 7-3 dargestellt.



Quelle: [Decoret84]

Abbildung 7-3: Elektrophiler Angriff von Ozon an einem Aromaten

Durch den Ozonangriff wird in o- und p-Stellung eine Hydroxylgruppe eingefügt, die durch ihre Elektronen spendende Wirkung eine weitere Ozonierung stark begünstigt (s.o.).

Der nukleophile Reaktionsweg ist auf Molekülteile mit Elektronendefizit und wesentlich häufiger auf kohlenstoffhaltige, Elektronen ziehende Substituenten beschränkt [LAN91].

Die Oxidation von anorganischen Komponenten erfolgt in der Regel über den Austausch von Sauerstoffatomen [GUN03a].

An dieser Stelle sei aber schon darauf hingewiesen, dass Ozonrefraktäre Verbindungen unter Umständen auch dann abgebaut werden, wenn die Ozonzehrung im Abwasser insgesamt sehr langsam wird und nur noch über eine durch Hydroxid-Ionen induzierte Zersetzung, die zu OH-Radikalen führt, abläuft.

7.1.2.1.2 Indirekte Oxidation

Unter sauren Bedingungen ($\text{pH} = 2$) verläuft die Reaktion hauptsächlich, wie in Kapitel 7.1.2.1.1 beschrieben, direkt ab. Bei pH-Werten über 10 dominiert die indirekte Oxidation auf Grund höherer Konzentrationen an Hydroxid-Ionen. In natürlichen Wässern (Abwasser) können grundsätzlich beide Reaktionen auftreten. Entscheidend ist hier die Stoffmatrix im Hintergrund (DOC, Dissolved Organic Carbon). Hier können z.B. Huminstoffe Einfluss auf die Reaktionswege haben (vgl. Tabelle 7-2). Als Vielstoffgemisch unbekannter Zusammensetzung kann jedoch keine allgemeingültige Aussage über den Reaktionsmechanismus, mit dem Spurenstoffe im Abwasser über Ozon oxidieren, gemacht werden.

7.1.2.2 Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons spielt letztlich für die Berechnung bzw. Dimensionierung von Ozonisierungsprozessen der Wasseraufbereitung eine bedeutende Rolle.

Die Geschwindigkeit des Ozonverbrauchs wird nicht nur durch die direkten Reaktionen des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen, sondern zusätzlich durch ozonverbrauchende radikalische und nichtradikalische Kettenreaktionen bestimmt. Wie groß dieser Anteil am Gesamtozonverbrauch wirklich ist, wird über den pH-Wert der wässrigen Lösung, Konzentration und Art der organischen Wasserinhaltsstoffe und schließlich durch die Ozonkonzentration vorgegeben.

Radikalische Kettenreaktionen

Bei der Ozonisierung zerfällt immer ein Teil des Ozons zu OH-Radikalen. Diese lösen wiederum radikalische Kettenreaktionen aus. Der bekannteste Reaktionsstarter der radikalischen Kettenreaktion ist das Hydroxid-Ion. In der folgenden Tabelle 7-2, sind neben weiteren Initiatoren als Auslöser der Reaktionskette auch Promotoren und Radikalfänger (Scavenger) aufgelistet, die das Reaktionsmodell des O₃-Zerfalls bei Anwesenheit organischer Wasserinhaltsstoffe bestimmen.

Tabelle 7-2: Wasserinhaltsstoffe die den radikalischen Reaktionsweg beeinflussen

Initiatoren I	Promotoren P	Scavenger S
OH ⁻	prim. & sek. Alkoholverbindungen	Bicarbonat / Carbonat
H ₂ O ₂	Huminstoffe	Alkylverbindungen
Fe ²⁺	Ameisensäure (Formiat)	tert.-Butanol
Huminstoffe		

Die Start-, Ketten- und Abbruchreaktionen sind anhand der Hauptreaktionen und wesentlichen Reaktionsprodukte nachfolgend beschrieben.

- Startreaktion

Die Reaktion zwischen Hydroxid-Ion und Ozon führt zur Bildung eines Superoxid-Radikalanions und eines Hydroperoxyl-Radikals.



HO₂[•] und das Superoxidion stehen miteinander in einem Säure-Base-Gleichgewicht.



- Kettenreaktion

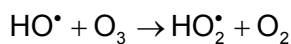
Das in der Startreaktion gebildete Superoxidion reagiert sehr schnell mit Ozon. Hierbei wird das Ozonid-Radikal-Ion gebildet, welches mit HO₃[•] im Gleichgewicht steht.



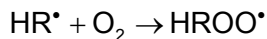
$$k_3 = 5,2 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{-3} = 2,3 \cdot 10^2 \text{s}^{-1}$$

HO_3^{\bullet} zerfällt in wässrigen Medien sehr schnell zu Sauerstoff und OH-Radikalen. Diese Radikale reagieren dann sehr rasch mit den Wasserinhaltsstoffen. Handelt es sich bei diesen um organische Substanzen wie z. B. Huminstoffe (Promotoren), entstehen dabei neue (organische) Radikale.



Bei der Ozonung von Wasserinhaltsstoffen wird neben dem reinen Ozon auch Sauerstoff in die wässrige Phase eingebracht. Dieser reagiert mit den organischen Radikalen unter der Bildung von organischen Peroxyradikalen (HROO^{\bullet}).



Aus der Strahlenchemie ist bekannt, dass viele dieser Verbindungen rasch $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^{\bullet}$ abspalten. Solche Verbindungen werden dann auch Kettenbeschleuniger (Promotoren) genannt. Durch diese Promotoren werden OH-Radikale zu $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^{\bullet}$ konvertiert, die ihrerseits wiederum mit Ozon reagieren. Damit ergibt sich eine Kettenreaktion, die über die Kettenträger HO^{\bullet} und $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^{\bullet}$ verläuft [STA83].

Am Beispiel von *tert*-Butanol als Inhibitor und Methanol als Promotor ist das Wirkungsprinzip von oben genannten Verbindungen auf die Radikalkette in Abbildung 7-4 schematisch dargestellt [LAN91, STA85].

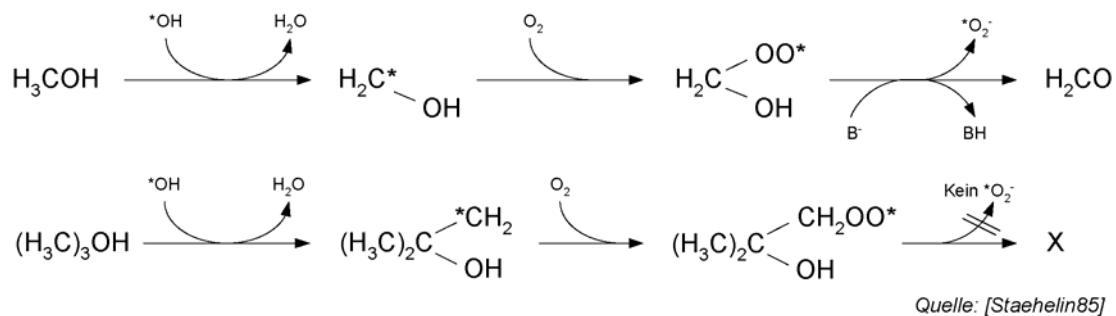


Abbildung 7-4: Wirkungsprinzip von Promotoren und Inhibitoren

- Abbruchreaktion

Reagieren die Hydroxid-Radikale mit im Wasser enthaltenen Radikalfängern (Inhibitoren), die gegenüber Ozon unreaktive Produkte bilden, bricht die Radikalkette ab.



Bei der Reaktion von Hydroxidradikalen mit z.B. Carbonat werden Sekundärradikale gebildet, die ihrerseits dann nicht mehr in der Lage sind zu $\text{O}_2^- / \text{HO}_2^\bullet$ zu reagieren.

Ob der radikalische, indirekte Reaktionsweg im Abwasser eine messbare Rolle spielt, hängt wie oben schon erwähnt von der Ozonzehrung ab. Nur wenn diese sehr langsam während der gesamten Behandlungsdauer im Ozonreaktor verläuft ($k_{\text{O}_3\text{Zehrung}} < 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ist eine Hydroxid-Ionen induzierte Zersetzung, die zu OH-Radikalen führt, theoretisch möglich. Nur dann ergibt sich eine Kettenreaktion, die über die Kettenträger HO^\bullet und $\text{O}_2^- / \text{HO}_2^\bullet$ verläuft.

7.1.3 Reaktionstechnik in der Blasensäule – Modellvorstellung zur Beschreibung der Oxidation mit Ozon

In der Trink- und Abwassertechnik wird Ozon in zunehmendem Maße eingesetzt. Dabei sind zwei Prozesse von Bedeutung: Der oxidative Abbau von Wasserinhaltsstoffen und eine Desinfektion. Blasensäulen finden in diesem Zusammenhang als Gas-Flüssig-Reaktoren in der chemischen und biochemischen Industrie breite Anwendung. Blasensäulenreaktoren bestehen durch ihre einfache Konstruktion und hohe Funktionalität [ROU96]. Somit existieren bereits Arbeiten, die sowohl den Einsatz von Blasensäulenreaktoren zur Ozonung von Abwasser beschreiben [POS05], als auch Berechnungsverfahren für die Anwendung bei der oxidativen Behandlung organisch belasteter Wässer [ZHO94, LAP95, BEL95, ROU96, BEL00].

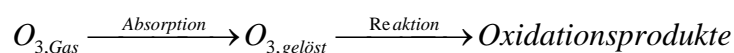
7.1.3.1 Ozonabsorption und Stofftransport mit chemischer Reaktion

Für „reine“ Batchversuche, bei denen während der Reaktion keine Ozonzufuhr erfolgt, lässt sich bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der Abbauverlauf über die Zeit berechnen, da die Ozonkonzentration ausschließlich aus der Abnahme der Ozonzehrung resultiert. Im Batchversuch mit kontinuierlicher Ozondosierung im Rahmen technischer Anwendungen hingegen ist zusätzlich der Einfluss der Ozonabsorption zu berücksichtigen.

Antriebskraft für den Stofftransport, also die Ozonabsorption, ist die Konzentrationsdifferenz zwischen der Gas- und Wasserphase. Um den Ozoneintrag in Wasser auf einfache Weise zu beschreiben findet das Filmmodell häufig Verwendung. Die Diffusionsstromdichte durch die Phasengrenze von Gas und Flüssigkeit kann formal nach dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dz} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Ohne an dieser Stelle genauer auf die oben genannte Modellvorstellung einzugehen, können die Transport- und Reaktionsvorgänge, wie folgt vereinfacht schematisch dargestellt werden.



In einem Blasensäulenreaktor laufen allgemein die Prozesse Ozoneintrag und Reaktion des gelösten Ozons mit den organischen Stoffen parallel ab. Dadurch kann die Ozongasabsorption gegenüber der rein physikalischen Absorption gesteigert werden.

In den hier durchgeführten Laborversuchen zum Abbau relevanter Spurenstoffe aus realem Abwasser wurde eine Optimierung hinsichtlich des Stofftransports bzw. der Ozongasabsorption im verwendeten Laborreaktor derzeit noch nicht durchgeführt. Es

wird allerdings berücksichtigt, dass durch eine Begasung mit feinporigen Gasverteilern vorteilhafte Ergebnisse hinsichtlich eines hohen Gasgehaltes im Reaktor und damit eine möglichst große Stoffaustauschfläche erzielt wird. Gerade für schnelle Reaktionen in der wässrigen Phase wird bei kleinen Stoffaustauschflächen der Stofftransport des Ozons vom Gas in die Flüssigkeit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Grundsätzlich wird aber vielmehr der Frage nachgegangen, welche Spurenstoffe durch die Behandlung im biologisch gereinigtem Abwasser grundsätzlich eliminiert werden können.

7.1.3.2 Fluidynamik im Reaktor

Die Absorptionsrate und das Konzentrationsprofil für Ozon werden unter anderem durch das Strömungsverhalten bzw. die Hydrodynamik der flüssigen Phase im Begasungsreaktor beeinflusst [ZHO94]. Damit besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen Strömungszustand und Abbaurate der Wasserinhalstoffe und damit auf das Ozonzehrungsverhalten im Blasensäulenreaktor [DECK92].

Der Strömungszustand im Reaktor kann über den Dispersionskoeffizienten (D_{ax}), bzw. über eine dimensionslose Kennzahl, die Peclet-Zahl (Pe), charakterisiert werden.

$$Pe = \frac{u \cdot l}{D_{ax}} = \frac{\text{stoffliche Konvektion}}{\text{stoffliche Dispersion}} \quad \text{Gl. 7-2}$$

Wie aus Gl. 7-2 hervorgeht, wird für $Pe \rightarrow \infty$ der Strömungszustand „vollständig durchmischt“ erreicht. Dieser Zustand wird z.B. bei minimalen Gas-Leerrohrgeschwindigkeiten erreicht. Für $Pe \rightarrow \infty$ wird tendenziell Pfropfenströmung angenommen, dabei überlagert der konvektive Strom den dispersiven vollständig [BEL00].

Für die Laborversuche zur Abwasserbehandlung mit Ozon wurden folgende definierte Randbedingungen eingestellt:

- das Gas durchströmt den Reaktor von unten nach oben (Pfropfenströmung),
- die Wasserphase ist voll durchmischt.

Hier soll auf die Strömungszustände in Blasensäulenreaktoren nicht weiter eingegangen werden. Nähere Informationen hierzu sind u.a. in [DECK92, BEL00, ROU96] zu finden.

7.1.3.3 Reaktionskinetik in der flüssigen Phase

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidationsvorgänge mit Ozon ist jeweils in erster Ordnung von der Ozon-Konzentration in der Wasserphase sowie der Konzentration der organischen Substanz abhängig [HOI83a, HOI83b]. Für ein Wasser mit n organischen Substanzen (S) lautet die Gl. 7-3 für die Abbaugeschwindigkeit:

$$-\sum \frac{dc_s}{dt} = \sum_{i=1}^n k_{s,i} \cdot c_{O_3} \cdot c_{s,i} \quad \text{Gl. 7-3}$$

Für eine Vielzahl von relevanten organischen Mikroverunreinigungen sind die Abbaukonstanten k_S ermittelt worden. Diese sind in Tabelle 7-3 für beide in Abbildung 7-1 deutlich gemachten Reaktionswege (direkt = k_{O_3} und radikalisch = k_{OH}) zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Reaktionskonstanten k_{O_3} & k_{OH} relevanter Spurenparameter
[TER02b, HUB03, ANDR03, ANDR02, VOG04, LEE03, ACE00]

Spurenstoff	k_{O_3} [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} [M ⁻¹ s ⁻¹]
Bezafibrat	$5,9 \cdot 10^2 - 1,0 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^9$
Carbamazepin	$7,8 \cdot 10^4 - 1,0 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^9$
Diazepam	0,75	$7,2 \cdot 10^9$
Diclofenac	$1,8 \cdot 10^4 - 1,0 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^9$
Ibuprofen	9,6	$7,4 \cdot 10^9$
Sulfamethoxazol	$2,5 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^9$
Roxithromycin	$4,5 \cdot 10^6$	-
Clofibrinsäure	$3,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^9$
Paracetamol	$1,3 \cdot 10^5$	-
Iopromid	0,8	$3,3 \cdot 10^9$
Galaxolid ¹	$1,37 \cdot 10^2$	-
Tonalid ¹	9,0	-
Bisphenol A	$1,0 \cdot 10^6 - 1,6 \cdot 10^9$	-
4-Nonylphenol	$1,0 \cdot 10^6$	-
Atrazin	6,0	$3,0 \cdot 10^9$

¹ Gemessen im Rahmen des Projekts: „Einsatz oxidativer Verfahren bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen - Teil 3, am Lehrstuhl Umwelttechnik der Universität Dortmund, für das MUNLV NRW, 2005

Grundsätzlich wird die Veränderung der Ozonkonzentration c_{O_3} durch zwei Faktoren maßgeblich beeinflusst. Wie in Kapitel 7.1.2.2 schon erläutert, findet zum einen eine direkte Reaktion mit den organischen Inhaltstoffen statt, parallel dazu zerfällt jedoch Ozon, wobei OH-Radikale entstehen können.

Wie hoch der für die Oxidation nutzbare Anteil der Radikale ist, hängt sowohl von der Konzentration der organischen Stoffe und der Radikalfänger als auch von deren dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ab.

Werden beide Ozonverbrauchsanteile zusammen betrachtet, ergibt sich folgende Gl. 7-4 zur Beschreibung der Veränderung der Ozonkonzentration in der Wasserphase.

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{dc_{O_3,direkt}}{dt} + \frac{dc_{O_3,Zerfall}}{dt} \quad \text{Gl. 7-4}$$

7.1.3.3.1 Ozonzehrung durch die organische Hintergrundmatrix (DOC)

Entscheidend für eine technische Anwendung der Ozonung in der Abwasserreinigung sind die beiden Fragen nach dem Betriebsmittelverbrauch, hier Ozon, und der Behandlungsdauer unter den zuvor erläuterten fluiddynamischen Reaktorbedingungen, dem hier gewählten Ozoneintrag und der angestrebten Qualität des biologisch gereinigten Abwassers.

Sowohl der Ozonverbrauch, als auch die notwendige Verweilzeit im Ozonreaktor werden maßgeblich durch die Abwasser-Hintergrundmatrix bestimmt, da ($c_{\text{Spurenstoff}} (\mu\text{g/l}) \ll c_{\text{Matrix}} (\text{mg/l})$).

Erwartungsgemäß ist die Ozonzehrung der raschen initialen Phase beim Abwasser sehr groß. Für zwei verschiedene biologisch aufbereitete Abwässer werden Werte von 3,1 bis 4,2 mg/l bzw. 7,4 bis 9,6 mg/l und für ein anschließend sandfiltriertes Abwasser 2,5 bis 5,3 mg/l innerhalb der ersten 20 Sekunden verbraucht [JAN99].

Wie in Tabelle 7-3 aufgelistet, sind die Abbaukonstanten für eine Vielzahl relevanter Spurenstoffe bekannt, obwohl sie zur vollständigen Beschreibung der Oxidation von Abwasser allein nicht ausreichend sind. Weder die Anfangszusammensetzung noch die Veränderung der Komponenten des organischen Hintergrunds des untersuchten Abwassers mit daraus resultierenden neuen Geschwindigkeitskonstanten sind bisher bekannt.

Praktikabel ist der Weg, die organischen Verbindungen (Hintergrundmatrix) über Summenparameter wie CSB (Chemischer Sauerstoff Bedarf) oder DOC zu erfassen. Wird zur Beschreibung der Abbaugeschwindigkeit der CSB verwendet, lautet die entsprechende Gleichung:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{dc_{CSB}}{dt} = k_{CSB} \cdot c_{O_3} \cdot c_{CSB} \quad \text{Gl. 7-5}$$

Es sei hierbei aber darauf hingewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Matrix im eigentlichen Sinne keine Konstante sein kann, da sie in Abhängigkeit vom Oxidationsfortschritt unterschiedliche Werte einnimmt. Sie ist abhängig von der Abwasserzusammensetzung und dem Abbaugrad in der Oxidation [STE97].

7.1.4 Diskontinuierliche Betriebsweise der Ozonungsstufe

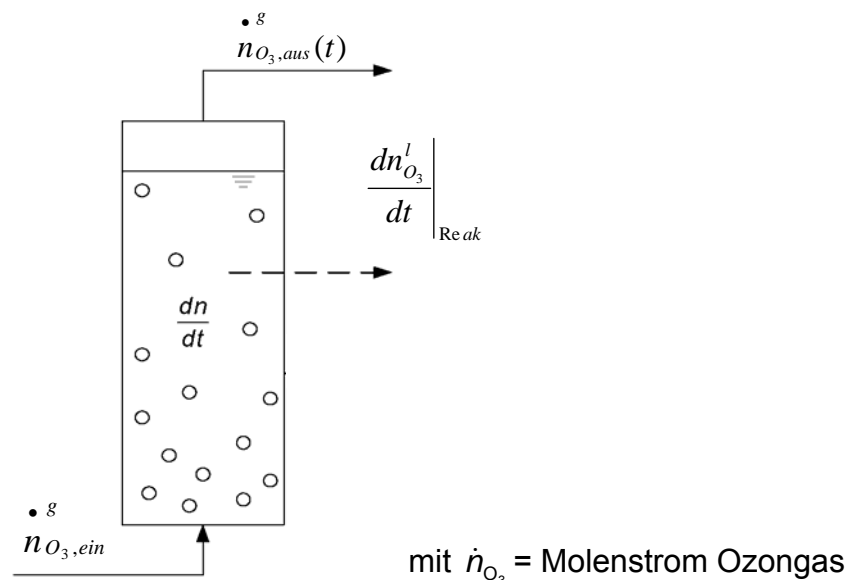


Abbildung 7-5: Ozon-Stoffmengenbilanz bei diskontinuierlichem Reaktorbetrieb

In Abbildung 7-5 ist die Stoffmengenbilanz des diskontinuierlichen Ozonierungsreaktors bezüglich der Komponente Ozon dargestellt. Die Indizes „g“ bzw. „l“ kennzeichnen die Flüssig- bzw. die Gasphase. Es gilt:

$$n_{O_3,ein}^g - n_{O_3,aus}^g(t) = - \left. \frac{dn_{O_3}^l}{dt} \right|_{Reak} + \left. \frac{dn_{O_3}^l}{dt} \right|_{Akk} \quad \text{Gl. 7-6}$$

Unter Berücksichtigung der Änderung der Abgaskonzentration und Aufsättigungskurve über die Begasungsdauer kann bei bekanntem Zugasstrom das zur Reaktion mit den Wasserinhaltsstoffen verbrauchte Ozon pro Liter Abwasser berechnet werden.

7.1.5 Durchführung der Batchversuche zum Abbau relevanter Spurenschadstoffe in realem Abwasser

7.1.5.1 Analytik

Die analytischen Verfahren, die zur Auswertung der durchgeführten Versuche notwendig sind werden hier kurz vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die analytische Erfassung von gelöstem Ozon und die Bestimmung der Summenparameter DOC und CSB. Die Aufnahme gasförmigen Ozons wird online gemessen.

7.1.5.1.1 Analyse von Ozon in wässrigen Lösungen nach der Indigo-Methode

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Ozons erfolgt nach dem Verfahren DIN 380408- G 3.3. Die gelöste Ozonkonzentration wird indirekt über den Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 600 nm UV spektroskopisch ermittelt.

7.1.5.1.2 DOC-Analytik

Die Konzentration der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe wurde u.a. über den Summenparameter DOC bestimmt. Für diese Messungen wurde der Phoenix 8000 TOC Analyser der Firma Tekmar-Dohrmann eingesetzt. Hier werden die organischen Bestandteile mit Kaliumperoxodisulfat unter Einwirkung von UV-Licht als Katalysator oxidiert. Das dabei entstehende CO₂ wird anschließend in einem Infrarotdetektor quantitativ erfasst.

7.1.5.1.3 CSB-Analytik

Zur Analyse der im Abwasser enthaltenen oxidierbaren Stoffe wurde der Dr. Lange Küvetten-Test LCK414 verwendet (Messbereich 6-60 mg/l).

7.1.5.2 Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird kurz auf die verwendete Ozonisierungsanlage eingegangen und notwendige Versuchs- und Anlagenparameter aufgelistet. Die Untersuchungen wurden am Lehrstuhl Umwelttechnik der Universität Dortmund im Labormaßstab durchgeführt.

In Abbildung 7-6 ist das Schema der Versuchsanlage zur chemischen Oxidation mit Ozon dargestellt. Den Kern der Anlage bildet ein Blasensäulenreaktor aus Glas mit einer Gesamthöhe von 1 m und einem Innendurchmesser von 12 cm. Die Glasfritte, über die das Ozon-Sauerstoffgemisch in den Reaktor gelangt, hat eine Porenweite von 160 bis 250 µm. In der Versuchsanlage wurden nur Behälter, Rohre und Armaturen aus Glas, Edelstahl oder PTFE verbaut.

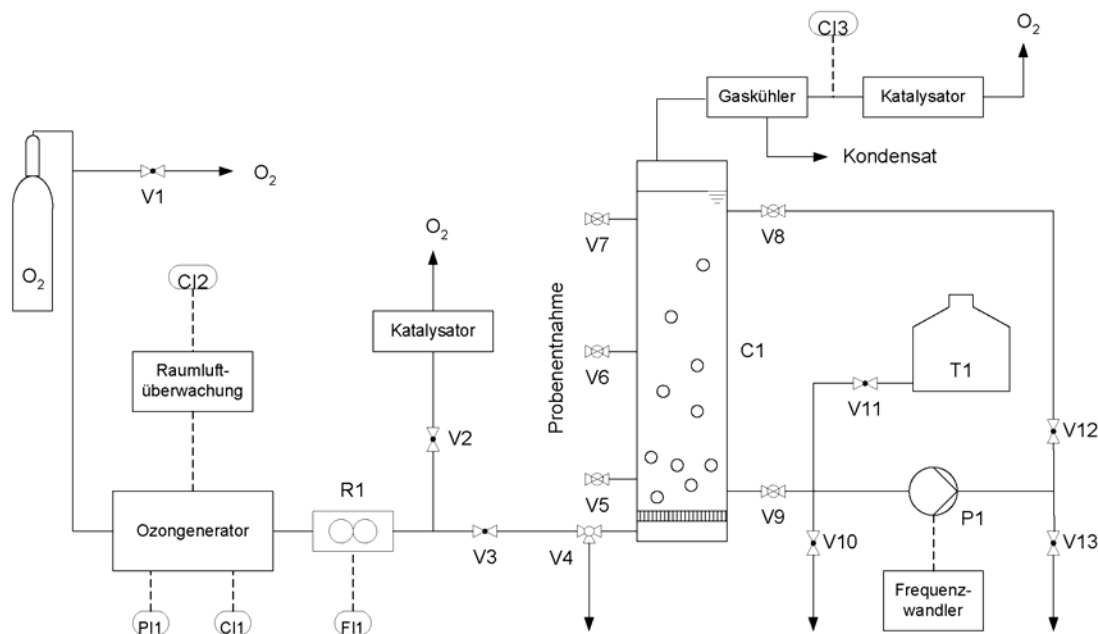


Abbildung 7-6: Fließbild der verwendeten Ozonisierungsanlage

Zur Durchführung der Versuche zur Abwasserbehandlung wird der Gasdurchfluss immer konstant auf 35 l/h eingestellt. Die Ozon-Zugaskonzentration beträgt dabei immer 25 g/Nm^3 (Luft) und das Reaktionsvolumen für jeden Batch 9,75 Liter.

Diese Abwassermenge ist notwendig, um ausreichend Probenvolumen sowohl zur Analyse der großen Zahl an Spurenparametern, als auch zur Bestimmung der Summenparameter DOC und CSB bereit zu stellen.

Zur Durchführung der Batchversuche wird das Abwasser im Reaktor vorgelegt. Für eine definierte Behandlungsdauer, die je nach Batch 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten beträgt wird das Abwasser dann in der Blasensäule begast. Die Reaktion des Ozons

mit den Wasserinhaltsstoffen wird dann exakt zum Ende des Batches mit Natriumsulfit gestoppt.

7.1.6 Ergebnisse aus der Behandlung von Abwasser durch Ozon

Ziel der Untersuchungen ist es, im Rahmen von Batch-Versuchen, den Abbau von Spurenverunreinigungen in realer Abwassermatrix zu quantifizieren. Dabei wird biologisch gereinigtes Abwasser aus der Nachklärung des GWK Köln-Stammheim verwendet.

Einfluss der organischen Hintergrundmatrix auf das Abbauverhalten der Spurenstoffe

Am Beispiel des Abbauverhaltens der beiden Moschusverbindungen Tonalid (AHTN) und Glaxolid (HHCB) wird der über die Summenparameter DOC und CSB gemessene massive Einfluss der Hintergrundmatrix deutlich. Über die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{HHCB}}=137 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{AHTN}}=9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), können beide Verbindungen in ihrem reaktiven Verhalten mit Ozon charakterisiert und als mittelschnell bis langsam mit Ozon reagierend eingestuft werden. Speziell in solchen Fällen ist ein erhöhter Betriebsmittelverbrauch zu erwarten, da der notwendige Behandlungszeitraum größer wird um den Störstoff abzubauen.

Die natürlich vorhandene Konzentration an Spurenverunreinigung im Abwasser sind sehr gering, so dass eine detaillierte Betrachtung des Abbauverhaltens über die fortschreitende Oxidation zum Teil schwer möglich ist.

Zu diesem Zweck werden die Ausgangskonzentrationen für ausgewählte Spurenschadstoffe (Tonalid & Galaxolid) auf etwa 30 µg/l aufgestockt. Damit werden die grundsätzlichen Konzentrationsverhältnisse von Spurenstoff und Abwassermatrix (DOC, CSB) jedoch nicht verändert ($c_{\text{Spurenstoff}} (\mu\text{g/l}) \ll c_{\text{Matrix}} (\text{mg/l})$).

Abbau relevanter Spurenstoffe im Abwasser in Realkonzentrationen mit Ozonolyse

Im Rahmen des Hauptmessprogramms wird der Abbau 25 relevanter Stoffe im Abwasser untersucht. Dabei werden die Ausgangskonzentrationen der Spurenstoffe nicht verändert. Das Hauptmessprogramm besteht aus vier Messblöcken, die gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 7.1.6.3 im Zusammenhang vorgestellt und kurz diskutiert.

Im Vordergrund der Versuche stehen Stoffe aus den folgenden fünf Gruppen:

- Röntgenkontrastmittel,
- Arzneimittel,
- Industriechemikalien,
- PPCPs (Triclosan & synthetische Moschusverbindungen),
- Phosphororganische Flammschutzmittel.

7.1.6.1 Einfluss von Stripp-Effekten im Blasensäulenreaktor auf den Spurenstoffabbau

Bevor die „reinen“ Batchversuche zum Abbau der gefährlichen Spurenstoffe im Abwasser durchgeführt werden, ist der mögliche Einfluss von Stripp-Effekten im Blasensäulenreaktor auf den Spurenstoffabbau zu untersuchen. Für die Vorversuche werden hierzu die beiden Moschusverbindungen Galaxolid (HHCB) und Tonalid (AHTN) ausgewählt. Diese sind im Gegensatz zu einer Vielzahl an Verbindungen wie die Pharmaka schlecht wasserlöslich. Wesentlich entscheidender ist aber die Tatsache, dass die Henry-Koeffizienten für Tonalid ($H_{\text{AHTN}} = 37,1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) und Galaxolid ($H_{\text{HHCB}} = 36,9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) größer als für die untersuchten Pharmaka und das Nonylphenol sind [POS05].

Das Bestreben einer Komponente über die Gasphase mit dem Stripp-Gas, hier Sauerstoff, ausgetragen zu werden kann in diesem Zusammenhang über das Henry-Gesetz beschrieben werden. Dabei ist der Partialdruck einer Komponente in der Gasphase proportional zu der dazu im Gleichgewicht stehenden Sättigungskonzentration der Komponente in der wässrigen Phase.

$$p_i^g = H \cdot c_i^{\text{aq}} \quad \text{Gl. 7-7}$$

Zur Durchführung der Versuche wird der Blasensäulenreaktor mit vollentkalktem Wasser (VE-H₂O) befüllt, welches mit etwa 25 µg/l Galaxolid und 25 µg/l Tonalid angereichert ist. Bei zwei Gasvolumenströmen von 35 und 80 l/h sind dann jeweils über einen Zeitraum von 50 Minuten Proben aus dem Reaktor entnommen worden.

Während der Versuche wird der Reaktor mit reinem Sauerstoff durchströmt. Der signifikante Einfluss des durch die aufsteigenden Gasblasen hervorgerufenen Stripp-Effektes ist in Abbildung 7-7 dargestellt.

Es ist der gestrippte Anteil an AHTN und HHCB über die Zeit für die beiden untersuchten Gasdurchsätze aufgetragen.

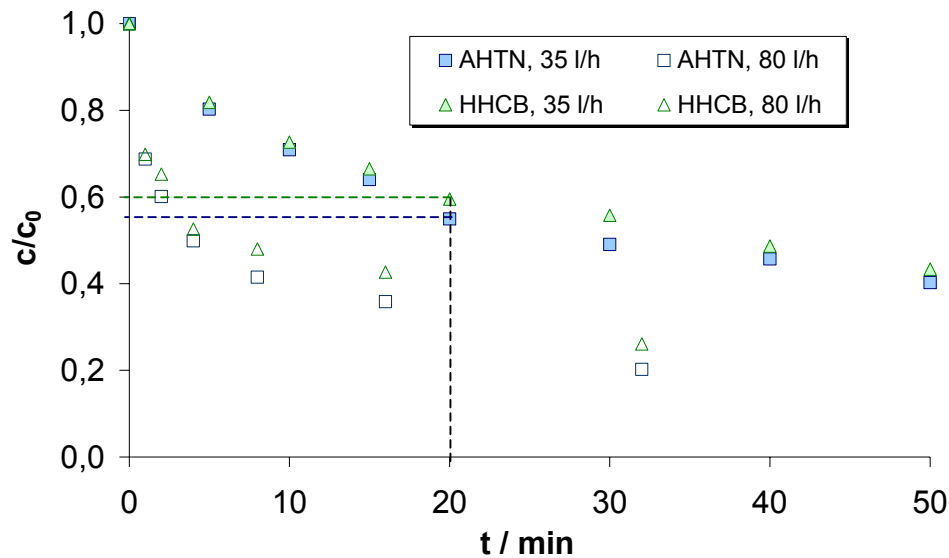


Abbildung 7-7: Abbau von Galaxolid & Tonalid über Stripp-Effekte im Blasensäulenreaktor

In Anlehnung an das folgende Versuchsprogramm ist es von besonderer Bedeutung, den ausgestrippten Anteil nach 20 Minuten genauer zu kennen, da für die weiteren Abbauprobungen die maximale Behandlungsdauer an technisch realisierbare Prozesse angepasst wird. Der ausgestrippte Anteil beträgt hierbei für beide Stoffe etwa 40 bis 45 %.

In weiteren Vorversuchen wird der Abbau der beiden Moschusverbindungen durch Ozon im Reinwasser (VE-H₂O) untersucht. Diese Versuche sind in zweierlei Hinsicht erforderlich:

Zum Einen soll der Stripp-Effekt im Vergleich zum Abbau der Verbindungen im Reinwasser herausgearbeitet und zum Anderen der Einfluss der organischen Hintergrundmatrix auf den Abbau der Moschusverbindungen quantifiziert werden. Letzteres wird in Kapitel 7.1.6.3 vorgestellt und diskutiert.

Zur Durchführung der Abbauprobungen wird der Blasensäulenreaktor wie bei den Stripp-Versuchen zuvor, mit VE-H₂O befüllt, welches mit etwa 30 µg/l Galaxolid und 30 µg/l Tonalid angereichert ist. Der Gesamtgasvolumenstrom beträgt zur Vergleichbarkeit der Messungen wieder 35 l/h. Das Einsatzgas ist hierbei allerdings ein Sauerstoff-Ozon-Gasgemisch mit einer Ozon-Zugaskonzentration von 25 g/Nm³.

In der folgenden Abbildung 7-8 sind nun die ermittelten Kurvenverläufe zur Strippwirkung mit gemessenen Abbaukurven in Reinwasser verglichen.

Die Versuche zeigen, dass Galaxolid im Reinwasser bereits nach 5 Minuten vollständig abgebaut ist. Selbst wenn eine Strippwirkung nicht hätte festgestellt werden können, sollte Galaxolid nach 20 minütiger Verweilzeit im Reaktor nicht mehr nachweisbar sein.

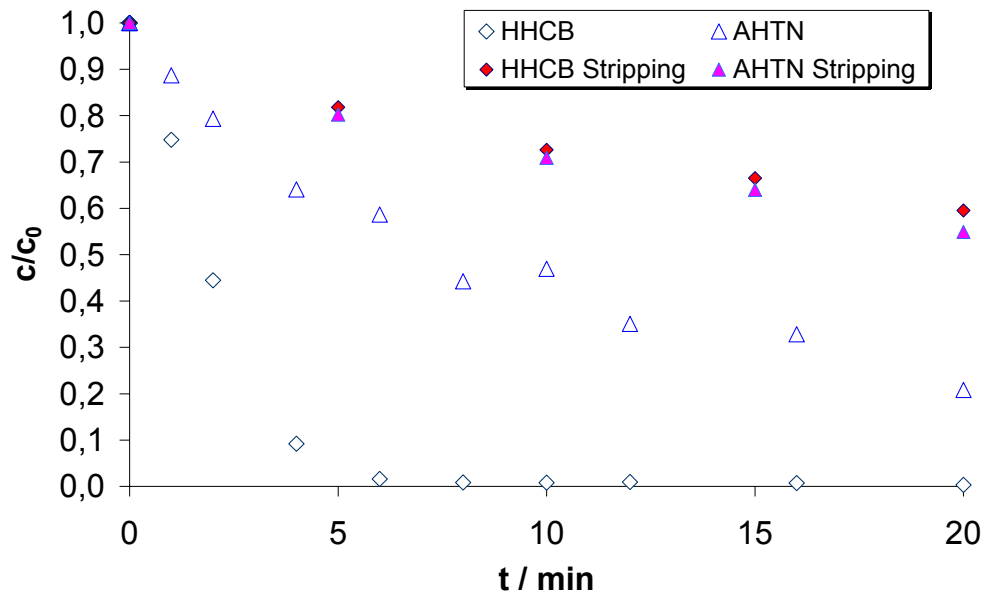


Abbildung 7-8: Abbau von Galaxolid und Tonalid in vollentkalktem Wasser VE-H₂O im Vergleich zum Stripp-Effekt

Für Tonalid kann auch nach einer Behandlungszeit von 20 Minuten noch kein vollständiger Abbau festgestellt werden.

Allerdings liegt der Abbaugrad mit 80 % ebenfalls recht hoch. Wird aber nun die Strippwirkung mit einbezogen, ist davon auszugehen, dass etwa 40% des Tonalidabbaus auf ein Ausstrippen und weitere 40% auf einen Abbau durch Ozon erfolgen.

7.1.6.2 Einfluss der organischen Hintergrundmatrix auf den Abbau ausgewählter Mikroverunreinigungen und das Ozonzehrungsverhalten

Wie in Kapitel 7.1.3.3.1 beschrieben, ist das Ozonzehrungsverhalten erwartungsgemäß durch die organische Hintergrundmatrix des Abwassers sehr groß und besitzt damit einen ausgeprägten Einfluss auf das Abbauverhalten der Mikroverunreinigungen.

Dies soll exemplarisch am Abbau von Galaxolid und Tonalid im Rein- und Abwasser gezeigt werden.

7.1.6.2.1 Versuchbeschreibung

Zur Durchführung der nun im Folgenden vorzustellenden Ergebnisse ist die Anfangskonzentration der Moschusverbindungen wie schon bei den Stripp-Versuchen auf ca. 30 µg/l angereichert, da die natürliche Konzentration im Abwasser eine detailliertere Untersuchung dieser Stoffe im Abbauverhalten mit Ozon erschweren.

Da sowohl Galaxolid, als auch Tonalid nicht unbegrenzt wasserlöslich sind, muss eine Lösungsvermittler eingesetzt werden. Hierfür wird *tert*-Butanol (*t*-BuOH) ausgewählt. *tert*-Butanol fungiert, wie schon im Kapitel 7.1.2 dargestellt, als Radikalfänger in wässrigen Ozonlösungen und unterdrückt einen radikalischen Zerfall, bzw. die Oxidation der Wasserinhaltsstoffe auf radikalischem Weg.

Aus diesem Grund wird der Einfluss von *t*-BuOH in diesen Versuchen auf das Ozonzehrungs- und Lösungsverhalten im Vorfeld untersucht.

7.1.6.2.2 Versuchsergebnisse

Bei den durchgeführten Versuchen hat die Zugabe von *tert*-Butanol als Radikalfänger kaum einen sichtbaren Einfluss auf die gelöste Ozonkonzentration im Abwasser (siehe Abbildung 7-9).

Ozon reagiert mit *tert*-Butanol überaus langsam mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $0,003 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [STA85]. Aus einer direkten Reaktion von Ozon mit *t*-BuOH kann daher keine Ozonzehrung erfolgen.

Wie bereits im Kapitel 7.1.3.3.1 erläutert, ist die Ozonzehrung in biologisch gereinigtem Abwasser recht groß. Es ist daher durchaus denkbar, dass ein radikalischer Reaktionsweg nur in geringem Maße initiiert werden kann, weil die Geschwindigkeitskonstante zum Start der Kettenreaktion mit $70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ doch recht langsam ist, wie in der folgenden Gleichung nochmals dargestellt wird (vgl. auch Kapitel 7.1.2.2):



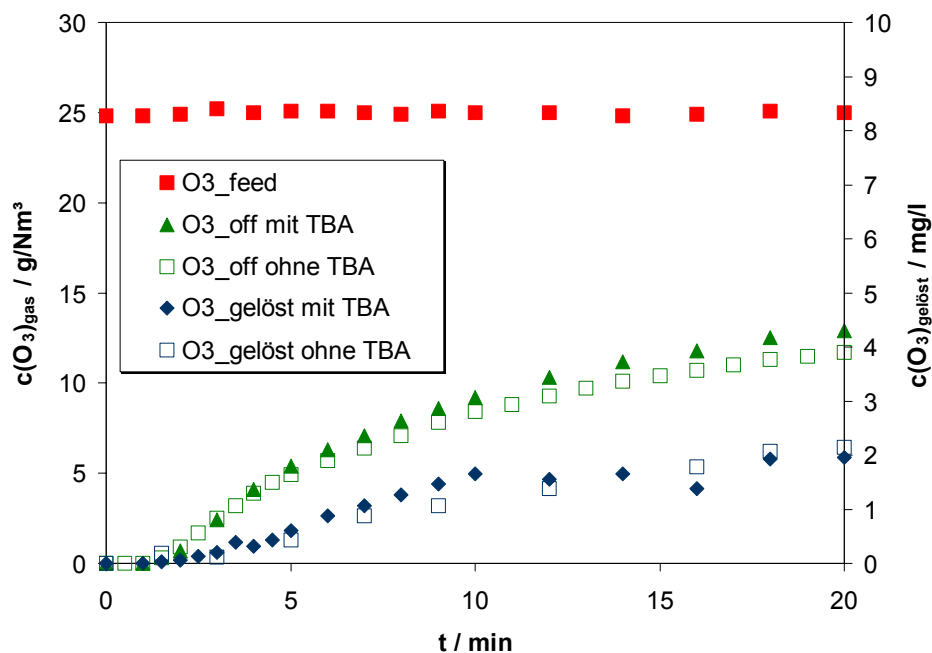


Abbildung 7-9: Zeitliche Verläufe der Ozonkonzentrationen im Begasungsreaktor

Es wird ersichtlich, dass die Verwendung von TBA in diesen Versuchen keinen signifikanten Einfluss auf das Ozonzehrungsverhalten hat. Die oben dargestellten Ergebnisse werden in zwei Wiederholungsmessungen unter gleichen Versuchsbedingungen bestätigt.

Im Folgenden wird nun der Einfluss einer organischen Hintergrundmatrix (CSB) auf den Abbau der Moschusverbindungen und auf das Ozonzehrungsverhalten vorgestellt.

Bei den verwendeten Wasserproben handelt es sich zum Einen um VE-H₂O und zum Anderen um Abwasser aus dem Großklärwerk Köln-Stammheim. Das untersuchte Abwasser wurde aus dem Ablauf der Nachklärung entnommen und spätestens 5 Stunden nach der Entnahme verarbeitet.

Die Wassercharakteristika sind in Tabelle 7-4 aufgeführt.

Tabelle 7-4: Eigenschaften der verwendeten Medien

Medium	T [°C]	pH [-]	DOC ₀ [mg(C)/l]	CSB ₀ [mg(O ₂)/l]
VE-Wasser	23,1	7,0	0,102	< 5
Abwasser	23,2	7,1	8,369	18,7

Mit Hilfe der Abbildung 7-10 kann verdeutlicht werden, dass durch die organische Hintergrundmatrix der Abbau von Galaxolid und Tonalid verlangsamt wird. So zeigt sich, dass der vollständige Abbau von Galaxolid im VE-H₂O bereits nach 5 Minuten, im realen Abwasser aber erst in doppelter Behandlungsdauer im verwendeten Blasensäulenreaktor unter den hier identisch den VE-H₂O Experimenten gewählten Versuchsbedingungen erreicht wird.

Ähnliches Abbauverhalten gilt auch für Tonalid. Auch hier verdoppelt sich die Behandlungsdauer im Abwasser zum Reinwasser bei gleichem Abbaugrad.

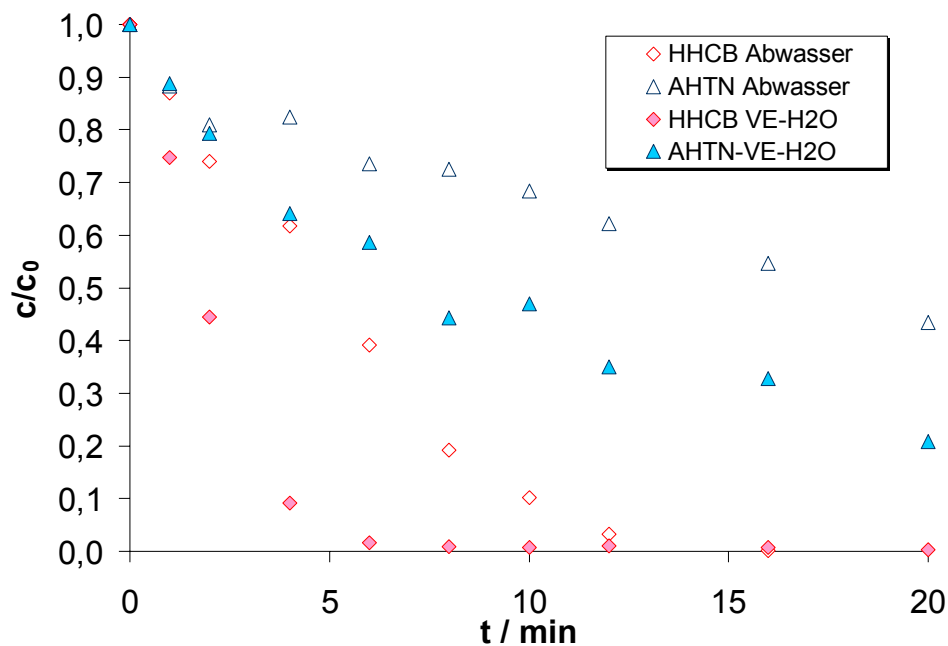


Abbildung 7-10: Abbau von Galaxolid & Tonalid im Blasensäulenreaktor in VE-H₂O und in realem Abwasser

Für Galaxolid wird trotz der Abwassermatrix ein vollständiger Abbau erreicht. Tonalid hingegen wird „nur“ zu etwa 60 % eliminiert, wobei der Strippanteil bei den hier aufgeführten Ergebnissen noch nicht berücksichtigt wurde.

In Abbildung 7-11 ist der während der Ozonung abgebaute CSB über die Zeit aufgetragen. Es handelt sich hierbei um den Abbau an CSB parallel zu dem in Abbildung 7-10 dargestellten Spurenstoffabbau im verwendeten Abwasser des gleichen Versuchs. Der CSB baut sich von 18,7 mg/l auf 13,5 mg/l ab. Der DOC-Wert ändert sich während der Oxidation nur unwesentlich von 8,37 auf 7,50 mg/l.

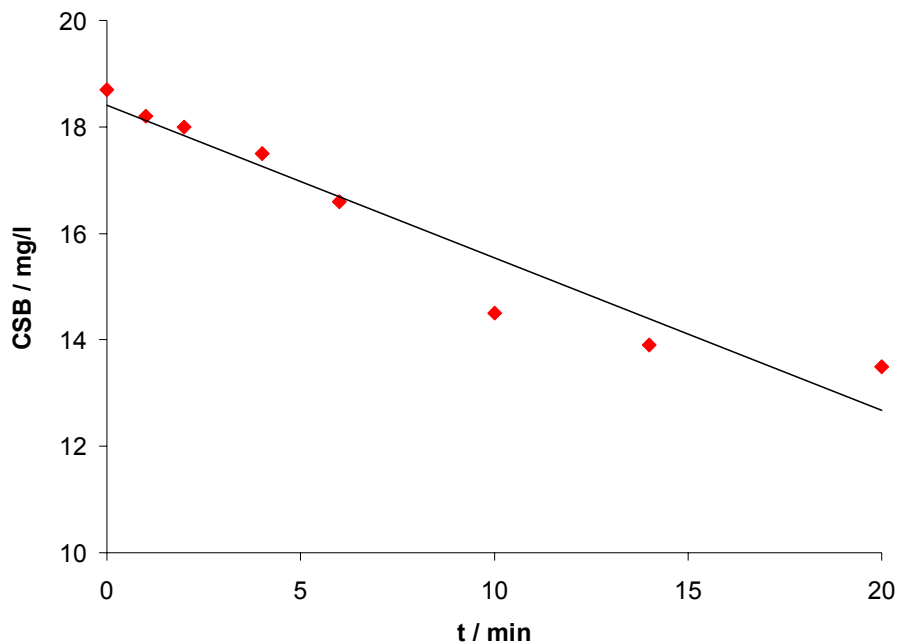


Abbildung 7-11: Abbau von CSB im realen Abwasser

Die Ozonbilanz zu diesen Versuchen wurde bereits in Abbildung 7-5 dargestellt. Hieraus errechnet sich ein Ozonverbrauch von 11 mg O₃ / Liter gereinigtes Abwasser nach 12 Minuten (vollständiger Abbau von Galaxolid im vorliegenden Experiment).

7.1.6.3 Ergebnisse zur Ozonung 25 relevanter Spurenparameter in realen Abwasserkonzentrationen

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse zum Abbau von 25 relevanten Spurenstoffen aus diesem Gesamtforschungsprogramm vorgestellt.

Im Rahmen des Messprogramms wird das Abwasser aus der Nachklärung des Großklärwerks Köln-Stammheim verwendet. Der Zeitraum zwischen der Probenahme am Klärwerk und dem letzten Ozon-Versuch (Batch) eines Messblocks betrug maximal 5 Stunden, so dass ein Stoffabbau durch biologische Vorgänge nach der Probenahme am Klärwerk weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Im Mittelpunkt der Ergebnisdarstellung und Auswertung stehen im Folgenden vier Messblöcke im Zeitraum vom 12.04.05 bis zum 21.04.05.

7.1.6.3.1 Charakterisierung der organischen Hintergrundmatrix des Abwassers aus dem GWK Köln-Stammheim

Im Fokus der folgenden Versuchsauswertung und Ergebnisdarstellung stehen vier Messblöcke. Der am 12.04.05 durchgeführte Messblock wird nachfolgend mit (A), der Messblock vom 14.04.05 mit (B), die am 19.04.05 durchgeführte Versuchsreihe mit (C) und der letzte Messblock vom 21.04.05 mit (D) gekennzeichnet.

An jedem Versuchstag werden zur Charakterisierung des Abwassers die Temperatur, der pH-Wert und die Summenparameter DOC und CSB bestimmt.

Tabelle 7-5: Eigenschaften der Abwässer aus den 4 Messblöcken

Messblock	T [°C]	pH [-]	DOC ₀ [mg(C)/l]	CSB ₀ [mg(O ₂)/l]	CSB ₂₀ [mg(O ₂)/l]
A	21,8	7,2	8,56	27,3	19,6
B	22,0	7,5	9,47	34,1	28,1
C	22,2	7,3	9,44	28,8	23,9
D	23,0	7,2	6,18	21,1	17,1

Während der Ozonbehandlung erfährt das Abwasser keine nennenswerte Änderung der Temperatur und des pH-Wertes. Der DOC Gehalt verringert sich um etwa 0,5 mg/l nach einer Ozonbehandlung von 20 Minuten. Der CSB Abbau nach 20 Minuten ist in der Tabelle 7-5 mit aufgeführt.

7.1.6.3.2 Ozonbilanz und Ozonverbrauch

Über eine Ozonbilanz um den Ozonreaktor (vgl. Kapitel 7.1.4) kann das verbrauchte Ozon pro gereinigten Liter Abwasser während der Ozonbehandlung berechnet werden.

In Abbildung 7-12 sind exemplarisch für die Messblöcke B und D die Ozonkonzentrationsprofile im Reaktor über die Zeit vorgestellt. Wie aus Abbildung 7-12 deutlich wird, ist das Abwasser aus den beiden zuvor genannten Messblöcken unterschiedlich stark durch die organischen Hintergrundmatrix (DOC / CSB) belastet.

Beim Vergleich der beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass das Ozonzehrungsverhalten, welches grundsätzlich durch den organische Hintergrund beeinflusst wird hier kaum messbar variiert.

Innerhalb der ersten zwei Minuten der Ozonbehandlung wird das in den Reaktor eingetragene Ozon in beiden Messblöcken vollständig verbraucht. Erst nach einer Be-

handlungsdauer von etwa drei Minuten stellt sich im Abwasser eine gelöste Ozonkonzentration ein, die am Ende der maximalen Ozonbehandlung (nach 20 min) im Messblock B 1,9 mg/l und im Messblock D 2,6 mg/l beträgt.

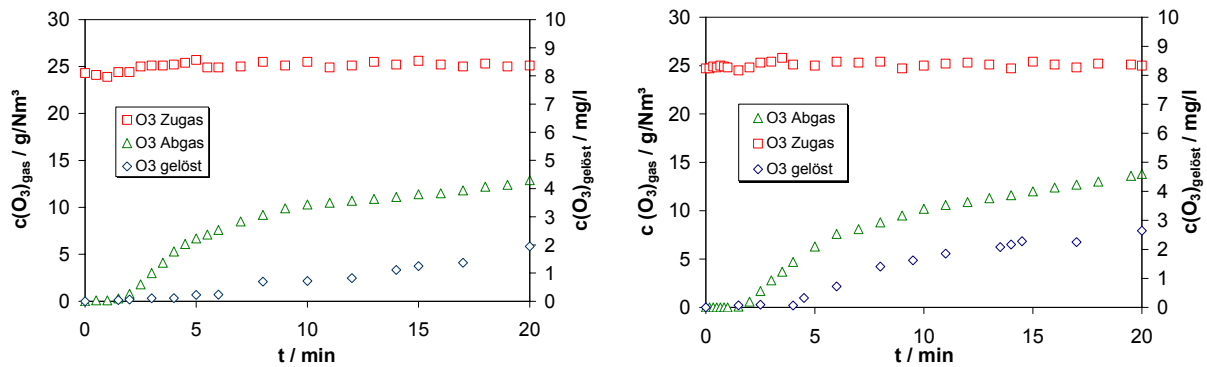


Abbildung 7-12: Ozonkonzentrationsprofile während der Abwasserbehandlung im Blasenreaktor (exemplarisch für die Messblöcke: links B & rechts D)

In Tabelle 7-6 sind resultierend aus den oben präsentierten Ozonbilanzen die Mengen an verbrauchtem Ozon pro gereinigten Liter Abwasser nach 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten Versuchslaufzeit dargestellt (Erläuterung siehe Kapitel 7.1.4).

Tabelle 7-6: Ozonverbrauch in mg pro Liter gereinigten Abwassers

Probenahme t [min]	Messblock B [mg/l]	Messblock D [mg/l]
3	4,3	4,0
5	6,5	6,2
10	10,9	10,3
15	15,0	14,1
20	17,8	16,9

In den folgenden Kapiteln werden die aus den Batchversuchen ermittelten Konzentrations-Zeit-Diagramme für alle 25 Spurenstoffe vorgestellt. Mit Hilfe der Tabelle 7-6 kann entsprechend den einzelnen Abbaukurven für die beiden Messblöcke B und D die verbrauchte Ozonmenge entnommen werden.

7.1.6.3.3 Abbau von Röntgenkontrastmitteln im Abwasser

In Abbildung 7-13 und Abbildung 7-14 sind die Konzentrationsverläufe der untersuchten Röntgenkontrastmittel (RKM) über die Zeit aufgetragen. Abbildung 7-13 dient zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Messmethode bzw. des Versuchsaufbaus. Dies zeigt sich in den vergleichbaren Abbaucharakteristika (Abbauverhalten) von Iopamidol in allen drei hier aufgeführten Messblöcken.

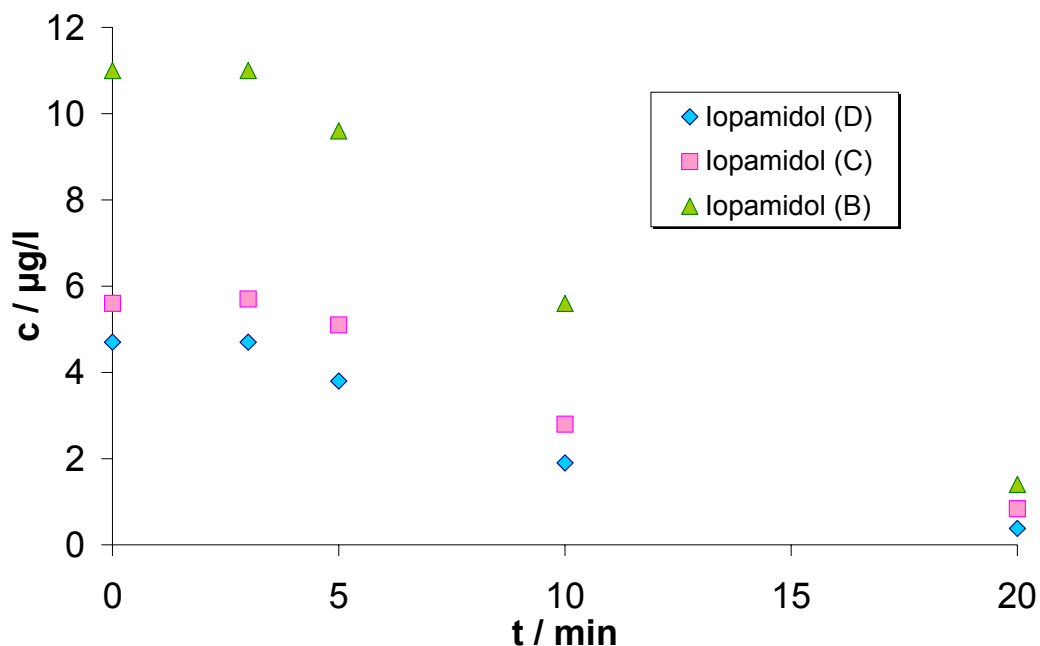


Abbildung 7-13: Iopamidol, Reproduzierbarkeit der Messmethode

In Abbildung 7-14 ist nun das Abbauverhalten aller vier untersuchten RKM dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass Iopamidol, Iopromid und Iomeprol unter den hier gewählten Bedingungen in 20 Minuten Ozonbehandlung recht deutlich abgebaut werden. Iopamidol kann von 11 auf 1,4 µg/l, Iomeprol von 11,7 auf 1,2 µg/l und Iopromid von 4,2 auf < 0,5 µg/l reduziert werden. Die einzige Ausnahme bildet Amidotrizoesäure. Sie scheint über Ozon nicht abgebaut werden zu können.

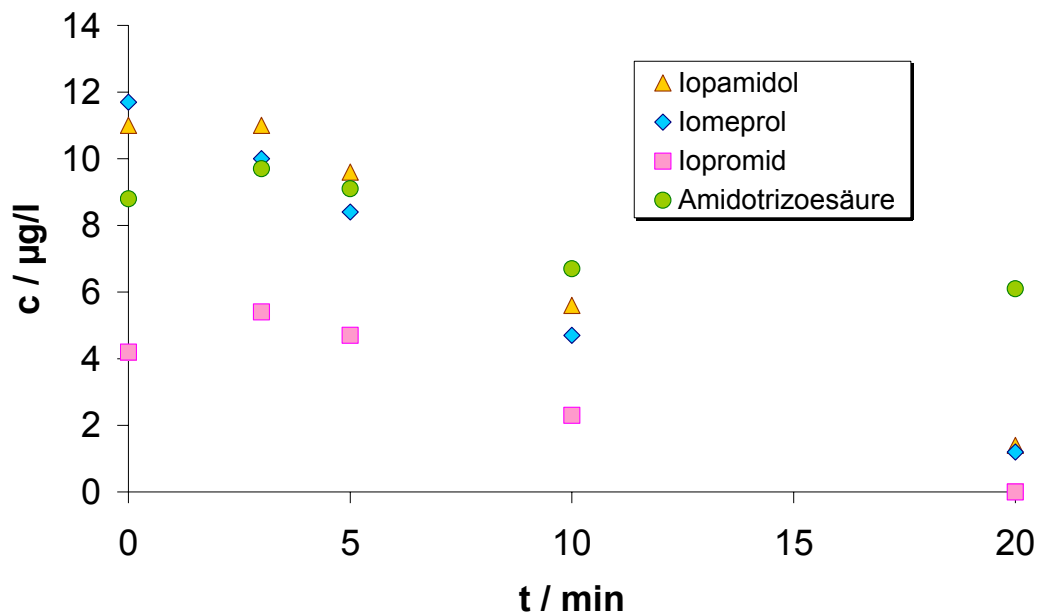


Abbildung 7-14: Röntgenkontrastmittel, Messblock B

Nach der ersten initialen Ozon-Nullschluck-Phase in der das Ozon mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit über die organische Abwassermatrix verbraucht wird (siehe Abbildung 7-12) folgt die Ozonzehrung einem moderaten Ozonzerfallsgesetz 1. Ordnung. Für alle Oxidationsmechanismen während der Ozonbehandlung im Blasensäulenreaktor müssen daher sowohl der direkte Reaktionsweg über das O_3 , als auch der indirekte radikalische Reaktionsweg über die sich bildenden OH-Radikale berücksichtigt werden. Über diesen Ansatz ist der Abbau der ozonrefraktären Verbindungen, wie es die RKM sind zu verstehen. Wie in Abbildung 7-14 gezeigt wird, setzt ein Abbau der drei Störstoffe lopamidol, lomeprol und lopromid nach etwa 2 bis 3 minütiger Ozonbegasung ein. Jediglich die Amidotrizoensäure scheint auch über einen radikalischen Eliminationsweg nicht abgebaut zu werden.

7.1.6.3.4 Abbau von Pharmaka im Abwasser

In den Abbildung 7-15 und Abbildung 7-16 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe derjenigen Arzneimittelstoffe aufgetragen, deren Konzentrationen im Abwasser eine Auswertung zulassen. Hierbei sind die Pharmazeutika, deren Startkonzentrationen über $1 \mu\text{g/l}$ liegen in Abbildung 7-15 und derer, die darunter liegen ($c_0 < 1 \mu\text{g/l}$), in Abbildung 7-16 zusammengefasst.

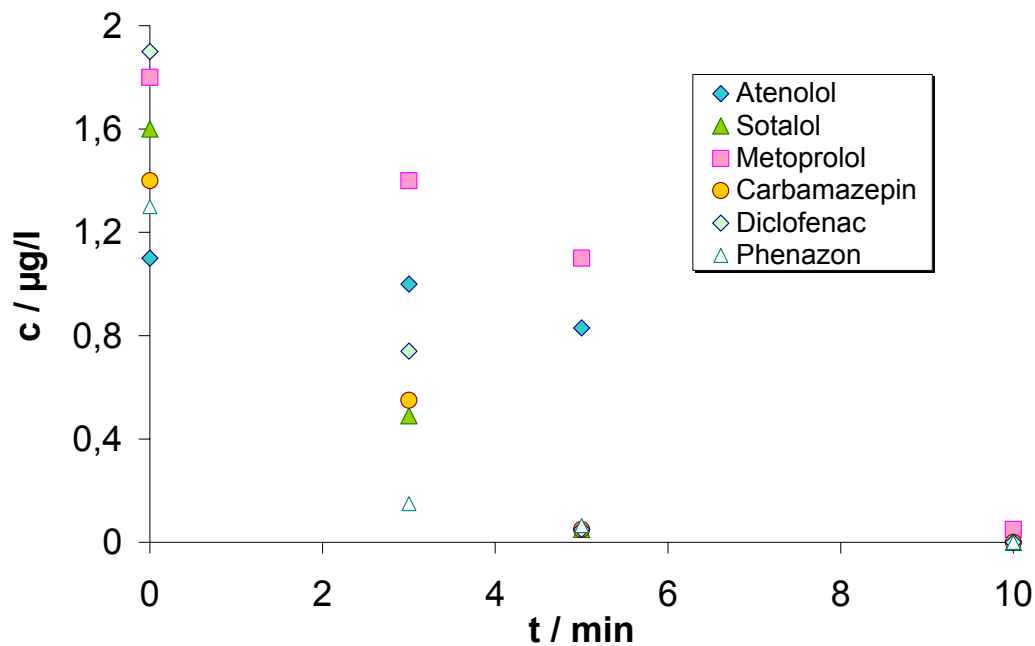


Abbildung 7-15: Ausgewählte Pharmaka mit Startkonzentrationen $c_0 > 1 \mu\text{g/l}$, Messblock C

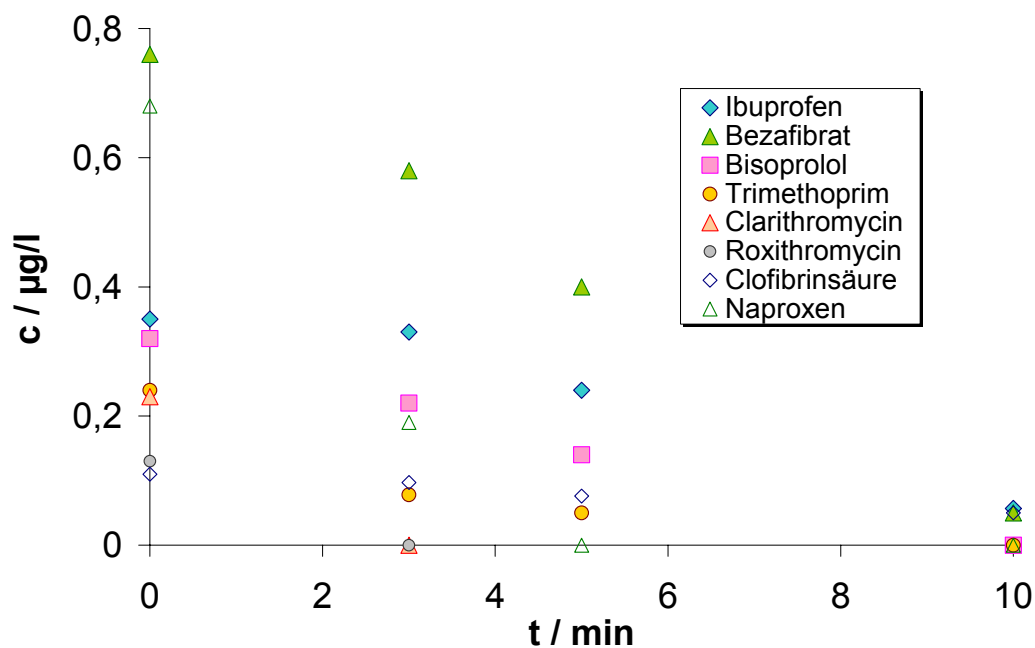


Abbildung 7-16: Ausgewählte Pharmaka mit Startkonzentrationen $c_0 < 1 \mu\text{g/l}$, Messblock C

In den beiden Abbildungen kann gezeigt werden, dass alle untersuchten Pharmaka nach einer Ozonbehandlung von 10 Minuten nicht mehr oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von $0,05 \mu\text{g/l}$ nachzuweisen sind. Phenazon, Naproxen, Diclofenac, So-

talol, Carbamazepin, Roxithromycin und Clarithromycin sind schon nach fünfminütiger Ozonung bis zur BG vollständig abgebaut. Die Ozonverbräuche sind Tabelle 7-6 zu entnehmen.

Propranolol und Erithromycin können in keinem der Messblöcke A bis D im biologisch vorgereinigten Abwasser detektiert werden.

7.1.6.3.5 Abbau von Industriechemikalien im Abwasser

Analog zu den bisherigen Darstellungen werden in Abbildung 7-17 die Abbaukurven der hier untersuchten Industriechemikalien vorgestellt. Sowohl für Bisphenol A, als auch für 4-Nonylphenol konnten sehr hohe Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Ozon ermittelt werden (vgl. Tabelle 7-3). Hierüber erklärt sich auch ein rascher Abbau der beiden Stoffe im Abwasser.

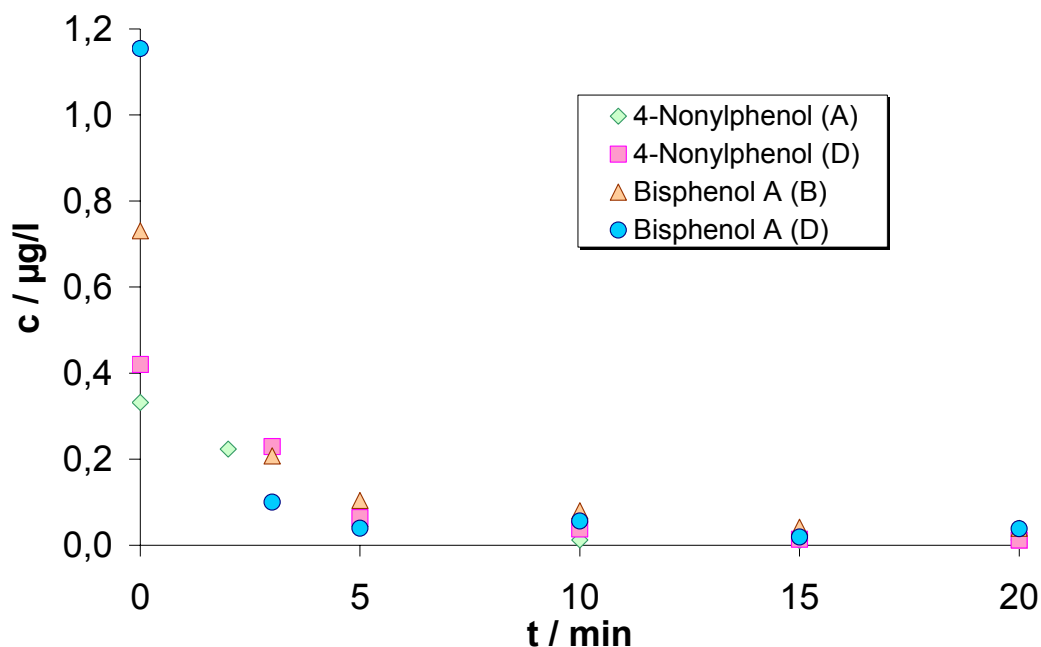


Abbildung 7-17: Bisphenol A & 4-Nonylphenol

Beide Verbindungen sind bereits nach fünf Minuten Ozonbehandlung bis zur BG abgebaut. Zudem wird hier ersichtlich, dass dieses Ergebnis unabhängig von der Startkonzentration erreicht wird.

Für Octylphenol kann in drei der vier Messblöcke nach einer Ozonbehandlung von 10 Minuten kein Nachweis oberhalb der BG ($<0,01 \mu\text{g/l}$) mehr erbracht werden.

Als Phenole sind Alkylphenole, hier das 4-Nonylphenol und das tert-Octylphenol sehr gut durch Ozon abbaubar. Ike et al. konnten den Abbau von Nonylphenol mit einer Startkonzentration von 1 mg/l im Labor nachweisen und einen Abbau von 80 % in sechs Minuten Ozonung erzielen.

Die gute Abbaubarkeit von Bisphenol A liegt an der phenolischen Struktur dieser Verbindung. Die hier gemessene schnelle Elimination von Bisphenol mit Ozon konnte sowohl bereits unter Laborbedingungen [LEE03], als auch in einer Versuchsanlage [NAK02] erzielt werden.

7.1.6.3.6 Abbau von Triclosan und synthetischen Moschusverbindungen im Abwasser

Die Tatsache, dass Triclosan relativ leicht durch Ozon abgebaut wird, verdankt die Verbindung seinen zwei aromatischen Ringen, von denen einer eine Phenolgruppe trägt. Anhand Abbildung 7-18 kann gezeigt werden, dass Triclosan auch in realer Abwassermatrix sehr rasch bis zur Bestimmungsgrenze mit Ozon oxidiert werden kann. Eine Behandlungsdauer von fünf Minuten reicht auch hier aus, um Triclosan fast vollständig zu entfernen.

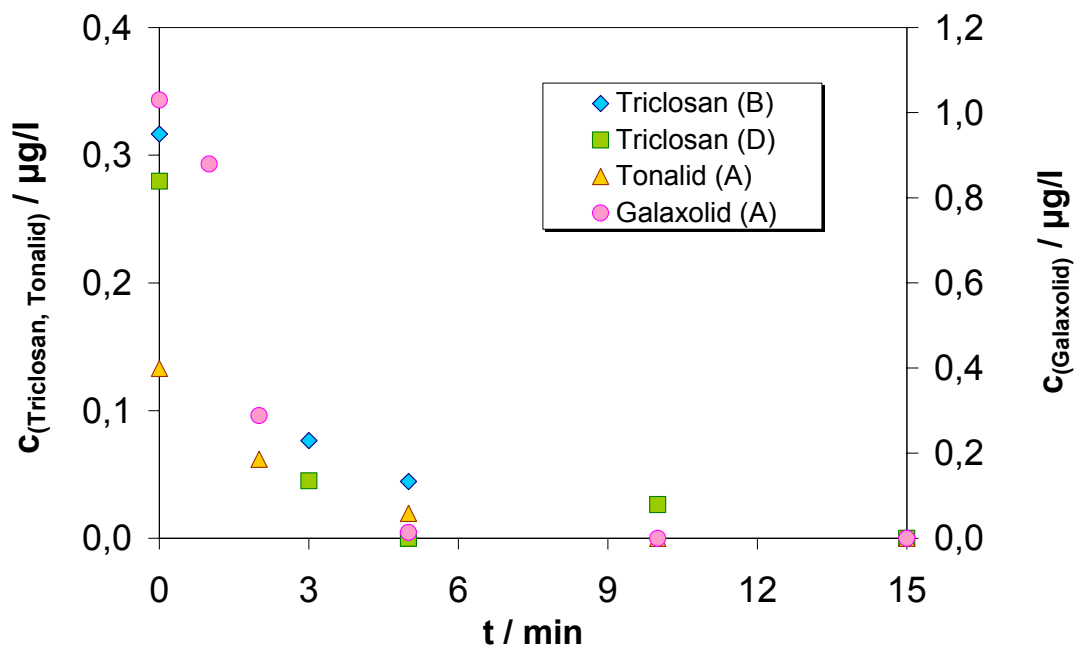


Abbildung 7-18: Abbau von Triclosan, Tonalid und Galaxolid

Das Abbauverhalten der beiden Moschusverbindungen wurde bereits in den Kapiteln 7.1.6.1 und 7.1.6.2 tiefergehend beschrieben und diskutiert. Hier wurden die Stoffe im Abwasser allerdings angereichert. Die Auswertung der Ergebnisse ohne Zudosierung ergibt, wie in Abbildung 7-18 ersichtlich, einen vollständigen Abbau beider Verbindungen nach 5 Minuten. Der „vollständige“ Abbau von Tonalid überrascht ein wenig, da die gemessene Reaktionskonstante von $8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf ein eher langsames Abbauverhalten schließen lässt. Es ist also davon auszugehen, dass die in Kapitel 7.1.6.1 quantifizierte Stripp-Wirkung hauptverantwortlich für den schnellen Abbau dieses Stoffes ist. Auch ist ein möglicher Abbau über OH-Radikale nicht außer acht zu lassen.

7.1.6.3.7 Abbau phosphororganischer Flammhemmer im Abwasser

Im Folgenden stehen nun die phosphororganischen Flammschutzmittel im Fokus der Betrachtung.

Sowohl Tri-n-butylphosphat (TnBP), als auch Tri-i-butylphosphat (TiBP) gehören zu den aliphatischen Verbindungen, die im Allgemeinen nur sehr langsam mit Ozon reagieren.

Da zu diesen beiden Stoffen keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorliegen, ist eine weitergehende Interpretation der in Abbildung 7-19 aufgeführten Abbaukurven nur unzureichend möglich.

Es bleibt allerdings festzuhalten, dass - wie in Abbildung 7-19 deutlich wird - sowohl TiBP, als auch TnBP im Abwasser über die reine Ozonung abgebaut werden können.

Der Abbau erfolgt im Vergleich zu einer Reihe von Arzneistoffen recht langsam, dennoch ist eine deutliche Abnahme der Schadstoffkonzentrationen während der Behandlung zu verzeichnen. Es ist zu erwähnen, dass dieses Ergebnis in den weiteren Messblöcken reproduziert werden kann und nur zur besseren Übersichtlichkeit die Messblöcke A und D zur Darstellung der Ergebnisse ausgewählt wurden.

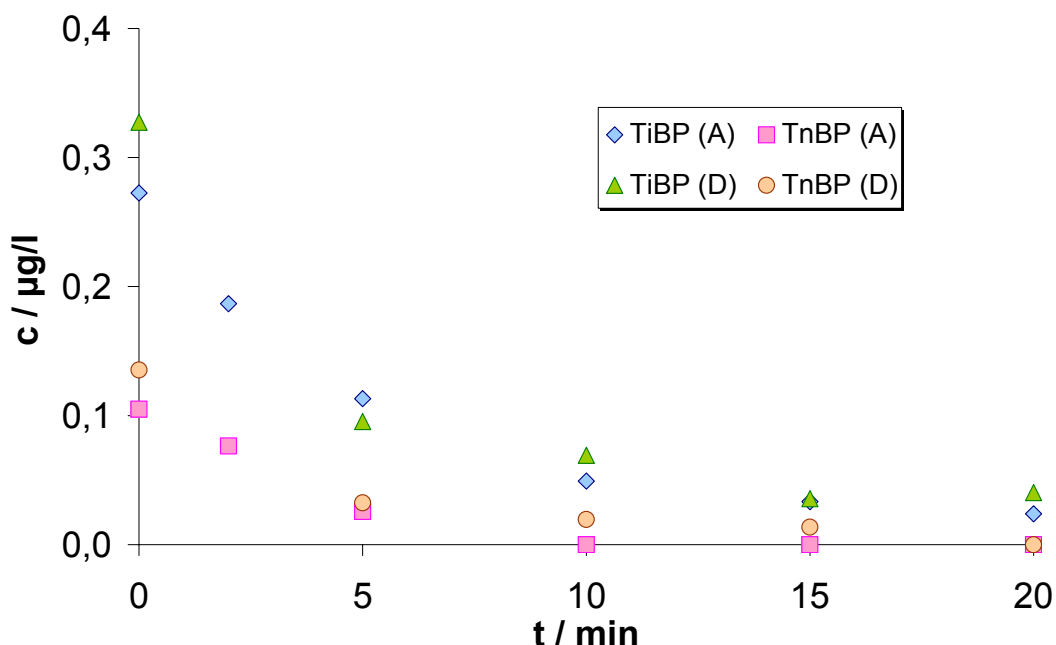


Abbildung 7-19: Abbau unchlorierter phosphororganischer Verbindungen

Im Weiteren werden nun die Ergebnisse zu den chlorierten Organophosphaten vorgestellt.

Eine Strukturanalyse zeigt, dass alle drei Verbindungen nicht über funktionelle Gruppen verfügen, die auf eine hohe Ozonreaktivität hinweisen könnte. Alle drei Vertreter der chlorierten Flammhemmer weisen dementsprechend keine hohe Reaktivität im ozonisierten Abwasser auf. Die Abbauversuche ergeben für TCEP eine Abnahme der Konzentration im Abwasser von 0,36 auf 0,27 $\mu\text{g/l}$, für TDCP von 0,2 $\mu\text{g/l}$ auf 0,16 $\mu\text{g/l}$ und schließlich für TCPP eine Konzentrationsänderung um 0,85 $\mu\text{g/l}$ ($2,38 \mu\text{g/l} \rightarrow 1,53 \mu\text{g/l}$). Auch die auswertbaren Messwerte aus den drei weiteren Messblöcken ergeben keine signifikante Änderung der Konzentrationen durch eine Ozonbehandlung.

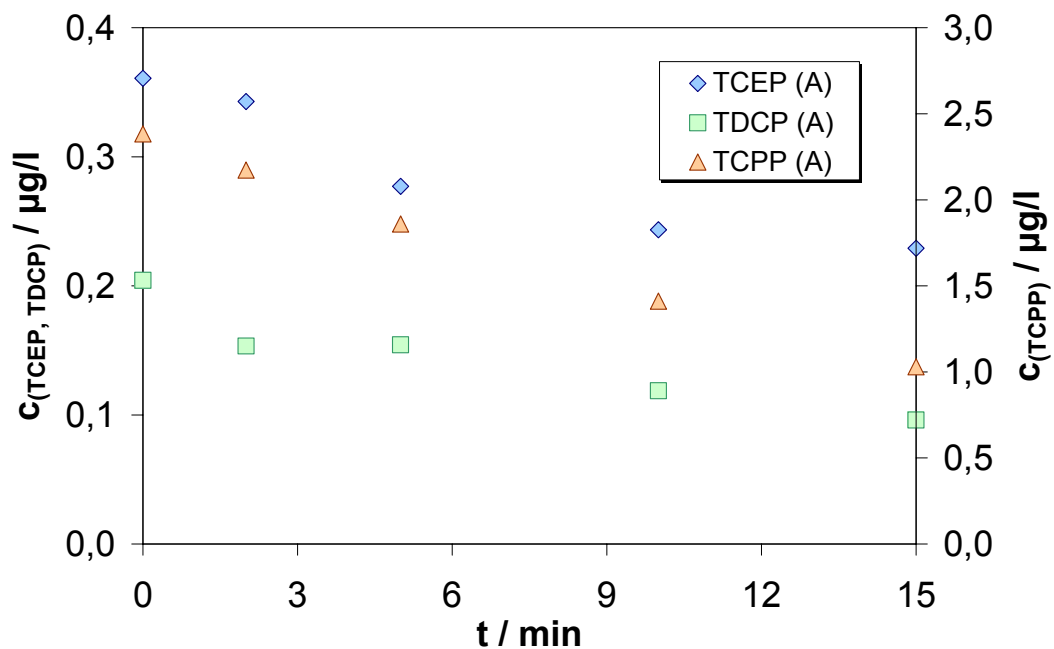


Abbildung 7-20: Elimination chlorierter phosphororganischer Verbindungen

7.2 Derzeitiger Entwicklungsstand von AOP-Verfahren inklusive Ultraschall

Ultraschall hat eine vielfältige Anwendung in bei der Behandlung von Abwasser gefunden oder zumindest ist seine Anwendung hierfür vorgeschlagen worden. In der populärwissenschaftlichen [Sch05], aber auch in der wissenschaftlichen Literatur wird häufig nicht klar zwischen den rein mechanischen und den chemischen Phänomenen unterschieden. Beide beruhen auf der Kavitation, haben aber durchaus verschiedene Wirkung. Bei der Kavitation (s. unten) entstehen Wasserjets, die Verunreinigungen von Oberflächen abtragen können (z. B. das Ultraschallbad beim Optiker). Im Trink- und Abwasserbereich können Bakterienaggregate, die typischerweise einer Desinfektion widerstehen, aufgelöst und so einer Desinfektion durch Chlor oder UV zugeführt werden [Joy03, Mas03]. Kleinere Objekte, wie die Bakterien selbst, werden vergleichsweise langsamer inaktiviert. Dagegen lassen sich größere Objekte, z.B. Notolken, die zur Gruppe des Planktons zählen und ein Problem bei der Aufbereitung von Talsperrenwasser darstellen [Mue95], mit nur geringem Ultraschallaufwand inaktivieren [Mue95, Mue96]. Hierbei wird ihr Chitinpanzer durch die Wasserjets durchbohrt. In all diesen Prozessen, bei denen Wasserjets eine Rolle spielen, ist die Effizienz des Ultraschalls bei niedrigen Frequenzen sehr viel größer als bei hohen [Nei01]. Das gilt auch für den Abbau von Polymeren durch die Scherkräfte der Wasserjets [Por97]. Zu dieser Gruppe der Wirkung des Ultraschalls gehört auch die Behandlung von Klärschlamm [Nei01] und die Solubilisierung sich nur langsam lösender, adsorbierter Stoffe [Tie01a]. Die Ultraschall-Behandlung des *Klärschlamm*s ist trotz hoher Kosten und noch nicht vollständig gelöster technischer Probleme (Korrosionen an den Oberflächen der Schallgeber, Lochfraß an anderen Bauteilen) möglicherweise eine Technologie, die in der Abwassertechnik Eingang finden könnte [Mül00, Mül01, Mül03, Böc05, Nei00, Tie02, Tie01b].

Ultraschall gehört zusammen mit UV/H₂O₂, Ozon/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton Reaktion) und ionisierender Strahlung zu den AOPs [Gla87, Son93, Son96]. Sie alle haben gemeinsam, dass die Wasserinhaltsstoffe durch die überaus reaktiven [•]OH-Radikale abgebaut werden. Doch nimmt hier der Ultraschall hinsichtlich des physikalischen Prinzips der Bildung von [•]OH Radikalen eine Sonderstellung ein.

Um diesen Unterschied besser zu verdeutlichen, soll zuerst auf die anderen AOPs eingegangen werden.

Beim **H₂O₂/UV Prozess** wird das H₂O₂ photolytisch in zwei [•]OH-Radikale gespalten. Da bei der Anregung ein dissoziativer Zustand erreicht wird, ist die Quantenausbeute (Mol Produkt pro Mol absorbierter Quanten) der Spaltung 1.0, d. h. es werden zwei [•]OH gebildet [Reaktion (Gl. 7-7)].



Da die Hälfte der gebildeten $\cdot\text{OH}$ im Lösungsmittelkäfig rekombinieren, liegt die wirksame $\cdot\text{OH}$ -Quantenausbeute, Φ nur bei einem Wert von 1 [Leg93].

Die UV-Absorption des H_2O_2 ist nur sehr gering ($20 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ Hauptemission des Quecksilberniederdruckstrahlers; Abbildung 7-21). Die Absorption steigt im UV auch nicht so stark an, sodass andere UV-Strahler, z.B. der Quecksilbermitteldruckstrahler, hier eine merkliche Verbesserung bringen könnten.

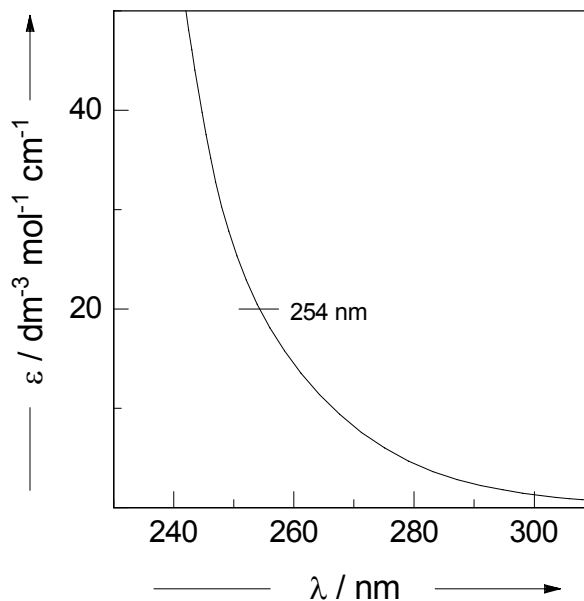


Abbildung 7-21: UV-Spektrum von H_2O_2

Daraus folgen zwei Probleme: Für eine effiziente UV-Absorption des H_2O_2 werden entweder hohe Schichtdicken oder hohe H_2O_2 -Konzentrationen benötigt. Ferner wird durch im UV absorbierende Wasserinhaltsstoffe in Konkurrenz zum H_2O_2 das UV-Licht geschwächt und deswegen sind gerade im Abwasser hohe Schichtdicken nicht erreichbar.

Der **UV/Ozon-Prozess** hat den Vorteil, dass das Ozon einen sehr viel höheren Absorptionskoeffizienten, ϵ als das H_2O_2 ($\epsilon_{260 \text{ nm}} = 3300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) hat. Dieser Vorteil wird jedoch durch die geringe $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute wettgemacht, die nur bei etwa 10 % liegt, da andere Reaktionen, die nicht zu $\cdot\text{OH}$ führen, konkurrieren [Rei03]. Der Mechanismus der $\cdot\text{OH}$ -Bildung ist vielstufig und wird in der angegebenen Referenz diskutiert. Die Stöchiometrie ist in Reaktion (Gl. 7-8) angegeben.



Es ist evident, dass der UV/Ozon-Prozess nicht nur durch die geringe $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute, sondern auch durch die Notwendigkeit, einen Ozonisator und UV-Lampen zu installieren und zu betreiben, teuer ist.

Ozon kann auch durch eine Reaktion mit H_2O_2 zur Bildung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen genutzt werden. In diesem **$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Prozess** reagiert das Anion des H_2O_2 mit dem Ozon nach Reaktion (Gl. 7-9).



$\text{O}_3^{\bullet-}$ ist nur bei sehr hohem pH stabil, und bei den hier relevanten pH-Bereichen reagiert es rasch mit Wasser zu einem $\cdot\text{OH}$ -Radikal [Reaktion (Gl. 7-10)].



Das HO_2^\cdot -Radikal ist eine schwache Säure [$\text{pK}_A(\text{HO}_2^\cdot) = 4,8$] und liegt somit unter Abwasserbedingungen stets weitgehend als $\text{O}_2^{\bullet-}$ vor. Dieses reagiert nach Reaktion (Gl. 7-11) mit dem Ozon zu $\text{O}_3^{\bullet-}$ und damit zu weiteren $\cdot\text{OH}$ -Radikalen.



Da Reaktion (Gl. 7-9) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, hängt die $\cdot\text{OH}$ -Bildungsrate stark vom pH ab und wird durch eine Anhebung des pH [$\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6$; $k_3 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] ganz wesentlich beschleunigt, bzw. im Säuren sehr stark gehemmt.

Die **Fenton-Reaktion**, [Reaktion (Gl. 7-26)], wird im Allgemeinen in saurer Lösung durchgeführt.

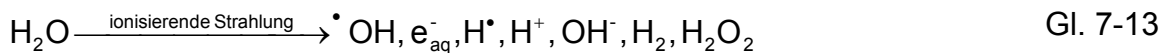


Daraus resultieren die Nachteile, dass nach der Behandlung der pH zurückgeführt und auch das Fe^{3+} gefällt und abfiltriert werden muss. Dennoch bleibt die Fenton-Reaktion eine sehr interessante Alternative zu den anderen AOPs, und es bedarf weiterer Prüfungen, ob das pH-Problem teilweise überwunden werden kann.

Ionisierende Strahlung wird vor allem in den USA als weiter zu verfolgendes AOP diskutiert, insbesondere im Trinkwasserbereich, der nur bedingt chemische Zusätze erlaubt. Radioaktive Quellen wie ^{60}Co - γ oder ^{137}Cs - γ kommen natürlich nicht in Frage, jedoch werden Beschleuniger in Betracht gezogen, die energiereiche Elektronen (bis 10 MeV) liefern. Ihr großer Vorteil ist ihre große Verlässlichkeit, ihr hoher Wirkungsgrad und die Tatsache, dass sie keine Radioaktivität erzeugen und jederzeit abgeschaltet werden können. Dem gegenüber schlagen große Investitionskosten nicht nur für den Beschleuniger sondern auch für die Abschirmung negativ zu Buche. In günstigen Fällen können die Kosten für den Beschleuniger und die Abschirmung dadurch gesenkt werden, dass das Wasser gestrippt und die Schadstoffe in der Gasphase mit Niederenergie-Elektronenbeschleunigern zerstört werden [Pau95,

Pra95, Pra98, Pra01, Pra03]. Aber auch diese nicht allgemein anwendbare Technologie hat sich bisher noch nicht durchsetzen können.

Durch die Absorption der energiereichen Strahlung durch das Wasser entstehen $\cdot\text{OH}$ -Radikale, hydratisierte Elektronen (e_{aq}^-) und $\text{H}\cdot$ -Atome in strahlenchemischen Ausbeuten (G -Werten; ursprünglich definiert als Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie; in SI Einheiten ist die Dimension $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) von $G(\cdot\text{OH}) = G(e_{\text{aq}}^-) = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ und $G(\text{H}\cdot) = 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ neben geringen Mengen an den so genannten „molekularen Produkten“ H_2 und H_2O_2 [Reaktion (Gl. 7-13)] [Hen69, Son87, Son05, Jon01].



In allen diesen Systemen ist die lokale $\cdot\text{OH}$ -Konzentration nach 10^{-8} s gering (Käfigrekombinations- und Spurreaktionen sind zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen) und die verbliebenen $\cdot\text{OH}$ -Radikale können, ohne weitere Rekombinationsreaktionen [Reaktion (Gl. 7-14)] einzugehen, mit den Wasserinhaltsstoffen reagieren.



Nach dieser Vorbemerkung soll auf **Ultraschall** als AOP eingegangen werden. Hier sind eine Reihe von Besonderheiten zu beachten, die bei anderen AOPs nicht auftreten.

Wenn Ultraschall auf dem Boden einer Wassersäule generiert wird, reflektiert die emittierte Schallwelle am weniger dichten Medium, der Gasphase der Wasseroberfläche. Dabei entsteht eine stehende Welle mit Schallbäuchen und Schallknoten. Ab einer gewissen Schallintensität tritt Kavitation ein. Kleine Luftblasen, die in die Schallbäuche getrieben werden, oszillieren. Während der negativen Druckphase expandieren die Luftblasen und während der positiven Druckphase werden diese komprimiert [You89, Hen87, Hen93]. Um sich die Größendimension dieses Phänomens vorstellen zu können, nehme man an, die Luftblase habe die Größe eines Tennisballs. In der Expansionsphase bläht sie sich auf die Größe eines Fußballs auf, in der Kompressionsphase wird sie zu der Größe einer Erbse komprimiert. Hierbei entstehen in der Gasblase gewaltige Temperaturen [Sus90]. Für Wasser als Medium, einer Frequenz von 355 kHz und verschwindend geringer Alkoholkonzentration (verwendet als Methylradikalquelle für die Methylradikalrekombinationsmethode [Tau99a, Har90a]) haben wir eine Temperatur von 4600 °C abgeschätzt [Rae05].

In der Expansionsphase werden Wasserdampf und leichtflüchtige organische Verbindungen in die Gasblase hineingezogen. Bei den hohen Temperaturen, die in der Kompressionsphase kurzfristig (Größenordnung: 1 μs) erreicht werden, zersetzen sich sowohl Wasserdampf [Reaktion (Gl. 7-15)] als auch die organischen Verbindungen, die in die Gasphase hineingezogen wurden [z.B. Reaktion (Gl. 7-16)]. Bei hohen

Alkoholkonzentrationen (0,5 M tert-Butanol) wird dadurch die mittlere Blasen-temperatur auf 2300 °C erniedrigt. Dies beruht größtenteils auf den verschiedenen endothermen Reaktionen, die dann unter diesen Bedingungen ablaufen [Rea05].



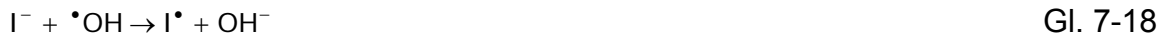
Bei diesen hohen Temperaturen gehen die $\cdot\text{H}$ -Atome endotherme Reaktionen ein, die bei Zimmertemperatur nicht von Bedeutung sind. So reagieren sie z.B. mit dem Wasserdampf zu $\cdot\text{OH}$ -Radikalen [Reaktion (Gl. 7-17)] [Son99].



Radikal-Radikalreaktionen in der heißen Gasphase [z.B. Reaktion (Gl. 7-14)] spielen praktisch keine Rolle, da diese Reaktionen unter diesen Bedingungen reversibel sind und erst dann stattfinden, wenn die Radikale in die kalte wässrige Phase diffundieren.

Die heiße Kavitationsblase ist wahrscheinlich kurzfristig von einer Schicht überkritischen Wassers umgeben (d.h. $T_{\text{H}_2\text{O}} > 648 \text{ K}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} > 217 \text{ bar}$) und es wurde postuliert, dass diese überkritische Zone Beiträge zum Abbau von Wasserinhaltsstoffen, z.B. durch Hydrolyse, beitragen könne [Hua95a]. Diese Vermutung konnte jedoch widerlegt werden [Tau99b] und transientes, überkritisches Wasser leistet aller Wahrscheinlichkeit nach keinen wesentlichen Beitrag zum primären Abbau der Wasserinhaltsstoffe (Fragmentierung von Radikalen sind nicht auszuschließen).

Da in der Kavitationsblase ein guter Teil des Wasserdampfs nach den Reaktionen (Gl. 7-12) und (Gl. 7-14) zersetzt wird und die $\cdot\text{OH}$ -Radikale in der Gasphase nicht nach Reaktion (Gl. 7-14) rekombinieren, erreichen diese die wässrige Lösung. Dort bildet sich um die wieder auf Normalgröße komprimierte Blase eine Schicht von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen. Diese liegen dort in hoher Konzentration, in der Nähe von 10^{-2} M , vor. Da die Konzentration der Wasserinhaltsstoffe vergleichsweise niedrig ist (ihre wirksame Fängerkapazität, Produkt aus Konzentration und Geschwindigkeitskonstante, ist somit gering), haben die $\cdot\text{OH}$ -Radikale eine gute Chance, gemäß Reaktion (Gl. 7-14) miteinander zu reagieren, und H_2O_2 ist deshalb ein typisches Produkt der Ultraschallbehandlung wässriger Lösungen. Diese hohe lokale $\cdot\text{OH}$ -Radikalkonzentration ist ein Phänomen der Behandlung mit Ultraschall und wird von keinem anderen AOP erreicht. Um sich eine Vorstellung über die Wirksamkeit eines $\cdot\text{OH}$ -Radikalfängers auf die Unterdrückung der H_2O_2 -Ausbeute zu machen, sei hier auf die Fängerexperimente mit Iodid hingewiesen. Iodid reagiert überaus rasch mit $\cdot\text{OH}$ (Reaktion (Gl. 7-18); $k = 1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Bux88]. Über die Reaktionen (Gl. 7-19) und (Gl. 7-20) entsteht Iod, welches durch I^- komplexiert und als I_3^- bestimmt wird.



In Abbildung 7-22 ist die Energieausbeute (G -Wert; Dimension: $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1} = \text{mol}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) der Iodbildung und die Unterdrückung der H_2O_2 -Ausbeute als Funktion der Iodidkonzentration aufgetragen.

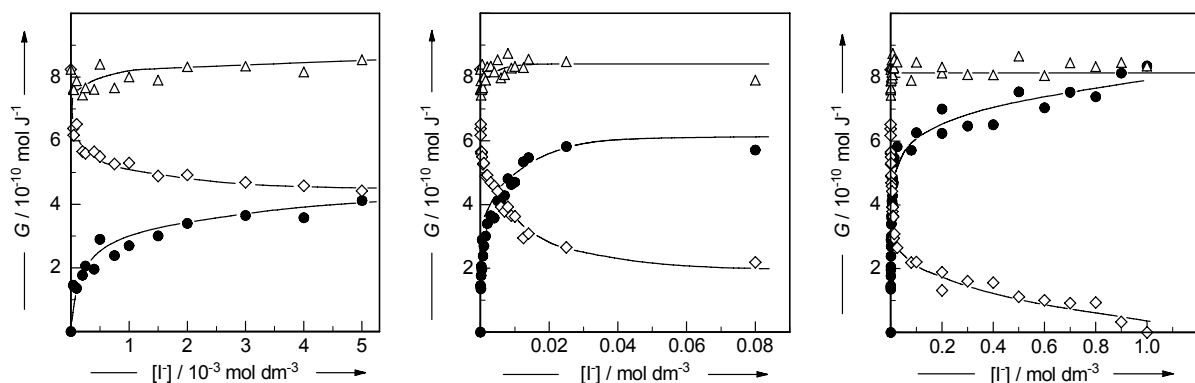


Abbildung 7-22: Bildung von I_3^- (gefüllte Kreise) und H_2O_2 (offene Rauten; die Summe ist durch offene Dreiecke angegeben) bei der Sonolyse wässriger Iodidlösungen als Funktion der Iodidkonzentration [Son99].

Man erkennt aus diesen Daten, dass sehr hohe Iodidkonzentrationen benötigt werden, um die H_2O_2 -Bildung wesentlich zu unterdrücken. Bei 10^{-4} M Iodid, bei der bei den anderen AOPs alle freien $\cdot\text{OH}$ -Radikale schon abgefangen worden wären, sind es hier nur etwa 20%. Der überwiegende Anteil rekombiniert zu H_2O_2 .

Im Vergleich zur Radiolyse (ionisierende Strahlung, s. oben) wird deutlich, dass auch die Energieausbeute (G -Wert) der $\cdot\text{OH}$ -Radikale um einen Faktor von etwa 300, die nutzbare $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute um den Faktor 1000 geringer ist. Dies stellt ein schwerwiegendes Manko dar und soll im weiteren Verlauf bei der Betrachtung des Energiebedarfs für eine Ultraschallbehandlung von Abwasser im Vergleich mit dem anderer AOPs noch detaillierter diskutiert werden. Zuvor sollen jedoch zunächst Phänomene geschildert werden, die für die Radikalbildung und Abbaureaktionen durch Ultraschall typisch sind.

Die $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung ist nicht homogen, da sie nur in den Schwingungsbäuchen der stehenden Wellen stattfindet. Aus diesem Grund muss ausreichend durchgemischt werden.

Der Frequenzbereich des Ultraschalls, der zur Radikalbildung eingesetzt werden kann, liegt zwischen 20 und 1000 kHz mit einem Maximum in der Nähe von 300 kHz (Abbildung 7-23) [Son99]. In Übereinstimmung damit wird für die Nitrit- und Nitratbildung in luftgesättigter Lösung die gleiche Frequenzabhängigkeit gefunden [Tie01a].

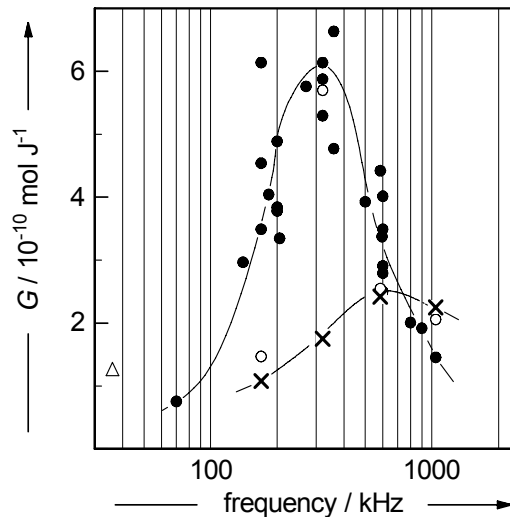


Abbildung 7-23: Energiebezogene Ausbeute (G-Wert) der $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute (gefüllte Kreise) als Funktion der Frequenz des Ultraschalls [Son99]

Die meisten der in der Literatur beschriebenen Ultraschalluntersuchungen wurden bei 20–40 kHz durchgeführt, d. h. in einem Bereich, der für die Radikalbildung suboptimal ist.

Kavitation setzt erst bei einer gewissen Schallintensität ein und die Ausbeute an $\cdot\text{OH}$ steigt mit steigender Leistung an, um ab einer gewissen Leistung einen konstanten Wert anzunehmen [Son99].

Ferner gibt es eine Induktionsperiode, in der die Lösung entgast (Abbildung 7-24).

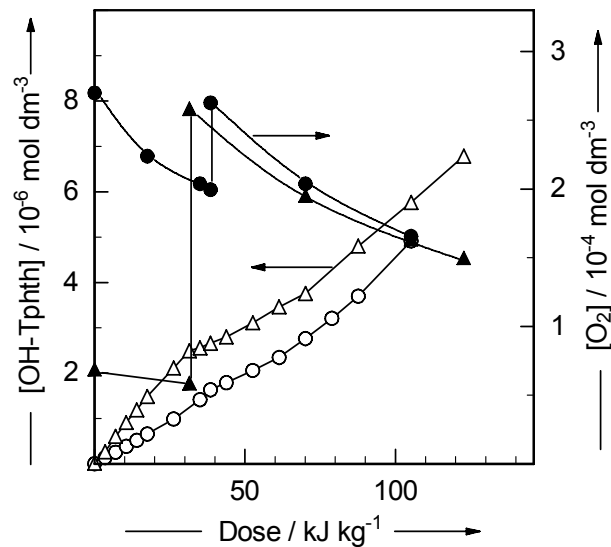


Abbildung 7-24: Entgasen einer luftgesättigten wässrigen Lösung durch Einwirkung von Ultraschall (gefüllte Kreise, rechte Skala) [Son99]. Nach einiger Zeit der Ultraschallbehandlung wurde mit Luft nachgesättigt und der Entgasungsprozess als Funktion der aufgenommenen Ultraschallenergie fortgesetzt. Die durch Terephthalat bestimmte $\cdot\text{OH}$ -Bildung [Fan96] (linke Skala) ist durch offene Symbole dargestellt. In den durch Dreiecke wiedergegebenen Experimenten wurde die Lösung vor der Sonolyse partiell entgast und erst im Verlauf der Reaktion angehoben.

Durch das partielle Entgasen werden für die Radikalbildung optimale Bedingungen geschaffen.

Ein hydrostatischer Überdruck bringt die Kavitation zum Erliegen. Daher darf die über dem Ultraschallgeber stehende Wassersäule eine gewisse Höhe nicht überschreiten und bei der technischen Anwendung des Ultraschalls in der Trinkwasseraufbereitung (zur Abtötung von Plankton – ein nicht auf $\cdot\text{OH}$ -Bildung basierender Prozess, s. o.), waren niedrige Gerinne projektiert (BMFT-Projekt, C. von Sonntag). Desgleichen nimmt die Kavitation und damit die $\cdot\text{OH}$ -Bildung mit steigender Temperatur (Abbildung 7-25) und sinkendem Druck (Abbildung 7-26) ab, da die für die Kompression benötigte Oberflächenspannung des Mediums verschwindet.

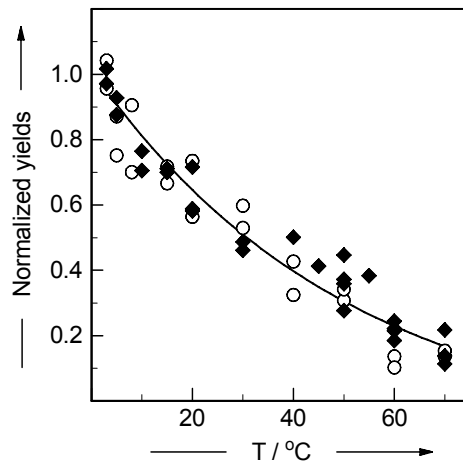


Abbildung 7-25: Normalisierte Ausbeuten ($\cdot\text{OH}$ und H_2O_2) bei der Sonolyse wässriger Lösungen als Funktion der Temperatur [Son99].

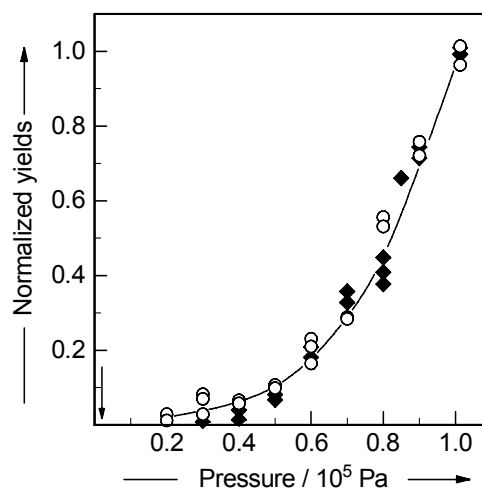


Abbildung 7-26: Normalisierte Ausbeuten ($\cdot\text{OH}$ und H_2O_2) bei der Sonolyse wässriger Lösungen als Funktion des Drucks [Son99].

Besonders bemerkenswert ist die Präferenz des Ultraschalls, unpolare Verbindungen abzubauen [Hen85a]. Dieses Phänomen ist häufig sehr viel bedeutender als die Geschwindigkeitskonstante des $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit den Substraten. Ein typisches Beispiel ist das 4-Nitrophenol ($\text{pK}_\text{A} = 7$), welches als Phenolat-Ion mit dem $\cdot\text{OH}$ -Radikal rascher reagiert als das Phenol selbst, durch Ultraschall aber merklich langsamer abgebaut wird (Abbildung 7-27) [Tau00].

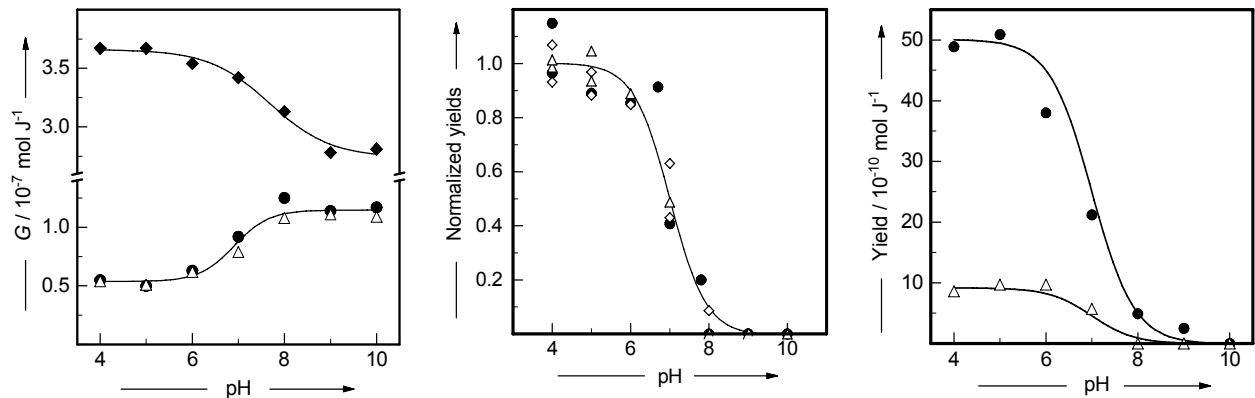


Abbildung 7-27: Abbau von 4-Nitrophenol (links, gefüllte Raute) durch Ultraschall und Bildung einiger seiner sonolytischen Produkte als Funktion des pH Werts (für Details siehe [Tau00]). Die pyrolytischen Produkte verschwinden bei hohem pH vollständig.

Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass unpolare Verbindungen sich an der Grenzfläche Luft/Wasser selbst anreichern, damit ihre lokale Konzentration auch an der Blasenoberfläche erhöht wird. Somit kann sie selbst bei moderaten Dampfdrücken in der Dilatationsphase in die Blase hineingezogen werden und dort pyrolysiert werden. Auch wird sie, nachdem die Blase kollabiert ist, verstärkt den $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ausgesetzt.

Das nicht-dissoziierte 4-Nitrophenol wird auch in die Kavitationsblasen hineingezogen und dort pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte zeigen eine deutliche pH-Abhängigkeit mit einer Halbwertsausbeute beim pK_A -Wert (Abbildung 7-27). Das 4-Chlorphenol ($\text{pK}_A = 9$) verhält sich analog (Abbildung 7-28) [Tau99c].

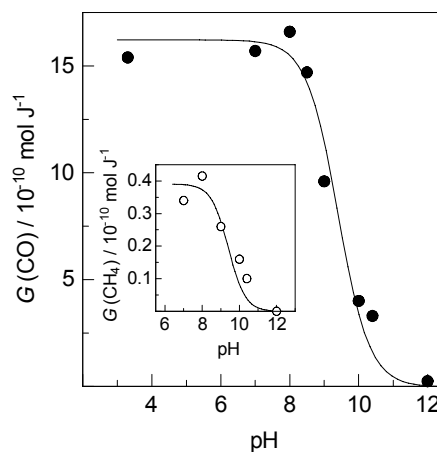


Abbildung 7-28: Sonolyse von 4-Chlorphenol in wässriger Lösung. pH-Abhängigkeit zweier Pyrolyseprodukte, CO und CH_4 [Tau99c].

Durch das Abfangen von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen an der Blasenoberfläche wird die H_2O_2 -Ausbeute erniedrigt. Ein typisches Beispiel wurde in Abbildung 7-22 gezeigt. Das Iodid-Ion reichert sich als negativ geladene Spezies nicht an der Blasenoberfläche an. Hydrophobe Verbindungen unterdrücken die H_2O_2 -Ausbeute jedoch merklich stärker als auf Grund ihrer $\cdot\text{OH}$ -Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu erwarten wäre (eine Zusammenstellung gibt [Bux88]). Dieses Phänomen wurde zuerst von Henglein und Kormann untersucht und gedeutet [Hen85a] und zeigt sich bei allen ungeladenen organischen Verbindungen, z.B. dem tertiären Butanol [Tau99a].

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass beim Abbau von Wasserinhaltsstoffen bei der Ultraschallbehandlung zwei Konkurrenzsituationen zu betrachten sind: Die erste ist die normale Konkurrenz zwischen abzubauenen Wasserinhaltsstoff (S) [Reaktion (Gl. 7-21)] und der Wassermatrix (M) [Reaktion (Gl. 7-22)] um die $\cdot\text{OH}$ -Radikale [Reaktion (Gl. 7-23)].



$$[\text{S}]_0 / [\text{S}] = [\cdot\text{OH}] (1 + k_{15}/k_{16} [\text{M}]) \quad \text{Gl. 7-23}$$

Hier unterscheidet sich der Ultraschall nicht von anderen AOPs. Eine zweite mögliche Konkurrenzsituation ist die Belegung der Blasenoberfläche durch Matrixmoleküle und Moleküle des abzubauenen Wasserinhaltsstoffes. Diese Konkurrenzsituation zwischen zwei hydrophoben Verbindungen scheint bisher nur unzureichend untersucht worden zu sein. Für das hydrophobe Chlorbenzol besteht eine Konkurrenzreaktion gegenüber hydrophilen $\cdot\text{OH}$ -Fängern wie Glukose oder Acetat-Ionen nicht, da letztere die Blasenoberfläche nicht zu belegen vermögen [Tie01a]. Auch der biologisch schlecht abbaubare Benzinzusatzstoff Methyltertiärbutylether (MTBE), der in zunehmenden Maße in den Wasserkreislauf gerät, wird zu ganz wesentlichen Teilen bei einer Ultraschallbehandlung des kontaminierten Wassers über pyrolytische Prozesse abgebaut, die auch durch $\cdot\text{OH}$ -Fänger wie n-Butanol nicht wesentlich unterdrückt werden.

Zusammenstellung der Verbindungen, deren Abbau durch Ultraschall untersucht wurde.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Abbau potentiell umweltrelevanter Schadstoffe befassen. In Tabelle 7-7 sind die bisher durch Ultraschall abgebauten Verbindungen zusammengestellt. Da die Untersuchungen, wenn sie nicht rein grundsätzlicher Art waren, praktisch nur mit einem Blick auf mögliche Kontaminationen des zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwas-

sers oder zur Dekontamination speziell hochkontaminierter begrenzter Grundwasservorkommen (z. B. in der Nähe ehemaliger Munitionsbetriebe) unternommen wurden, ist durch diese Untersuchungen der Katalog der speziellen Probleme des Abwassers [Fah04] nicht abgedeckt. Dennoch ist die durch diese Untersuchungen gewonnene Information ausreichend groß, um die Wirksamkeit des Ultraschalls auch für diese Fragestellung abschätzen zu können, so dass es nicht sinnvoll erscheint, diese auf die Verbindungen des genannten Katalogs hin zu erweitern [Fah04].

Tabelle 7-7: Zusammenstellung der Verbindungen, deren Abbau durch Ultraschall in wässriger Lösung untersucht wurden. In den wenigen Fällen, in denen die Originalarbeit (meist Konferenzberichte) beim Verfassen der Übersicht nicht vorlag, wird ein Übersichtsartikel [Lif03], der auf die Referenz hinweist, angegeben.

Verbindung	Referenz
Acetylen	Ref. [Har90b]
Ameisensäure	Ref. [Anb64a, Har85]
Aminosäuren	Ref. [Sta75]
Atrazin	Ref. [Pet96]
Benzol	Ref. [Oku00]
Biphenyl	Ref. [Oku00]
Carbofuran	Ref. [Lif03]
Chitosan	Ref. [Ula00]
Chloralhydrat	Ref. [Sak77]
3-Chloranilin	Ref. [Dav98]
Chlorbenzol	Ref. [Lif03, Oku00, Dri98]
2-Chlorbiphenyl und höher chlorierte Biphenyle	Ref. [Zha00]
Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW)	Ref. [Nag95, Che94]
Chlorierte Aromaten	Ref. [Oku00, Pet01]
Chloroform	Ref. [Lif03, Che91, Toy90, Che90, Hen84]

4-Chlorphenol	Ref. [Tau99c, Lif03, Ser94]
Chlorpropham (Herbizid)	Ref. [Dav98]
Cyclotrimethyltrinitramin	Ref. [Sie84]
Dextran	Ref. [Por97, Lor95]
1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol	Ref. [Oku00]
Dichlorethan	Ref. [Che91]
Dichlorvos (Insektizid)	Ref. [Sch01]
Di- <i>tert</i> -butyldisulfide	Ref. [Spu70]
Essigsäure	Ref. [Gut86]
Ethanol	Ref. [Gut88]
Ethylbenzol	Ref. [Vis97]
Ethylendiamin	Ref. [Anb67]
Ethylendiamin	Ref. [Anb67]
Glycerinaldehyd	Ref. [Fuc95]
Herbizide	Ref. [Lif03, Dav98, Kot92a]
Hydroxypropylcellulose	Ref. [Mal82]
Kohlenhydrate	Ref. [Por97, Lor95, Fuc95, Heu89, Fuc94, Heu91, Por94, Heu88, Heu86, Por92]
Kohlenwasserstoffe	Ref. [Har90a]
Methan	Ref. [Hen85b]
Methanol	Ref. [Ras95]
Methyl- <i>tert</i> -butylether	Ref. [Lif02, Kan99, Kan98]
Monuron	Ref. [Lif03]

<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Ref. [Mis95]
Naphthalin	Ref. [Lif03]
6-Nitrobenzimidazol-3-carbonsäure	Ref. [And98]
3-Nitrophenol	Ref. [Lif03]
4-Nitrophenol	Ref. [Tau00, Lif03, Hua95b, Bar96, Kot91]
4-Nitrophenolacetat	Ref. [Hua95a, Tau99b]
Nitrophenylester	Ref. [Kri83]
Parathion	Ref. [Kot92a]
PCB	Ref. [Oku00]
Pentachlorphenol	Ref. [Pet96, Pet92]
Phenanthren	Ref. [Lif03]
Phenol	Ref. [Lif03, Pet94, Ber94, Ser92, Cur63, Pet97a]
Phenolische Verbindungen	Ref. [Tak96]
Pivalinsäure	Ref. [Bre96]
Poly(alkylmethacrylate)	Ref. [Mal86]
Poly(vinylpyrrolidon)	Ref. [Gut88]
2-Propanol	Ref. [Anb64b]
Pyridin	Ref. [Cur63]
Schwefelwasserstoff	Ref. [Kot92b]
<i>tert</i> -Butanol	Ref. [Tau99a]
Tetrachlorkohlenstoff	Ref. [Che91, Spu70, Pet97a, Fra96, Wei59, Ali92, Pra57, Che83, Pet97b]
Tetranitromethan	Ref. [Gut88]

Thymine	Ref. [Mea75, Mea73, Seh81]
Trichlorethan	Ref. [Che91]
Trichlorethen	Ref. [Che91, Dri96, Des01]
Trichlorophenol	Ref. [Tie05]
Trinitrotoluol	Ref. [Sie84]

7.3 Voruntersuchungen zur Anwendung von Adsorptiv-Verfahren

7.3.1 Grundlagen der Adsorption aus wässrigen Lösungen

7.3.1.1 Begriffsbestimmung

Um zu einem einheitlichen Verständnis der Adsorption zu gelangen, ist es zunächst notwendig, die Begriffe, die sich in der Adsorptionstechnik eingebürgert haben, eindeutig zu definieren [BAT01].

Adsorption: Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einem Feststoff

Desorption: Entfernung eines adsorbierten Moleküls von einem Feststoff und Überführung in die freie fluide Phase

Adsorbens: Feststoff, der das zu adsorbierende Molekül bindet. Auf Grund der historisch bedingten breiten Anwendung von Aktivkohle in der Wasseraufbereitung (s. Kap. 7.3.3) wird im Rahmen der hier beschriebenen Voruntersuchungen ausschließlich Aktivkohle als Adsorbens verwendet.

Adsorptiv: zu adsorbierendes Molekül, das sich in der fluiden Phase befindet

Adsorpt: Molekül, das an das Adsorbens gebunden ist

Adsorbat: Komplex aus Adsorpt und Adsorbens

7.3.1.2 Physikalische Vorgänge

In der Regel beruhen bei technischen Adsorptionsprozessen aus wässrigen Lösungen die Bindungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens auf intermolekularen Kräften (Van-der-Waals'sche Wechselwirkungen), ohne dass Elektronen zwischen den aktiven Zentren von Adsorptiv und Adsorpt übergehen. Für das Wirken dieser Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräfte werden in diesem Zusammenhang die Begriffe ‚*physikalische Adsorption*‘ oder kurz ‚*Physisorption*‘ verwendet [KÜM90].

7.3.1.3 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten

Im Symbolverzeichnis (s. Kap.10) sind die in sämtlichen Gleichungen verwendeten Variablen stichwortartig erläutert sowie deren Einheiten angegeben.

Der sich nach hinreichend langer Zeit einstellende stabile Zustand zwischen Adsorptivkonzentration in der flüssigen Phase und der Beladung des Adsorbens, d.h. der Konzentration an dessen innerer Oberfläche, wird im Allgemeinen durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Damit gilt für eine Isotherme allgemein:

$$q = f(c) \quad \text{Gl. 7-24}$$

Das Symbol q steht für die Beladung des Adsorbens.

Bei der ‚Bottle-Point‘-Methode wird in ideal durchmischten Batchreaktoren jeweils einer Lösungsmenge L mit der Adsorptivkonzentration c_0 verschiedene Adsorbensmengen m zugegeben. Aus der Lösung geht dann solange Substanz auf das Adsorbens über, bis das Gleichgewicht erreicht und die Lösungskonzentration auf c abgesunken ist. Für diesen Adsorptionsvorgang muss zu jedem Zeitpunkt die folgende Massenbilanz gelten:

$$L(c - c_0) = m_A(q - q_0) \quad \text{Gl. 7-25}$$

Da in der Regel zur Ermittlung von Isothermen nicht beladendes Adsorbens ($q_0 = 0$) verwendet wird, lässt sich die Massenbilanz wie folgt vereinfachen:

$$q = \frac{L}{m_A}(c_0 - c) \quad \text{Gl. 7-26}$$

Freundlich hat vorgeschlagen, für die Beschreibung von Adsorptionsisothermen eine einfache Potenzfunktion zu verwenden:

$$q = K \cdot c^n \quad \text{Gl. 7-27}$$

Die beiden Isothermenparameter – die Konstante K , welche die Beladung q bei $c = 1$ ($\log c = 0$) darstellt und der Exponent n – können durch Regressionsrechnungen ermittelt werden [SON85].

7.3.2 Bauformen von Adsorberstufen

7.3.2.1 Festbettadsorber

Die einfachste und am häufigsten angewendete Ausführung eines Flüssigphasenadsorbers ist das Festbett, häufig auch als Adsorptionsfilter bezeichnet. Bei diesem halbkontinuierlichen Prozess wird der Filter von der zu reinigenden Lösung durchströmt, wobei die Adsorptivmoleküle adsorbieren. Die erreichbare Beladung steht hier immer im Gleichgewicht zur Eingangskonzentration (s. Kap. 7.3.1.3., Gl. 7-24). Die Adsorption verläuft in einer durch den Adsorber wandernden Adsorptionszone. Ist die Kapazitätsgrenze des Adsorbers erreicht, so steigt die Konzentration in der Ausgangslösung an. Bei Erreichen der vorzugebenden Durchbruchkonzentration muss der Adsorber außer Betrieb genommen werden, um das Absorbens zu regenerieren oder auszuwechseln. Bei der Trink- bzw. Abwasseraufbereitung werden auf Grund ihrer niedrigen Investitionskosten und ihrer großen Durchsatzleistungen offene Schwerkraftadsorber bzw. Betonfilter verwendet [STEN93]. Bei einigen Anwendungsfällen kann eine Rückspülung des Aktivkohlebettes während des Betriebes erforderlich werden, wenn es auf Grund von Ablagerungen abfiltrierbarer Stoffe zu einem erhöhten Druckverlust kommt [BAT01]. In Tabelle 7-8 sind die Vor- und Nachteile von Aktivkohlefiltern in der Abwasseraufbereitung stichpunktartig gegenübergestellt.

Tabelle 7-8: Vor und Nachteile von Aktivkohlefiltern

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Gute Ausnutzung der Adsorbenskapazität • Hohe Triebkraft des Stofftransportes • Gute Reinigungsleistung auch bei schwankenden Konzentrationen • Zusätzliche Abscheidung von Trübstoffen • Keine Belastung des Abwassers durch Schwebstoffe • Gute Regenerierbarkeit, dadurch Anwendung hochwertiger Adsorbentien • Einfach zu betreibende Anlagen • Keine ständige Wartung 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Investitionskosten im Vergleich zu Pulverkohledosierungsverfahren, da meistens mehrere Adsorber notwendig sind • An der Adsorption nimmt nur der Abschnitt des Festbettes teil, der die Massenübergangszone beinhaltet • Langsame Adsorptionskinetik auf Grund der größeren Korndurchmesser • Unter ungünstigen Umständen Auftreten hoher Schadstoffkonzentrationen durch Verdrängungsprozesse, insbesondere beim Vorhandensein unterschiedlich adsorbierbarer Stoffe

7.3.2.2 Pulverkohledosierung

Eine zweite Möglichkeit der Aktivkohleanwendung in der Wasseraufbereitung ist die Pulverkohledosierung, bei der pulverförmige Aktivkohle dem zu reinigen Abwasser in Form einer Suspension zudosiert wird. In der Regel reichen 15 – 30 Minuten Verweilzeit aus, um eine mehr als 90 %ige Annäherung an den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Entweder sedimentiert die beladene Pulverkohle in einem nachgeschalteten Absetzbecken oder wird abfiltriert.

Dieses Adsorptiv-Verfahren kann im Vergleich zu Festbett-Adsorbentien wirtschaftlich sein, da niedrigere Investitionskosten anfallen. Weiterhin ist der Einsatz von Pulverkohle sinnvoll, wenn neben der zu gewährleistenden gleich bleibenden Ablaufqualität des Wassers auf kurzzeitig oder periodisch erhöht auftretende Störstoffkonzentrationen zu reagieren ist.

Die wesentlichen Vor- und Nachteile der Pulverkohledosierung sind in Tabelle 7-9 aufgelistet [BAT01].

Tabelle 7-9: Vor und Nachteile einer Pulverkohleadsorptionsanlage

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Geringerer Preis der Pulverkohle • Leichte Dosierbarkeit • Bei Dosierung in der Flockungsstufe oder Sedimentieren im Sickerbecken sind keine zusätzlichen Apparate notwendig • Möglichkeit der zeitlich begrenzten Anwendung nach Bedarf • Schnelle Adsorptionskinetik auf Grund des kleinen Partikeldurchmessers • Kein Konzentrationsanstieg über den Eingangswert durch Verdrängungseffekte 	<ul style="list-style-type: none"> • Schwierige Handhabung und Entsorgung der Stoffe • Keine Regenerierung der Pulverkohle möglich • Schlechte Ausnutzung der Adsorptionskapazität • Verbleibende Restkonzentration, die bei konstanter Adsorbensbeladung von der Eingangskonzentration abhängig ist • Belastung des Wassers durch Feststoffe (ausgetragene Kohleteilchen) • Gefahr der Staubbildung

Eine Kostenabschätzung zeigt, dass sich für kleinere Anlagen die Pulverkohledosierung günstiger darstellt, während für Anlagen über etwa 130.000 Einwohnergleichwerte (EW) die Festbett-Adsorbervariante günstiger ist [MAY85]. Hiernach lässt sich vermuten, dass für die im Mittelpunkt dieses Forschungsvorhabens stehenden Klärwerke GW Köln-Stammheim (1.450.000 EW), KW Düsseldorf-Süd (1.090.000 EW) sowie KW Bottrop (1.340.000 EW) der Festbettadsorptionstyp als Tail-End-Reinigungsstufe die ökonomischere Alternative darstellt.

7.3.3 Literaturübersicht über Aktivkohleapplikationen in der kommunalen Abwasserreinigung

Adsorptionsverfahren sind besonders geeignet, biologisch nicht oder schwer abbaubare organische Inhaltsstoffe zu entfernen. In kommunalen Abwässern war bisher der messbare Anteil dieser Stoffgruppe meist relativ gering, sodass die Adsorption hier bislang nur in Ausnahmefällen Anwendung gefunden hat. Bis auf die Lurgi Energie und Umwelt GmbH, konnten 1997 auf Nachfrage bei den großen Aktivkohleherstellern in Deutschland (Norit Adsorption GmbH, CarboTech-Aktivkohlen GmbH), sowie bei der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV) keine Angaben über entsprechenden Behandlungsstufen gemacht werden. Die Lurgi Energie und Umwelt GmbH beliefert zwei kommunale Kläranlagen (mit starkem Anteil an Textilabwasser) mit pulverförmiger Aktivkohle zum Einsatz in der Belebungsstufe [BRE97].

Eine Reihe von Forschern des Engler-Bunte-Instituts um Prof. Dr. H. Sontheimer beschäftigten sich im Rahmen ihrer Promotion bereits in den 80er Jahren mit der Adsorption von organischen Spurenstoffen aus natürlichen Wässern [FET85; HUBE85; ZIM88; HAI91; JOH93; usw.] und legten damit in Deutschland den Grundstein für die Beschreibung der verschiedenen Vorgänge während der Adsorption, welche in [SON85] umfassend dargestellt sind.

Darüber hinaus sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt worden, welche die Adsorptionseigenschaften von Mikroverunreinigungen vor allem in Form von Organochlorverbindungen vor einer kommunalen Abwassermatrix charakterisieren. Diese Forschungsprojekte haben jedoch nie halbertechnische Versuchsstadien überschritten.

So wurden in einem Beitrag von [WEI92] in labor- und halbertechnischen Versuchen kommunalem Abwasser Organochlorverbindungen zudosiert, sodass sich eine Zulaufkonzentration von 500 – 5000 µg AOX/l einstellte. Bei einer Zudosierung von 200 mg/l pulverisierter Aktivkohle konnten gut adsorbierbare Stoffe wie 1,4-Dichlorbenzol oder Tetrachlorethen nach Durchlaufen der Adsorptionsstufe zu etwa 90 % entfernt werden, während schwer adsorbierbare Stoffe wie Trichlormethan und 1,1,1-Trichlorethan nur um etwa 40 % reduziert werden konnten. Bei einem ähnlichen Ver-

suchsansatz [ROT92] lag die Aktivkohledosiermenge bei 75 mg/l, wobei eine AOX-Elimination von 80 – 90 % bzw. 40 – 50 % für unterschiedliche Kohletypen erreicht wurde.

Gegenstand eines kürzlich veröffentlichten Forschungsprojekts [MET05] war die Fragestellung, inwiefern sich Röntgenkontrastmittel (RKM) durch den Einsatz von Pulveraktivkohle aus dem Abwasser entfernen lassen. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass schon bei einem Zusatz von 10 mg/l Pulveraktivkohle in das biologisch gereinigte Abwasser des Klärwerks Steinhäule in Neu-Ulm eine zusätzliche Entnahme der untersuchten RKM von bis zu 75 % erreicht wird. Bei höheren Dosiermengen bis 20 mg/l sind je nach RKM Eliminationsraten von etwa 90 % möglich.

Ergebnisse von ‚Bottle-Point‘-Experimenten des EU-Projekts ‚POSEIDON‘ [POS05] konnten zeigen, dass sich eine ausgewählte Gruppe von Pharmaka und Personal-Care-Products vor einer Hintergrundmatrix von 1 bzw. 2,5 mg DOC/l (entspricht etwa der organischen Hintergrundbelastung von Trinkwasser) bei einer Aktivkohlepulverzugabe von 5 mg/l zu 90 % und einer Zudosierung von 12 mg/l zu 99 % entfernen lassen. Dabei konnte herausgestellt werden, dass sich bei einer erreichten Eliminationsrate von 90 % Carbamazepin besser, Ibuprofen, Roxythromycin und Iopromid ähnlich gut und Sulfamethoxazol schlechter als Atrazin eliminieren lässt. Atrazin wurde als Referenzparameter ausgewählt, da die Aktivkohleadsorption bezüglich dieses Pestizids als die ‚Best Available Technology‘ gilt.

[VÖL89] behandelte im Rahmen seiner Untersuchungen erfolgreich die Abwässer der Chemieunternehmen BASF, BAYER, CIBY-GEIGY, DYNAMIT NOBEL, HOECHST und E. MERCK im Hinblick auf trinkwasserrelevante Inhaltsstoffe.

7.3.4 Quantifizierung der konkurrierenden Adsorption von Mikroverunreinigungen und der organischen Hintergrundmatrix

Eine Vielzahl von Arbeiten – in Deutschland speziell von der Forschungsgruppe Sontheimer am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe bzw. von dem Institut für Wasserchemie und chemische Wassertechnologie unter Prof. Worch in Dresden durchgeführt – belegen, dass gemeinsam mit den in Rede stehenden Spurenstoffen an der Aktivkohle auch Bestandteile der im aufzubereitenden Wasser massiv vorhandenen organischen Grundbelastung adsorbiert werden und diese so die Adsorptionscharakteristik bezüglich der Spurenstoffe maßgeblich beeinflussen.

Eine gängige Methode zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens einer organischen Hintergrundmatrix unbekannter Zusammensetzung ist die erstmals von [FRI80] veröffentlichte und in verschiedenen Arbeiten [HUBE85; FET85; VÖL89; BEN89; JOH93] weiterentwickelte Adsorptionsanalyse.

7.3.4.1 Durchführung der Adsorptionsanalyse

Mit Hilfe der Adsorptionsanalyse wird das unbekannte Vielstoffgemisch formal in ein Gemisch weniger (im Rahmen der vorliegenden Arbeit vier) Komponenten überführt. In diesen fiktiven Komponenten werden Stoffe gleicher oder ähnlicher Adsorbierbarkeit zusammengefasst. Dabei werden jeder Komponente eine Anfangskonzentration $c_{0,i}$ und charakteristische (Freundlich)-Isothermenparameter (vgl. hierzu Kap. 7.3.1.3, Gl. 7-27), die die Adsorptionseigenschaften beschreiben, zugeordnet.

Die Berechnung der konkurrierenden Adsorption der fiktiven Komponenten erfolgt ausgehend von diesen Daten unter Zuhilfenahme der Ideal-Adsorbed-Solution-Theory (IAS-Theorie), dessen Grundgleichungen und Annahmen bei Sontheimer et al. [SON85] ausführlich beschrieben sind. Aus diesen Grundgleichungen leitete Worch [KÜM90] zwei Gleichungen ab (s. Gl. 7-28, Gl. 7-29), die eine iterative Berechnung der Gesamtbeladungen $q_{R,j}$ für jeden Isothermenpunkt j in Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen $c_{0,i}$ sowie den Isothermenparametern der fiktiven Komponenten ermöglichen.

$$1 - \sum_{i=1}^N \frac{c_{0,i}}{(\pi_j \cdot n_i / K_i)^{1/n_i} + q_{j,R} \cdot m_{A,j} / L_j} = 0 \quad \text{Gl. 7-28}$$

$$\frac{\pi_j}{q_{j,R}} - \sum_{i=1}^N \frac{c_{0,i}}{(\pi_j \cdot n_i / K_i)^{1/n_i} + q_{j,R} \cdot m_{A,j} / L_j} \cdot \frac{1}{n_i} = 0 \quad \text{Gl. 7-29}$$

Durch eine Anpassungsrechnung, bei der - nach dem von Benz [BEN89] vorgeschlagenen Minimierungskriterium (s. Gl. 7-30) - die Summe aus relativer Beladungs- und Konzentrationsdifferenzen minimiert wird, werden die Einzelkonzentrationen $c_{0,i}$ der gemessenen DOC-Anfangskonzentration $c_{0,DOC}$ und die Freundlich-Koeffizienten K_i der definierten Komponenten sowie ein gemeinsamer Freundlich-Exponent n für sämtliche Komponenten gesucht, mit denen das Adsorptionsverhalten der Abwassermatrix am besten beschrieben werden kann.

$$F = \frac{100}{2 \cdot S} \sum_{j=1}^S \left(\left| \frac{q_{jR} - q_{jM}}{q_{jM}} \right| + \left| \frac{c_{jR} - c_{jM}}{c_{jM}} \right| \right) \quad \text{Gl. 7-30}$$

Zu diesem Zweck sind die relevanten Gleichungen in die gleichungsorientierte Simulationsumgebung Aspen Custom Modeler™ (ACM) [ASP00] implementiert worden und ein im Programm integrierter Optimierungsalgorithmus (der auf dem Simplex-Verfahren beruhende Algorithmus nach *Nelder & Mead* [PRE92]) genutzt worden, um den kleinsten mittleren Fehler F und somit die optimalen Adsorptionsparameter zu finden.

7.3.4.2 Adsorptionscharakteristik der Spurenstoffe

Eine Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Vielstoffgemischen wird von Burwig [BUR95] vorgeschlagen. Neben einer Messung der DOC-Gemischisotherme und einer darauf aufbauenden Charakterisierung der organischen Matrix mit Hilfe der Adsorptionsanalyse (s. Kap. 7.3.4.1) wird hier die partielle Isotherme des Spurenstoffs für die Adsorption in der in Kap. 7.3.1.3 bzw. Kap. 7.3.5 dargelegten Weise aus dem Gemisch experimentell bestimmt. Die im Ergebnis der Adsorptionsanalyse erhaltenen Freundlich-Parameter und Gemischanteile der fiktiven Komponenten (vergl. hierzu Kap. 7.3.4.1) dienen daraufhin gemeinsam mit den Messwerten der partiellen Gemischisothermen des Spurenstoffs als Ausgangswerte für eine Anpassungsrechnung mit Hilfe der in Kap. 7.3.4.1 dargestellten Gleichungen, wobei die partielle Gemischisotherme des Spurenstoffs als eine weitere eigenständige Komponente bei der Berechnung der konkurrierenden Adsorption betrachtet wird. Dabei werden genau die Einzelisothermenparameter des Spurenstoffs durch den Optimierungsalgorithmus gefunden, die die beste Übereinstimmung zwischen gemessener und mittels IAS-Theorie berechneter Spurenstoffisotherme darstellen.

Eine Einbeziehung des Spurenstoffs in das durch die Adsorptionsanalyse definierte Gemisch muss ebenfalls über die Konzentrationseinheit DOC erfolgen, weswegen die Spurenstoffkonzentration wie in Gl. 7-31 angegeben von $\mu\text{g/l}$ in $\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ umgerechnet werden muss.

$$C_{DOC,Spur} = \frac{C_{Spur}}{1000} \cdot X_{Spur} \quad \text{Gl. 7-31}$$

Der Faktor x ist in diesem Fall das Verhältnis der molaren Masse aller Kohlenstoffatome zu der gesamten molaren Masse des betrachteten Moleküls. Sämtliche Werte bezüglich der Spurenstoffe sind in .

Tabelle 7-12 dargelegt.

In die so erhaltenen Freundlich-Parameter des Spurenstoffs sind damit alle aus der IAS-Theorie und der Adsorptionsanalyse gewonnen Adsorptionsparameter für das konkrete Gemisch einbezogen.

7.3.5 Angaben zur Versuchsdurchführung

Für die Versuche im Rahmen der vorliegenden Studie wurde handelsübliche Aktivkohle der Firma Norit (SAE Super) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine speziell für die Abwasserbehandlung entwickelte Pulveraktivkohle (PAC), die auch schon Metzger et al. [MET05] verwendeten, um Röntgenkontrastmittel aus einer Abwassermatrix zu entfernen.

Die wichtigsten Eigenschaften der PAC sind in Tabelle 7-10 zusammengestellt.

Tabelle 7-10: Eigenschaften der eingesetzten Pulveraktivkohle

Handelsname	Norit SAE Super
Kohlensorte	Steinkohle
Aktivierung	Wasserdampf
Rohdichte	425 kg/m ³
Partikeldurchmesser d ₅₀	15 µm
BET-Oberfläche	1300 m ² /g
Jodzahl	1150
pH-Wert	alkalisch

Wie in Kap. 7.3.1.3 bereits ausgeführt, werden sämtliche Isothermen mit der ‚Bottle-Point‘-Methode ermittelt. Hierzu wird das unbehandelte Abwasser zusammen mit verschiedenen Mengen Aktivkohlepulver in Batchreaktoren gegeben und über einen Zeitraum von 24 Stunden durchmischt. Zur Bestimmung der Isotherme für die organische Hintergrundmatrix (s. Kap. 7.3.4.1) wird dazu jeweils 200 ml Abwasservolumen in 250 ml Steilbrustflaschen gefüllt, mit Aktivkohlemengen zwischen 0 und 350 mg/l versetzt und auf einem Horizontalschütteltisch durchmischt. Für die Aufnahme der Spurenstoffisotherme wird auf Grund der für die Analyse der Spurenstoffe benötigte großen Menge an Probenvolumen jeweils 5 l Abwasser in entsprechende Glasbehälter gefüllt, mit Aktivkohlemengen von 0 bis 10 mg/l versetzt und durch mit Propellerrührer ausgestattete Rührwerke so gerührt, dass eine vollständige Durchmischung der Suspension gewährleistet werden kann.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wird die Aktivkohle über einen an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Polycarbonatfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm abfiltriert. Um sämtliche biologischen Vorgänge nach Versuchende abzurechnen,

wird die gesamte Probenflüssigkeit mit Phosphorsäure auf einen pH-Wert von $pH = 2$ angesäuert.

Analysenmethode zur Bestimmung der DOC-Konzentration

Die Konzentration der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe wird über den Summenparameter DOC bestimmt. Für diese Messungen wird der Phoenix 8000 TOC Analyser der Fa. Tekmar-Dohrmann eingesetzt, dessen Messprinzip auf einer von [WÖL74] entwickelten Methode basiert. Hier werden die organischen Bestandteile mit Kaliumperoxodisulfat unter Einwirkung von UV-Licht als Katalysator oxidiert. Das dabei entstehenden CO_2 wird anschließend in einem Infrarotdetektor quantitativ erfasst.

7.3.6 Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften der Abwassermatrix

Im Rahmen der hier beschriebenen Versuchsreihe wird das Abwasser aus der Nachklärung des Großklärwerks Köln-Stammheim verwendet. Der Zeitraum zwischen der Probenziehung am Klärwerk und dem Beginn der Isothermenmessung im Labor beträgt maximal 4 Stunden, sodass ein Stoffabbau auf Grund biologischer Vorgänge in diesem Zeitraum weitestgehend vernachlässigt werden kann. Im Mittelpunkt der folgenden Auswertung stehen im Wesentlichen zwei Messblöcke. Der am 18.04.05 durchgeführte Messblock wird nachfolgend mit (A) gekennzeichnet, während der am 20.04.05 durchgeführte Messblock mit (B) gekennzeichnet ist. In Abbildung 7-29 sind die Gleichgewichtskonzentrationen des organischen Hintergrunds gemessen in mg_{DOC}/l über den jeweils eingesetzten AktivkohleKonzentrationen aufgetragen.

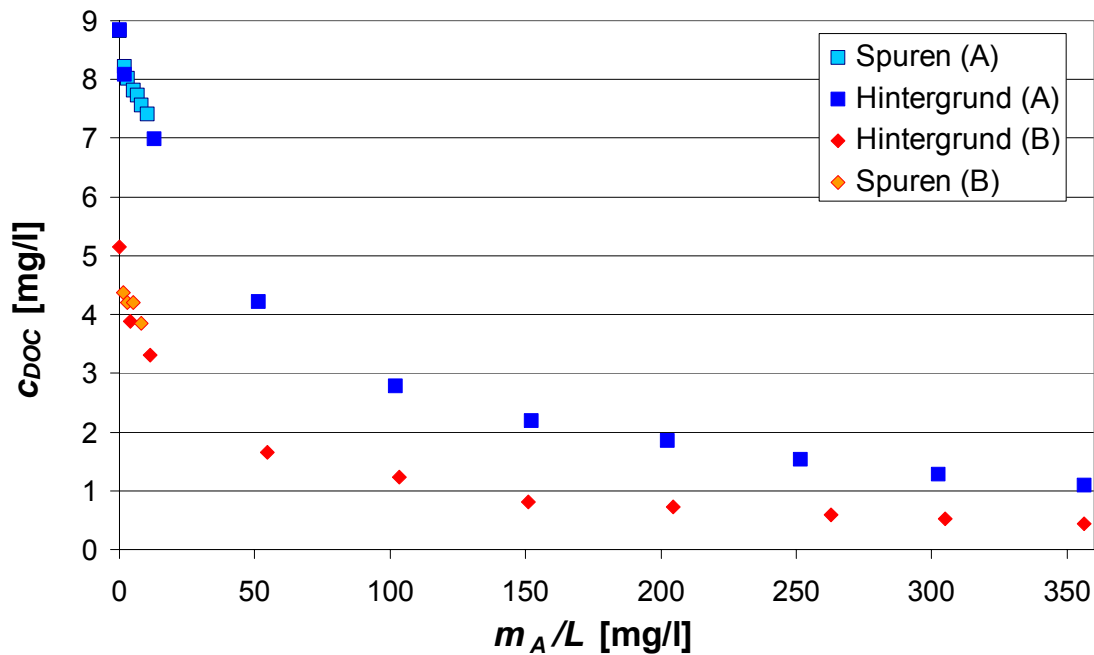


Abbildung 7-29: Gleichgewichtskonzentrationen des organischen Hintergrundes

Auf Grund eines Regentages zwischen den beiden Messblöcken liegt die Startkonzentration des Messblocks B mit $5,15 \text{ mg}_{DOC}/l$ rund $3,7 \text{ mg}_{DOC}/l$ unter der des ersten Messblocks, was einem direkten Vergleich nicht zuträglich ist. Es wird jedoch deutlich, dass sich der DOC-Abbau in den Rührversuchen zur Charakterisierung des Spurenstoffabbaus (in der Legende gekennzeichnet mit ‚Spuren‘, s. Kap. 7.3.5) in dem jeweiligen Aktivkohlekonzentrationsbereich nahezu identisch verhält, wie der in den Schüttelversuchen zur Bestimmung des DOC-Abbaus. Daraus kann abgeleitet werden, dass die mitunter nachteiligen Konsequenzen der Durchmischung der 5l-Rührreaktoren durch die Propellerrührer (s. Kap. 7.3.5) über die Versuchsdauer gegenüber der konventionell eingesetzten Schütteltechnik zumindest auf das DOC-Adsorptionsgleichgewicht keinen signifikanten Einfluss hat. Als nachteilige Konsequenz anzusehen sind das Einsaugen von Luftsauerstoff in das Medium, was biologische Vorgänge unterstützen kann, sowie der Partikelabrieb auf Grund der induzierten Scherkräften

In Abbildung 7-30 ist die über Gl. 7-26 bestimmte Gleichgewichtsbeladung für jeden Isothermenpunkt über die Gleichgewichtskonzentration doppelt logarithmisch aufgetragen.

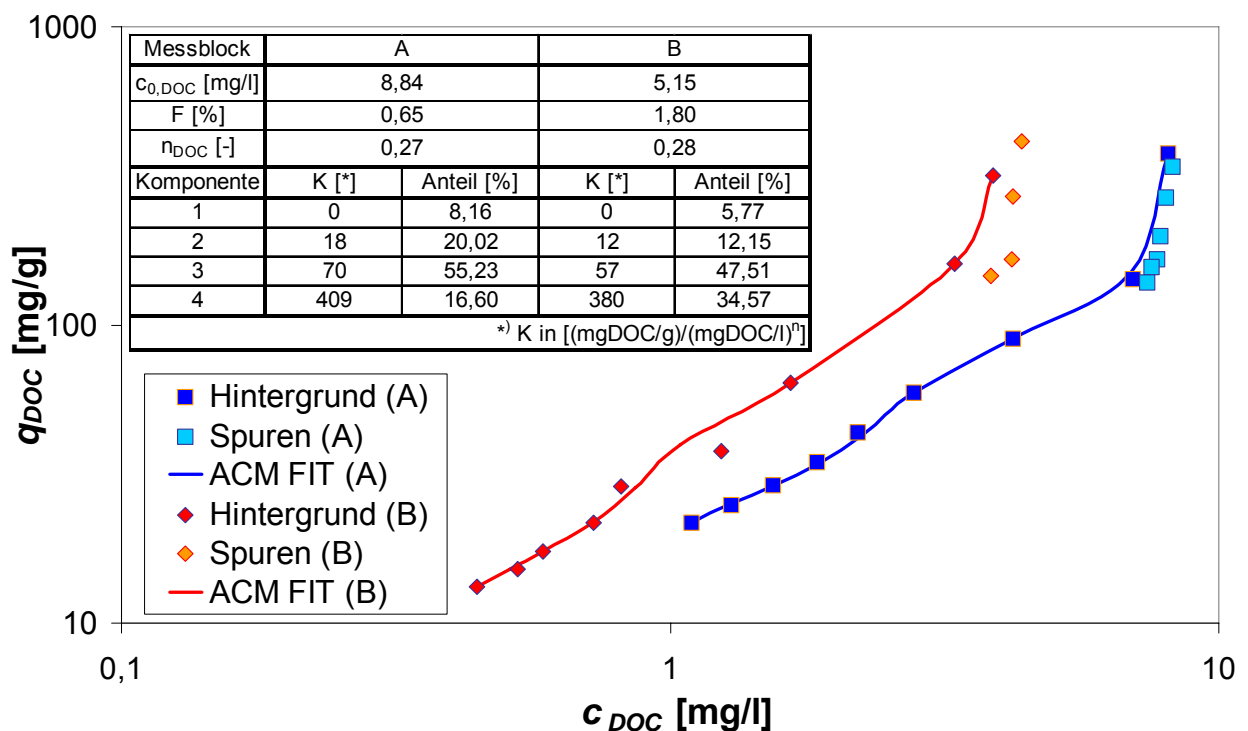


Abbildung 7-30: Gleichgewichtsbeladungen des organischen Hintergrundes

Die durch die - mit ACM gelösten - Anpassungsrechnungen erhaltenen Gleichgewichtsdatensätze sind in Abbildung 7-30 sowie in allen darauf folgenden Abbildungen durch durchgezogene Linien dargestellt und in den jeweiligen Legenden mit ‚ACM FIT‘ aufgeführt, während tatsächlich gemessene Datensätze durch Punkte visualisiert sind.

Dargestellt sind neben den Isothermen aus den Schüttelversuchen noch einmal die DOC-Isothermen der Rührversuche. Wie zu erwarten ist, liegen die Beladungsverläufe der unterschiedlichen Versuchstypen eng beieinander. Die Verschiebung der Isothermenlagen in x-Richtung zwischen den beiden Messblöcken ist mit der Differenz der DOC-Startkonzentrationen zu erklären, welche in Gl. 7-26 mit eingehen.

Durch die Anpassungsrechnungen wird für beide Messblöcke ein fast identischer Freundlich-Exponent von etwa $n_{DOC} = 0,27$ gefunden. Die Anteile von 8,16 % (A) bzw. 5,77 % (B) an nichtadsorbierenden Stoffen ($K = 0$) in der Abwassermatrix liegen in der gleichen Größenordnung. Ungewöhnlich hoch sind mit 409 (A) und 380 (B) die K-Werte der am besten adsorbierenden Komponente. Üblicherweise werden die verschiedenen Komponenten mit zunehmender Adsorbierbarkeit aufsteigend durchnummeriert. Anpassungsrechnungen mit in der Literatur häufig angegebenen K-Werten für die am besten adsorbierende Stoffgruppe von bis zu $K(4) = 150$ [BEN89] geben den Isothermenverlauf im Bereich hoher Gleichgewichtsbeladungen, also in dem Bereich, der für die Adsorption der Spurenstoffen die größte Rolle spielt, nur unzureichend wieder. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit mindestens 65 % ein

Großteil des organischen Hintergrundes (s. Summe der Komponentenanteile 1 – 3 in B) mit einem K-Wert von etwa $K(3) = 70$ (A) eher mäßig gut adsorbiert. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht der in Diskussion stehenden Spurenstoffe.

7.3.7 Adsorptionscharakteristik der organischen Spurenstoffe

7.3.7.1 Pharmaka

In Abbildung 7-31 und Abbildung 7-32 sind die Gleichgewichtskonzentrationen über den jeweiligen Aktivkohlekonzentrationen derjenigen Pharmaka aufgetragen, bei denen die erlangten Ergebnisse eine Auswertung im Sinne der in Kap. 7.3.4.2 vorgestellten Methodik zulassen. Auch hier ist hinter jedem Parameter vermerkt, aus welchem Messblock die gezeigten Ergebnisse stammen.

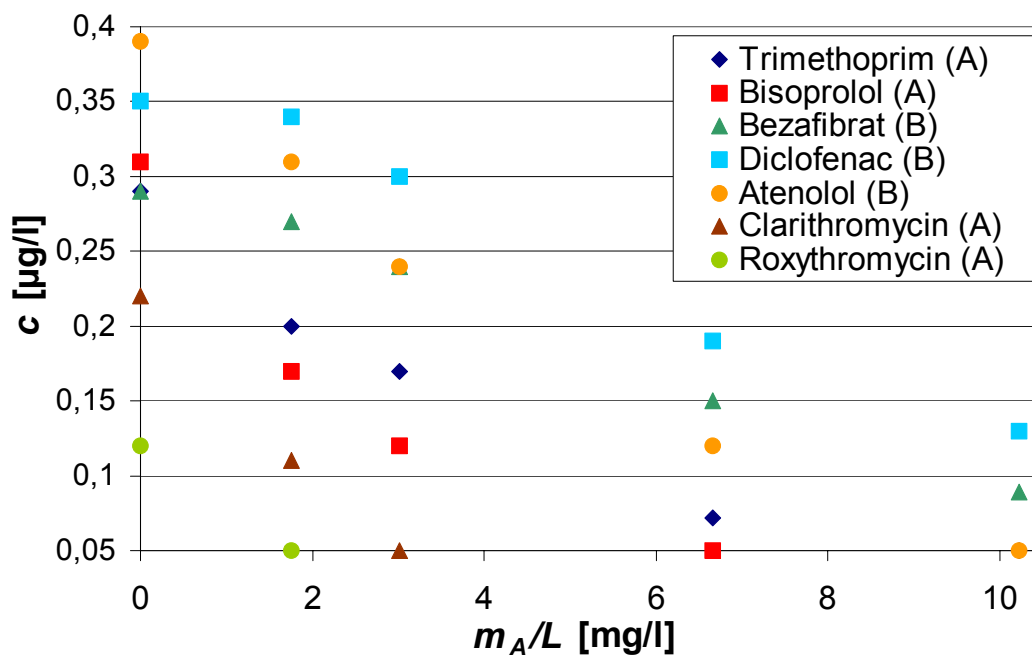


Abbildung 7-31: Gleichgewichtskonzentrationen von ausgewählten Pharmaka mit Startkonzentrationen kleiner $c_0 = 0,4 \mu\text{g/l}$

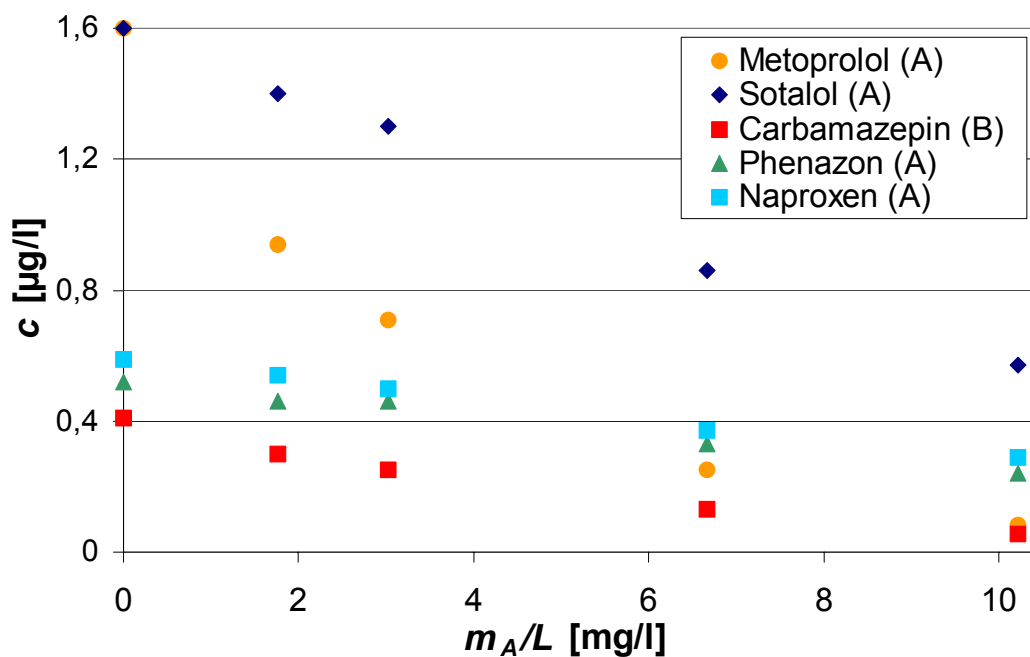


Abbildung 7-32: Gleichgewichtskonzentrationen von ausgewählten Pharmaka mit Startkonzentrationen größer $c_0 = 0,4 \mu\text{g/l}$

Zusätzlich ist in Abbildung 7-31 das Abbauverhalten der beiden Antibiotika Clarithromycin und Roxythromycin dargestellt. Bei diesen Parametern ist bereits (spätestens) nach dem zweiten Isothermenpunkt die jeweilige Bestimmungsgrenze von $c = 0,05 \mu\text{g/l}$ erreicht, so dass zu wenige Stützstellen vorhanden sind, um eine belastbare, quantitative Aussage hinsichtlich der Adsorbierbarkeit zu treffen. Dennoch ist der Beweis für eine generelle Adsorbierbarkeit dieser Stoffe aus einer Abwassermatrix durch den beschriebenen Versuch geliefert worden.

Abbildung 7-32 verdeutlicht, dass sich die betrachteten Pharmaka bezüglich der Adsorption an Aktivkohle ähnlich verhalten. Auffällig ist, dass sich mit zunehmender AktivkohleKonzentration die Gleichgewichtskonzentrationen nicht asymptotisch der Bestimmungsgrenze nähern, sondern die Gleichgewichtskurve nahezu linear verläuft (s. in Messblock A Atenolol und Trimethoprim bzw. in Messblock B Sotalol und Carbamazepin).

In den Abbildungen Abbildung 7-33 bis Abbildung 7-35 werden die experimentell gefundenen Beladungsdiagramme der Pharmaka diskutiert. Darüber hinaus sind in den Grafiken tabellarisch die nach der in Kap. 7.3.4.2 beschriebenen Methode ermittelten Freundlich-Parameter sowie der prozentuale Anpassungsfehler für die jeweiligen Stoffe aufgeführt und die daraus resultierenden Kurven dargestellt. Charakteristisch für das Adsorptionsgleichgewicht von Spurenstoffen vor einer massiven organischen Hintergrundmatrix ist das Absinken der Gleichgewichtsbeladungen bei größer werdenden Gleichgewichtskonzentrationen und somit bezüglich der Gleichgewichtsbeladungen die Ausbildung eines lokalen Maximalwerts, wie es besonders deutlich bei

z.B. Sotalol ($K = 297$), Phenazon ($K = 256$) und Diclofenac ($K = 160$) ersichtlich ist. Die Adsorptionscharakteristik dieser Stoffe wird - im Gegensatz zu besser adsorbierenden Parametern wie z.B. Metoprolol oder Carbamazepin - maßgeblich von der konkurrierenden Adsorption mit der organischen Hintergrundmatrix beeinträchtigt.

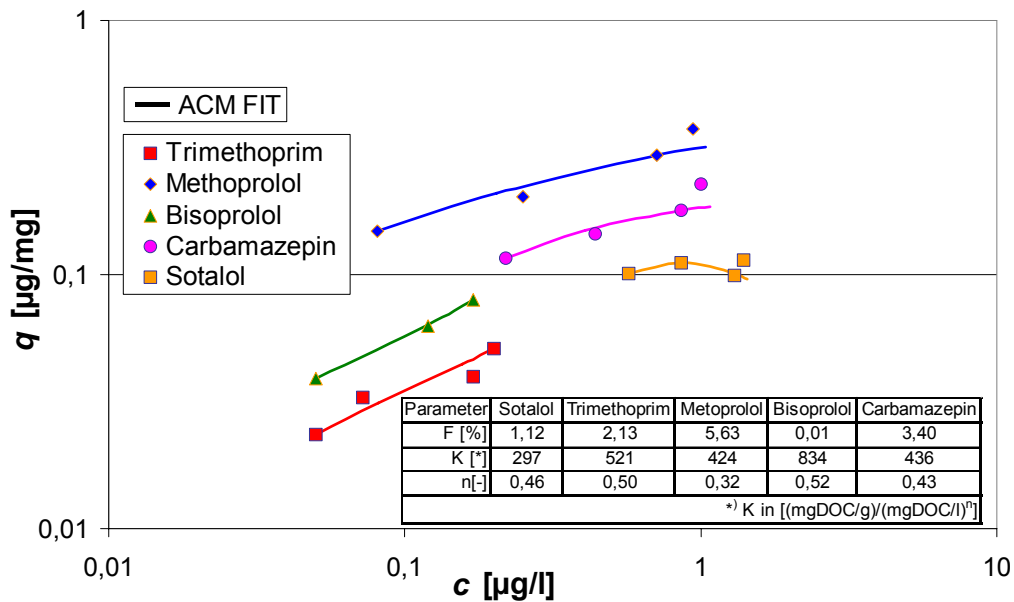


Abbildung 7-33: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks A (1)

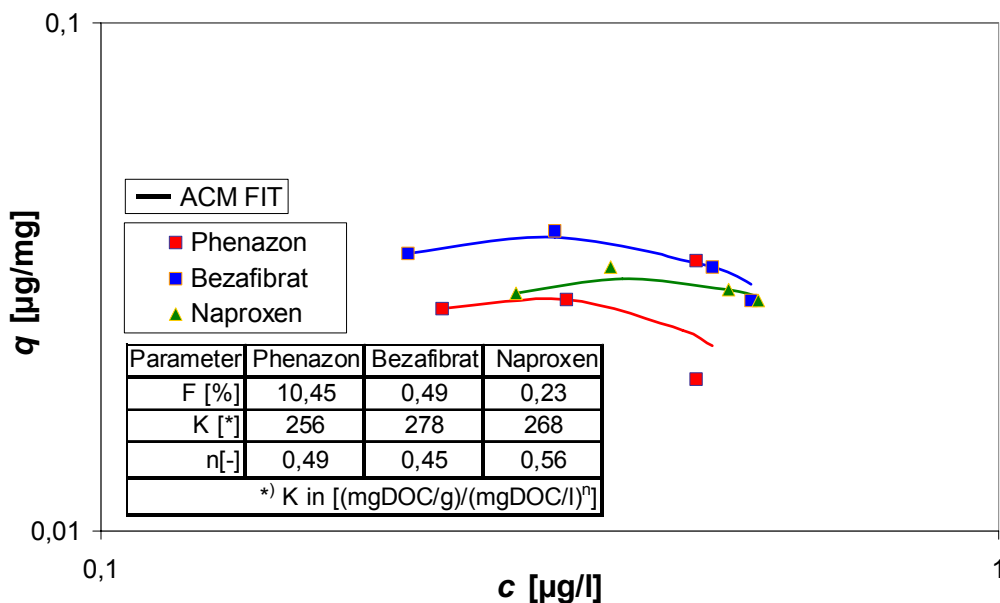


Abbildung 7-34: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks A (2)

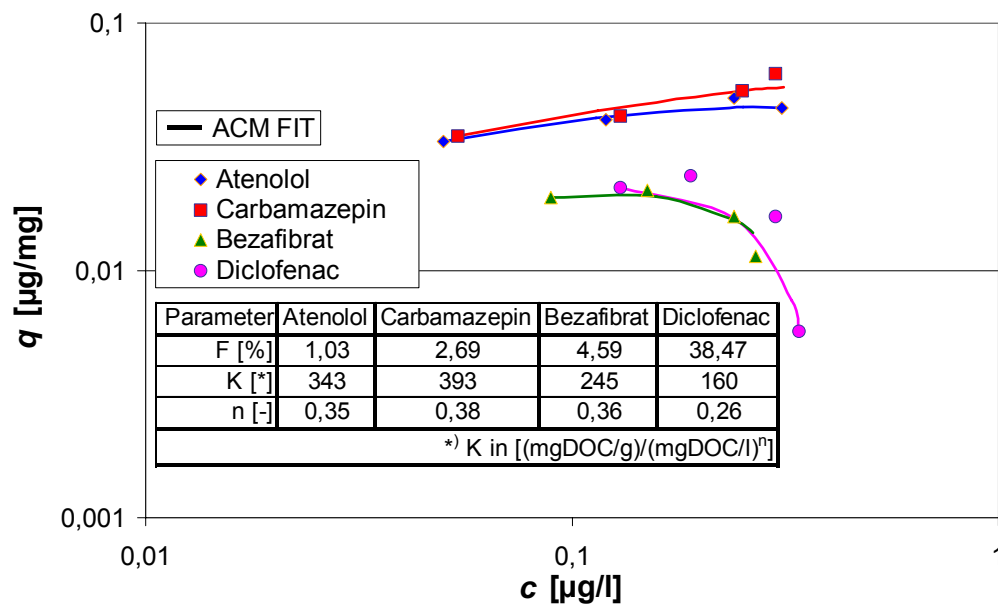


Abbildung 7-35: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Pharmaka des Messblocks B

Bei den Isothermenpunkten mit hohen Gleichgewichtskonzentrationen wird entsprechend wenig Aktivkohle eingesetzt (s. hierzu Abbildung 7-32). Im Bereich dieser AktivkohleKonzentrationen adsorbieren jedoch vornehmlich die organischen Stoffe, die bei der Adsorptionsanalyse in der am besten adsorbierenden Komponente mit einem ermittelten Freundlich-Koeffizienten von $K(4) = 409$ (A) bzw. $K(4) = 380$ (B) zusammengefasst sind (s. hierzu Abbildung 7-30). Ist der diskutierte Parameter weniger gut adsorbierbar als diese Stoffgruppe, so wird er in dem entsprechenden AktivkohleKonzentrationsbereich eine geringere Gleichgewichtsbeladung erreichen, als in dem AktivkohleKonzentrationsbereich, in dem die Kapazität der Aktivkohle durch den gut adsorbierenden Anteil des Hintergrundes noch nicht vollkommen erschöpft ist. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den ermittelten Freundlich-Koeffizienten, die allesamt kleiner sind als die der gut adsorbierbaren Hintergrundkomponenten, wieder.

Das Adsorptionsverhalten von sehr gut adsorbierenden Stoffen wie z. B. den Beta-blockern Metoprolol ($K = 424$), Bisoprolol ($K = 834$) und Carbamazepin ($K = 436$) sowie Trimethoprim ($K = 521$) wird kaum von der Präsenz der Hintergrundmatrix beeinflusst, was sich zum Einen in einer nicht ‚gekrümmten‘ Adsorptionsisotherme äußert (s. Abbildung 7-33) und zum Anderen damit einhergehend in Freundlich-Koeffizienten größer denen der gut adsorbierenden Matrixanteile ausdrückt. Das hier experimentell beobachtete, verhältnismäßig gute Adsorptionsverhalten von Carbamazepin bestätigt die bereits in Kap. 7.3.3 erläuterten Beobachtungen bezüglich der Adsorptionscharakteristik in Milli-Q-Wasser von [POS05].

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass der Anpassungsfehler keine Werte größer 5 % annimmt, was belegt, dass die mit Hilfe der IAS-Theorie ermittelten Freundlich-Parameter der Pharmazeutika das konkurrierende Mehrstoffadsorptions-

verhalten in ausreichend genauen Maße wiedergeben. Lediglich die Anpassungsrechnungen von Phenazon ($F = 10$) und Diclofenac ($K = 38$) ergeben auf Grund von Unregelmäßigkeiten im gemessenen Kurvenverlauf einen überdurchschnittlich hohen prozentualen Fehler. Aber auch hier gibt der errechnete Kurvenverlauf den gemessenen Kurvenverlauf qualitativ ausreichend gut wieder.

Abschließend ist noch hinzuzufügen, dass die Stoffe Sulfamethoxazol, Propanolol und Erythromycin bereits im unbehandelten Abwasser oberhalb der Bestimmungsgrenze nicht nachgewiesen werden können. Die Ergebnisse des EU-Projekts ‚POSEIDON‘ [POS05] belegen jedoch, dass das Antibiotikum Sulfamethoxazol mit einer Anfangskonzentration von $c_0 = 1 \mu\text{g/l}$ durch die Addition von etwa 0,54 mg Aktivkohlepulver pro Liter Milli-Q-Wasser zu 99 % entfernt werden kann. In der Gruppe der in dieser Studie untersuchten Stoffe adsorbiert Sulfamethoxazol jedoch am schlechtesten, da er ein vergleichsweise wenig polar ist und unterhalb von pH 6 in dissoziierter Form vorliegt.

Zur Beweisführung der Adsorbierbarkeit eines bestimmten Adsorptivs an Aktivkohle in wässriger Lösung reichen diese Versuchsrahmenbedingungen prinzipiell aus. Jedoch hat - wie oben gesehen – neben der Hintergrundmatrix auch die Anfangskonzentration einen signifikanten Einfluss auf das Adsorptiongleichgewicht [HOB95; MEI95]. So lassen Isothermenversuche in einer dotierten Wassermatrix keine quantitativen Aussagen bezüglich der Auslegung von Aktivkohleadsorptionsanlagen (s. hierzu Kap. 7.3.8) zu.

7.3.7.2 Estrogene

Bis auf Estron liegen sämtliche Estrogene in biologisch gereinigtem Abwasser nicht mehr in den Konzentrationsbereichen vor, in denen sinnvoll interpretierbare Adsorptionskurven gemessen werden können. Da Estrogene auf Grund ihrer hormonellen Wirkung Gegenstand aktueller Diskussionen sind und Estron im Gegensatz zu den übrigen Pharmaka im ng/l-Konzentrationsbereich vorliegt, was einen direkten Vergleich unmöglich macht, soll an dieser Stelle gesondert darauf eingegangen werden.

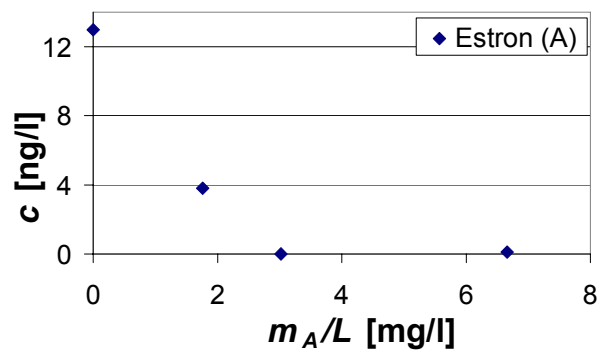


Abbildung 7-36: Gleichgewichtsbeladungen des Estrogens Estron

In Abbildung 7-36 sind die Gleichgewichtsbeladungen über den jeweiligen Aktivkohlekonzentration aufgetragen. Die Grafik macht deutlich, dass bereits mit Zusatz von 3 mg/l Adsorbens in die Abwassermatrix nach Gleichgewichtseinstellung Estron lediglich in Konzentrationen um die Nachweisgrenze von $c = 0,1 \text{ ng/l}$ nachgewiesen wird.

7.3.7.3 Industriechemikalien und ‚Personal Care Products‘

In den Abbildungen Abbildung 7-37 und Abbildung 7-38 sind die Gleichgewichtskonzentrationen über den jeweiligen Aktivkohlekonzentrationen für die im Rahmen des Forschungsvorhabens näher untersuchten Industriechemikalien und ‚Personal Care Products‘ aufgetragen.

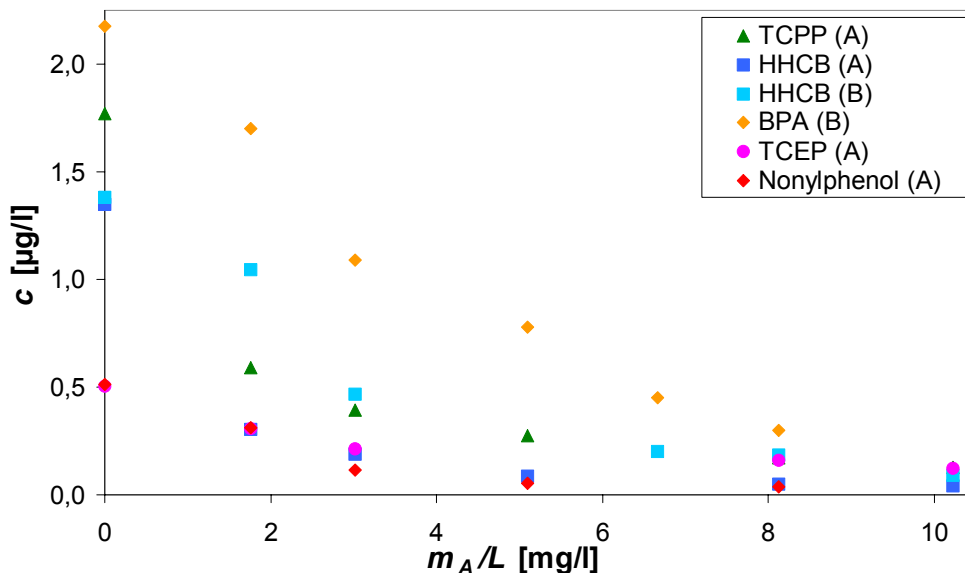


Abbildung 7-37: Gleichgewichtskonzentrationen von Industriechemikalien und ‚Personal Care Products‘ mit Startkonzentrationen größer $c_0 = 0,5 \text{ µg/l}$

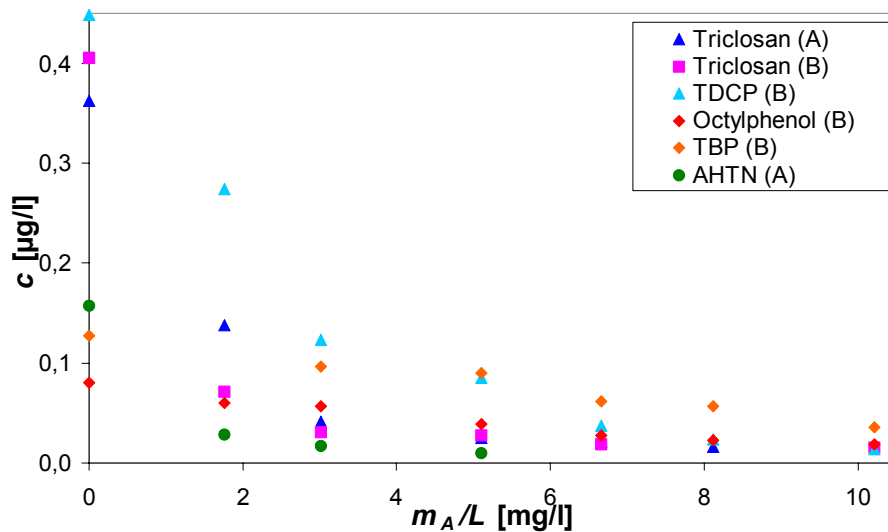


Abbildung 7-38: Gleichgewichtskonzentrationen von Industriechemikalien und ‚Personal Care Products‘ mit Startkonzentrationen kleiner $c_0 = 0,5 \mu\text{g/l}$

Für den Moschusduftstoff HHCB sowie die organische Chlorverbindung Triclosan sind die gemessenen Kurvenverläufe beider Messblöcke A und B dargestellt. Diese belegen neben den Verläufen der organischen Hintergrundmatrix (vergl. hierzu Kap.7.3.6, Abbildung 7-29), dass auch im Hinblick auf die Spurenstoffe der experimentelle Ansatz als durchaus reproduzierbar angesehen werden kann, sofern die Startkonzentrationen vergleichbar groß sind. Im Gegensatz zu den Pharmaka (s. Abbildung 7-32) nähert sich hier mit zunehmender AktivkohleKonzentration – wie zu erwarten – die Gleichgewichtskonzentration asymptotisch der Bestimmungsgrenze von $c = 0,01 \mu\text{g/l}$.

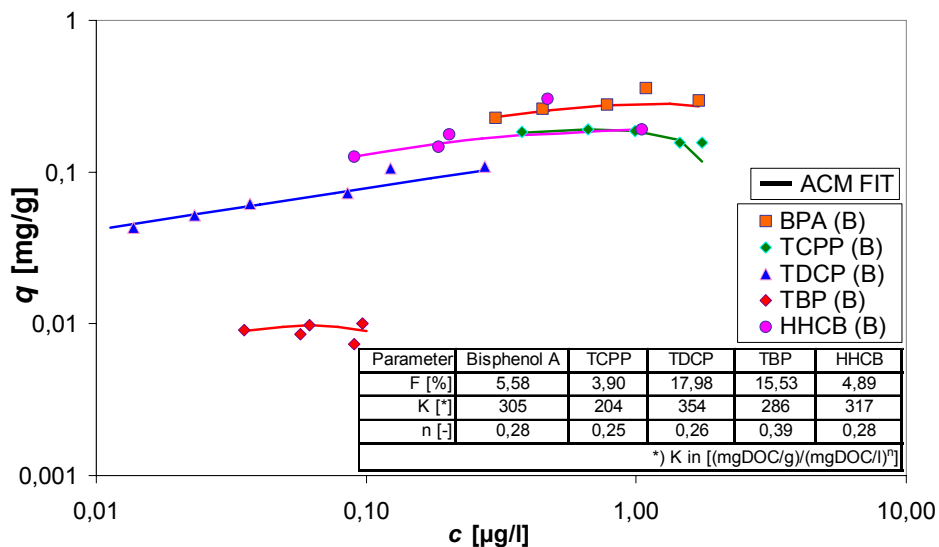


Abbildung 7-39: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Spurenstoffe des Messblocks B

Analog zu Abbildung 7-33 sind in Abbildung 7-39 die experimentell gefundenen Beladungsdiagramme zusammen mit den numerisch ermittelten Freundlich-Parametern sowie dem Anpassungsfehler dargestellt. Grundsätzlich sind hier die gleichen Effekte zu beobachten, die bereits in Kap. 7.3.7.1 diskutiert werden. Auf Grund der konkurrierenden Adsorption mit den sehr gut adsorbierenden Stoffen der organischen Hintergrundmatrix verringern sich die Gleichgewichtsbeladungen der Spurenstoffe bei ansteigenden Gleichgewichtskonzentrationen. Je besser ein Stoff adsorbiert, desto geringer fällt die ‚Krümmung‘ des Beladungsverlaufs aus, was sich unmittelbar in den ermittelten K -Werten ausdrückt. Als Extrembeispiele sind hier die phosphororganischen Flammenschutzmittel TCP ($K = 204$) mit einem starken Beladungsabfall bei größer werdenden Gleichgewichtskonzentrationen und TDCP ($K = 354$) mit einem nahezu konstanten Beladungsanstieg zu nennen.

In Tabelle 7-11 sind die ermittelten Freundlich-Parameter von verhältnismäßig schlecht adsorbierenden Industriechemikalien dargelegt.

Tabelle 7-11: Freundlich-Parameter schlecht adsorbierender Spurenstoffe

Parameter	Nonylphenol (A)	Triclosan (A)	AHTN (B)
K [*]	156	191	161
n [-]	0,11	0,12	0,11

*) K in $[(\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{g})/(\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l})^n]$

Das Adsorptionsverhalten dieser Stoffe ist in etwa mit dem Adsorptionsverhalten von Diclofenac mit einem berechneten K -Wert von $K = 160$ vergleichbar.

7.3.7.4 Schlecht adsorbierbare Stoffe

Abbildung 7-40 diskutiert den Abbau von verhältnismäßig schlecht adsorbierbaren Stoffen, worunter der Weichmacher DEHP, der Lipidsenker Clofibrinsäure, das Analgetikum Ibuprofen und vor allem die Gruppe der Röntgenkontrastmittel (RKM) fällt. Wie gezeigt, erfahren diese Stoffe in dem gewählten Aktivkohle Konzentrationsbereich bis 10 mg/l keine signifikante Konzentrationsabnahme.

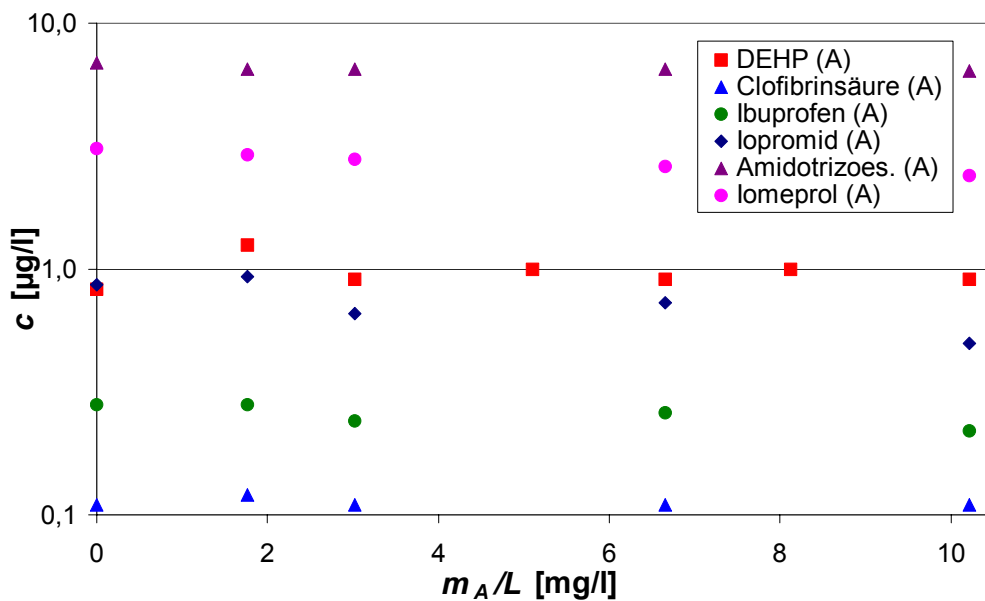


Abbildung 7-40: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter Spurenstoffe bis zu einer AktivkohleKonzentration von 10 mg/l

Die Versuchsergebnisse von [MET05] – durch die Zugabe von 10 mg/l Aktivkohlepulver konnten hier 75 % der RKM aus zuvor biologisch gereinigtem Abwasser entfernt werden (s. Kap. 7.3.3) – können im Rahmen der in diesen AktivkohleKonzentrationsbereichen durchgeführten Versuche nicht bestätigt werden.

Auch die Pharmaka Ibuprofen und Iopromid, die laut [POS05] in Reinstwasser ähnlich gute Adsorptionseigenschaften aufweisen, wie der Referenzstoff Atrazin, können in dem AktivkohleKonzentrationsbereich nicht in nennenswerten Größenordnungen aus der Wassermatrix entfernt werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass [HOB95] durch die Zugabe von 5,92 mg/l Aktivkohlepulver die Konzentration des Pestizids Atrazin in einer kommunalen Abwassermatrix mit einem DOC von $c_{DOC} = 5,4 \text{ mg/l}$ von einer Anfangskonzentration von $c_0 = 1 \mu\text{g/l}$ auf eine Gleichgewichtskonzentration von $c = 0,11 \mu\text{g/l}$ reduzieren konnte.

Um die generelle Adsorbierbarkeit dieser Stoffe zu belegen, wurde ein weiterer Messblock durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abbildung 7-41 dargelegt werden.

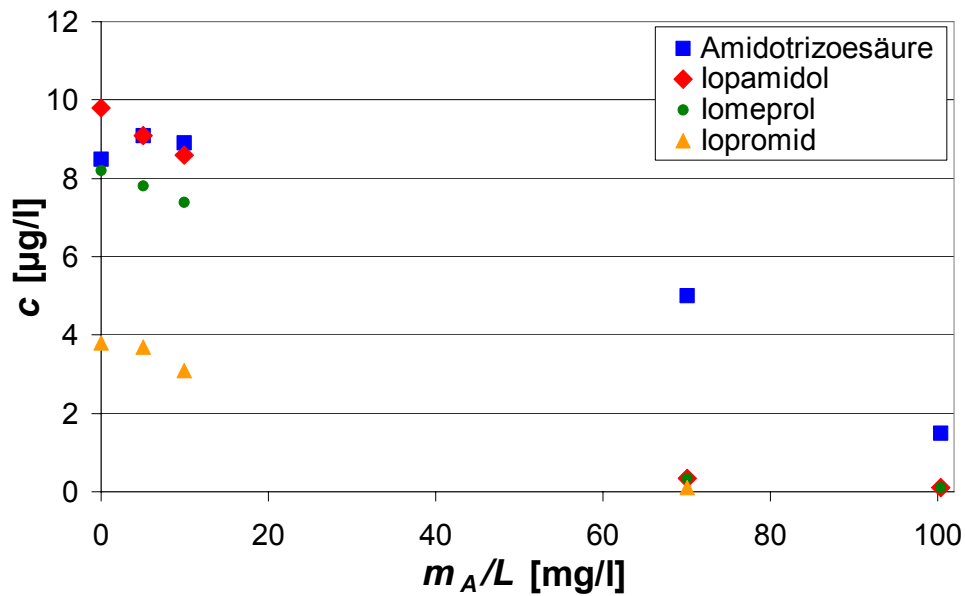


Abbildung 7-41: Gleichgewichtsbeladungen ausgewählter RKM bis zu einer AktivkohleKonzentration von 100 mg/l

Die Versuchsergebnisse belegen, dass selbst die Gruppe der RKM bei Einsatz einer entsprechenden Menge an Aktivkohle aus einer Abwassermatrix entfernt werden kann. lopamidol, lomeprol und lopromid sind bei Zusatz von 70 mg/l Aktivkohlepulver nach der Gleichgewichtseinstellung nur noch in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze nachzuweisen.

7.3.8 Weiterführende Überlegungen zur Auslegung von Adsorptionsanlagen

Im Folgenden soll näher darauf eingegangen werden, wie auf Grundlage der Mehrstoffadsorptionsgleichgewichte Aussagen über den Betriebsmittelverbrauch und somit die laufenden Betriebskosten von Adsorptiv-Verfahren getroffen werden können.

Mit der Annahme der Gleichgewichtseinstellung vereinfacht sich die mathematische Behandlung dieser Verfahren, da der zeitliche Ablauf der Adsorption nicht berücksichtigt wird. Wie in Kap. 7.3.2.2 bereits dargelegt, wird in der Regel nach bereits 15 bis 30 min eine mehr als 90 %ige Annäherung an das Adsorptionsgleichgewicht erreicht, weswegen der bei dieser Annahme nicht zu vermeidende Fehler stets klein bleibt. Kenntnisse über die Adsorptionsgleichgewichte (s. Kap. 7.3.7.1, Kap. 7.3.7.3) genügen daher, um Anlagen in erster Näherung berechnen zu können.

7.3.8.1 Das einstufige Pulveraktivkohlegleichstromverfahren

Wenn Pulverkohle in der Wasseraufbereitung eingesetzt wird (s. hierzu Kap. 7.3.2.2), so ist die einstufige Anwendung das gebräuchlichste Verfahrensprinzip. Ein einfaches Schema der einstufigen Gleichstromfahrweise ist in Abbildung 7-42 dargestellt.

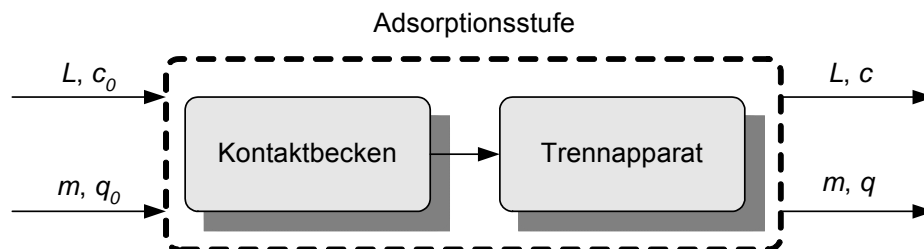


Abbildung 7-42: Verfahrensschema einer einstufig im Gleichstrom betriebenen Adsorptionsanlage

Eine Massenbilanz um den Kontrollraum ergibt die folgende Beziehung:

$$L \cdot c_0 + m \cdot q_0 = L \cdot c + m \cdot q \quad \text{Gl. 7-32}$$

Wird frische bzw. regenerierte Aktivkohle eingesetzt, kann die Anfangsbeladung vernachlässigt werden, d.h. $q_0 = 0$. Entsprechend der Annahme, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, gilt Gl. 7-24 und somit ergibt sich Gl. 7-32 zu:

$$\frac{L}{m} = \frac{q(c)}{c_0 - c} \quad \text{Gl. 7-33}$$

Für den funktionalen Zusammenhang zwischen der Beladung und der Gleichgewichtskonzentration für jede Komponente kann eine Lösung der IAS-Theorie ähnlich den Gleichungen Gl. 7-28 und Gl. 7-29 verwendet werden.

Der Kehrwert des spezifischen Volumens L/m , multipliziert mit 1000, entspricht der Dosierung in mg/l. Zur Bestimmung der benötigten Aktivkohlemengen und daraus folgend der laufenden Betriebsmittelkosten wird für die nachfolgenden Überlegungen angenommen, dass die Ablaufkonzentrationen der Mikroverunreinigungen ungeachtet der Startkonzentrationen c_0 jeweils $c = 0,1 \mu\text{g/l}$ betragen. In .

Tabelle 7-12 ist neben dem x_{Spur} -Wert des jeweiligen Stoffes die benötigte Aktivkohlekonzentration m/l sowie die im Gleichgewicht erreichten Beladungen q_{Spur} bzw. q_{DOC} aufgeführt, um zu einer Vorstellung von den Beladungsverhältnissen zu gelangen. Die Aktivkonzentration m/l ist für das Erreichen des angeführten Qualitätsziels erforderlich.

Tabelle 7-12: Spurenstoffe zur theoretischen Auslegung einer einstufigen Gleichstrompulverkohleanlage

Spurenstoff	$c_{0,Spur}$ [$\mu\text{g/l}$]	x_{Spur} [-]	m/L [mg/l]	q_{Spur} [$\mu\text{g/mg}$]	q_{DOC} [mg/g]
Sotalol (A)	1,6	0,529	43,7	34,3	96,4
Trimethoprim (A)	0,29	0,579	5,4	35,0	251,8
Phenazon (A)	0,52	0,702	25,0	16,8	117,0
Metoprolol (A)	1,6	0,674	9,3	162,1	179,0
Bisoprolol (A)	0,31	0,664	3,7	57,1	310,2
Naproxen (A)	0,59	0,730	33,7	14,5	106,0
Atenolol (B)	0,39	0,631	7,2	40,3	229,0
Carbamazepin (B)	0,41	0,763	7,3	42,6	227,0
Bezafibrat (B)	0,29	0,516	9,5	20,0	186,0
Diclofenac (B)	0,35	0,568	11,5	21,7	160,1
Nonylphenol (A)	0,51	0,818	3,2	129,5	329,5
Triclosan (A)	0,36	0,498	2,1	123,6	370,7
Bisphenol A (B)	2,18	0,789	12,2	170,6	153,5
TCCP (B)	2,23	0,330	16,2	131,7	125,5
TDCP (B)	0,45	0,251	4,4	78,5	302,9
TBP (B)	0,13	0,541	3,0	8,9	348,5

7.3.8.2 Durchbruchverhalten des org. Hintergrunds bei spontaner Gleichgewichtseinstellung im Festbettadsorber

Mit Annahme der spontanen Gleichgewichtseinstellung kann das Filterverhalten ausschließlich mit Hilfe von Massenbilanzgleichungen berechnet werden, wobei sich ergibt, dass die Entfernung der einzelnen unterschiedlich adsorbierbaren Gemischkomponenten im Filter sukzessive in aufeinander folgenden Stufen erfolgt. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Annahme ausschließlich für das zu Grunde liegende Modell getroffen wird.

Für ein möglichst schnelles Verständnis der erforderlichen Beziehungen ist es zweckmäßig, die durch den Filter durchgesetzte Wassermenge in dimensionsloser Form als Anzahl der durchgesetzten Bettvolumina B darzustellen. Über die Bettvolumina wird die Filterlaufzeit t_F durch Gl. 7-34 ermittelt.

$$t_{F,k} = \frac{B_k \cdot h_F}{v_F} \quad \text{Gl. 7-34}$$

Die Berechnungsgleichungen für die letzte Stufe (s. Gl. 7-35), für die mittleren Stufen (s. Gl. 7-36) und die erste Stufe (s. Gl. 7-37) sind ausführlich in Sontheimer et al. [SON85] hergeleitet und werden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in die Simulationsumgebung ACM implementiert um sie dort numerisch zu lösen.

$$B_N = \frac{\rho_F \cdot q_{N,N}}{c_{N,N}} \quad \text{Gl. 7-35}$$

$$B_N \cdot c_{k,N} - \rho_F \cdot q_{k,N} = \sum_{j=k}^{N-1} (B_{j+1} - B_j) \cdot c_{kj} \quad \text{Gl. 7-36}$$

$$(q_{k,j} - q_{k+1,j}) \cdot \rho_F = B_{k+1} \cdot (c_{k,j} - c_{k+1,j}) \quad \text{Gl. 7-37}$$

Unter Zuhilfenahme einer Mehrstoffgleichgewichtsbeziehung z.B. auf Grundlage der IAS-Theorie ähnlich den Gleichungen Gl. 7-28 und Gl. 7-29 können nun die Konzentrationen $c_{k,i}$, die entsprechenden Beladungen $q_{k,i}$ sowie die Durchsätze B_k sämtlicher Stufen ermittelt werden. In der ersten Stufe liegt die am schlechtesten adsorbierbare Komponente allein vor, dessen Gleichgewicht mit Gl. 7-27 berechnet wird.

Wie aus den Gleichungen Gl. 7-34, Gl. 7-36 und Gl. 7-37 hervorgeht, sind für eine Filterdurchbruchsimulation neben den Mehrstoffgleichgewichtsparametern außerdem noch spezifische Filterparameter anzugeben. Zimmer [ZIM88] ermittelte durch eine Parameterstudie mit einem validierten Filtermodell im Hinblick auf den spezifischen Durchsatz mit einer Filterhöhe von etwa $h_F = 1,5 \text{ m}$ und einer Filtergeschwindigkeit von $v_F = 15 \text{ m/h}$ die optimalen Betriebsparameter eines Kornkohlefilters zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern. In den nachfolgen-

den Berechnungen wurde die Filterbettdichte in Anlehnung an von Hobby [HOB95] durchgeführten Rechnungen in ähnlichem Kontext mit $\rho_F = 500 \text{ kg/m}^3$ angenommen.

In Abbildung 7-43 ist die Gesamtdurchbruchskurve – ermittelt nach dem oben angegebenen Berechnungsschema - in die der einzelnen Komponenten zerlegt.

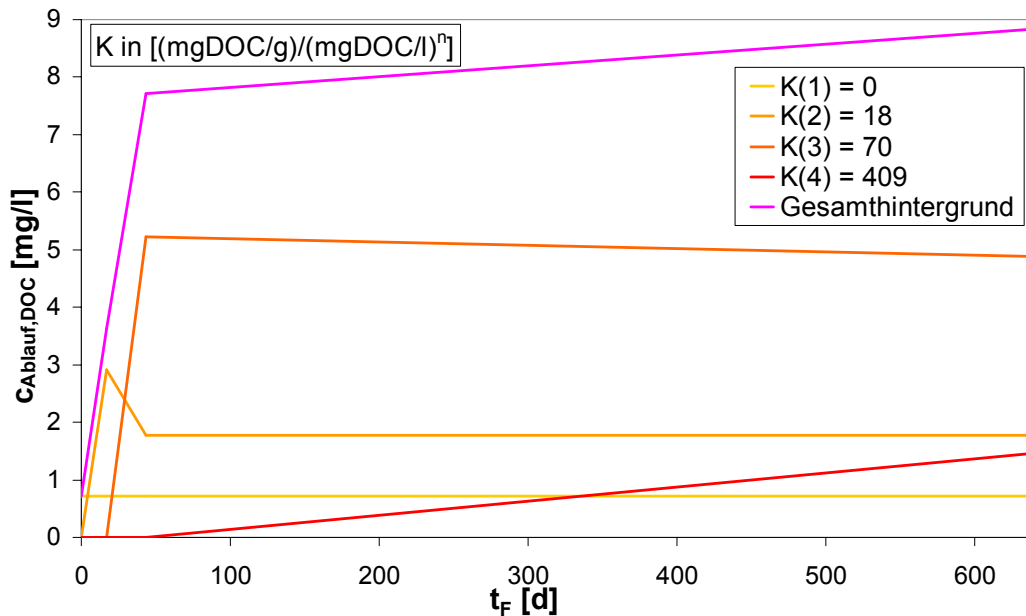


Abbildung 7-43: Vorausberechnetes Durchbruchverhalten des organischen Hintergrunds in einem technischen Kornkohleadorber (Messblock A)

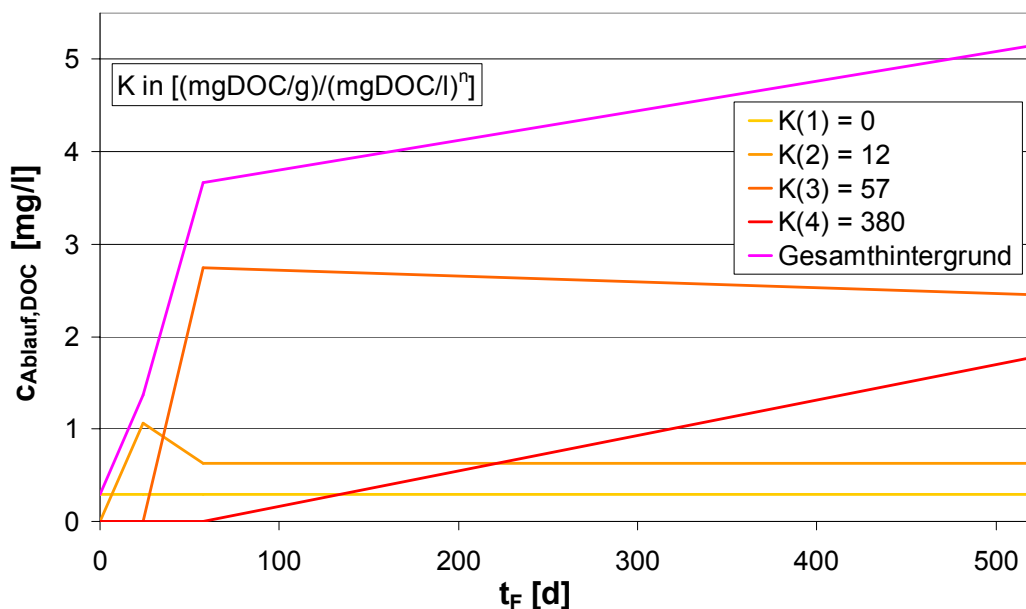


Abbildung 7-44: Vorausberechnetes Durchbruchverhalten des organischen Hintergrunds in einem technischen Kornkohleadorber (Messblock B)

Wie zu erwarten bricht der nicht adsorbierende Anteil des organischen Hintergrunds ($K(1) = 0$) unmittelbar nach Inbetriebnahme des Filters ($t_F = 0$ d) durch. Beim Durchbruch der einzelnen Komponenten erscheinen diese zunächst mit einer gegenüber dem Zulauf deutlich erhöhten Konzentration. In den darauf folgenden Stufen liegen dann gleichzeitig noch besser adsorbierbare Stoffe vor und die Konzentrationen der früher durchgebrochenen Substanzen mit geringerer Affinität zum Adsorbens nähern sich rasch wieder der Zulaufkonzentration. Bei Einordnung der K -Werte der Spurenstoffe in das K -Wert-Raster des organischen Hintergrundes ist davon auszugehen, dass der Zeitpunkt des Durchbruchs eines Großteils der Spurenstoffe in ähnlichen Größenordnungen liegt wie der der am besten adsorbierenden Komponente ($K(4) = 409$ (A) bzw. $K(4) = 380$ (B)).

An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das verwendete Filtermodell sämtliche kinetischen Einflüsse, welche einen erheblichen Einfluss auf das Durchbruchverhalten ausüben können, gänzlich vernachlässigt. Hier soll nur eine allgemeine Idee davon umrissen werden, wie Festbettfilter mit Hilfe von experimentell bestimmten Mehrstoffgleichgewichtsparametern vorausberechnet und ausgelegt werden können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Bilanzierung

Anhand der vollständigen Beprobung aller Verfahrensstufen des Wasserwegs und Schlammwegs, sowie von Prozesswässern konnte das Verhalten der untersuchten Spurenstoffe in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln erfasst und deren Aufkommen bilanziert werden. Das ergänzende Prescreening auf dem Klärwerk Bottrop, bei dem lediglich Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kläranlage erfasst wurden, macht deutlich, dass mit Ausnahme der höheren PAK Konzentrationen eine ähnliche Abwasserzusammensetzung bezüglich der organischen Spurenstoffe wie auf den anderen betrachteten Kläranlagen vorliegt.

Trotz der hohen Anforderungen an die Analytik der Spurenstoffe in der komplexen Abwasser- und Klärschlammmatrix bilden die erstellten Bilanzen mit hoher Wahrscheinlichkeit das Verhalten der verschiedenen Stoffe in den Kläranlagen Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd ab. Die ermittelte Gesamtelimination kann dabei unter Vernachlässigung geringer Strippeffekte auf drei verschiedene Eliminationsmechanismen aufgeteilt werden.

Der erste Mechanismus ist die **Sedimentation bzw. die Sorption** an die in der Abwasserreinigung anfallenden Schlämme. Die Elimination erfolgt somit durch Entnahme von Primärschlamm und Überschussschlamm aus Vorklärung und Nachklärbecken der Kläranlagen. Die Schadstofffrachten werden in den Schlammweg verlagert, ein Abbau findet hierbei nicht statt.

Der zweite Weg der Elimination ist der **Abbau in der biologischen Stufe**. Die abgebaute Fracht wurde nicht direkt ermittelt, ergibt sich aber aus den Massenbilanzen als Differenz von Gesamtelimination und Sorption. Geringe Strippeffekte bezüglich der Verbindungen wurden somit dem Abbau im Belebungsbecken zugeschrieben.

Der dritte Eliminationsweg bei den betrachteten Kläranlagen stellt die abschließende **Filtrationsstufe** dar. Dabei ist bei der Elimination in den Filterstufen von einer Kombination aus Feststoffrückhalt und ggf. weitergehendem biologischen Abbau auszugehen.

Das individuelle Verhalten der verschiedenen Substanzen unterscheidet sich dabei auch innerhalb einer Stoffgruppe erheblich. Eine Übersicht über das Eliminationsverhalten in den KA Düsseldorf-Süd (D) und Köln-Stammheim (K) gibt Tabelle 8-1.

Grundsätzlich fällt auf, dass die Elimination von allen Pharmaka, Röntgenkontrastmitteln und Estrogenen fast ausschließlich über biologischen Abbau erfolgt. Eine Elimination über Sorptionsprozesse an die entstehenden Schlämme trägt nicht signifikant zur Elimination bei. Für die Pharmaka und Röntgenkontrastmittel wird dieses Verhal-

ten auch durch die vergleichsweise sehr niedrigen k_{OC} -Werte (zwischen 1 und 100) bestätigt. Weitere Stoffe, für die die Sorption keinen entscheidenden Beitrag zur Elimination beisteuert, sind Bisphenol A und TBEP.

Zu den Stoffen mit den höchsten Sorptionsraten zählen u.a. Triclosan ($k_{OC} = 30.000$), die polyzyklischen Moschusduftstoffe AHTN und HHCB ($k_{OC} = 49.000$ bzw 69.400) und Nonylphenol ($k_{OC} = 55.600$) sowie die Zinnorganika.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass stoffspezifische Parameter wie K_{OC} und P_{OW} nur undeutliche Voraussagen über das Verhalten der Stoffe ermöglichen, was auch das EU-Forschungsvorhaben Poseidon für viele Stoffe bestätigt [POS04]. Aber die oben angeführten Beispiele zeigen, dass stark sorbierende Stoffe auch deutlich größere k_{OC} -Werte aufweisen, als beispielsweise die nicht sorptiven Pharmaka.

Die Elimination in den Filterstufen der betrachteten Kläranlagen betrug für einen Großteil der Stoffe weniger als 5 % bezogen auf die Zulaufkonzentration der Kläranlage. Für einzelne Stoffe wurde jedoch eine weitere Reduzierung der Konzentrationen erreicht.

Tabelle 8-1: Übersicht über die Eliminationswege der betrachteten Stoffe

K = Köln; D = Düsseldorf, Elimination > 80 %; 50 % < Elimination < 80 %, Elimination < 50 %

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Industriechemiekalien								
Nonylphenol	95	> 95	80	80	20-40	10	< 5	5
Octylphenol	85	90 - >95	>100	35 - 55	< 5	40	< 5	> 5 - > 10
Bisphenol A	> 95	> 90	< 5	< 5	95	> 90	< 5	+ > 5
Weichmacher								
DEHP	> 95	85	40-60	40	< 20	45	< 20	< 5
DBP	90 - >95	> 95	55-65	25	25-40	70	<5	<5
BBzP	> 95	> 95	55	20	40	75	<5	<5
DOP	70	70- 95	Nicht eindeutig					
PCP								
HHCB (Galaxolid)	75	85	40	55	30	30	5	< 5
AHTN (Tonalid)	85	90	50	70	30	20	< 5	< 5
Moschus-Keton	65	60	45	30	15	25	10	5
Triclosan	> 95	95	90	85	5-10	5	5	5
Organophosphate								
TnBP	80	90	10	5	60	80	10	5
TiBP	70	90	5	< 5	45	70	20	5
TBEP	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	> 85	< 5	< 5

Stoffe	Gesamt- elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
TPP	90	95	55	> 95	> 25	60	10	20
TCP	35	25-60	15	30-35	25	25-35	10	<5
TCEP	40	35	10	5-25	25	5-25	5	5
TDCP	40	45	10	20	25	>20	5	< 5
Röntgenkontrastmittel								
Iopamidol	40	30	< 5	< 5	35	25	5	5
Iopromid	> 90	> 85	< 5	< 5	85	60	5	25
Iomeprol	85	75	< 5	< 5	80	15	5	45
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	45 / Anstieg	35	< 5	< 5	40 / Anstieg	30	5 / unklar	< 5
Estrogene								
17β-Estradiol	> 95	90	< 5	< 5	> 95	90	< 5	< 5
Estron	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	95	< 5	< 5
Pharmaka								
Beta Blocker								
Atenolol	75	80	< 5	< 5	65	60	10	20
Bisoprolol	60	55	< 5	5	55	55	5	10
Sotalol	40	45	< 5	< 5	35	45	5	10
Metoprolol	35	50	< 5	< 5	35	40	< 5	10
Propranolol	>35	>35	5	15	25	25	5	< 5
Antibiotika								
Trimethoprim	75	> 90	< 5	< 5	60	30	10	60
Clarithromycin	70	> 85	< 5	< 5	65	70	< 5	15
Erythromycin	Anstieg	< BG	< 5	< BG	Anstieg	< BG	Anstieg	< BG
Roxithromycin	60	70	< 5	< 5	55	50	< 5	20
Sulfamethoxazol	25	35	< 5	< 5	50	50	< 5	< 5
Analgetika und Antirheumatika								
Carbamazepin	25	10	< 5	< 5	10	< 5	15	10
Bezafibrat	90	95	< 5	< 5	85	100	5	5
Clofibrinsäure	30	40	< 5	< 5	40	10	< 5	< 5
Naproxen	65	95	< 5	< 5	25	90	40	5
Diclofenac	60	60	< 5	< 5	50	35	10	40
Ibuprofen	> 95	> 95	<5	< 5	> 95	> 95	< 5	< 5
Phenazon	Anstieg	30	<5	<15	Anstieg	50	35	5
Zinnorganika (OK)								
Summe der Butylzinnverbindungen	90	80	80	60	25	20	5	5
Monooctylzinn	90	95	75	90	15	25	<5	<5
Diocetylzinn	95	90	35	40	75	50	<5	<5

Bei der Betrachtung der erreichten Gesamtelimination in den Kläranlagen lässt sich festhalten, dass für eine Vielzahl der betrachteten Stoffe in den kommunalen Kläranlagen bereits eine Elimination von 85 % und mehr auftritt. Jedoch existieren besonders im Bereich der Pharmaka und Röntgenkontrastmittel sowie der chlorierten Organophosphate auch Substanzen die nicht oder weniger als 50 % eliminiert werden.

Bei der Bewertung der Eliminationsleistung der heutigen Kläranlagen muss nun insbesondere die Relevanz der Ablaufkonzentrationen betrachtet werden. Dabei müssen auch die Stoffe berücksichtigt werden, für die die Eliminationsleistung in den Kläranlagen sehr hoch erscheint, da auch die Restkonzentrationen ökotoxikologische relevant sein können.

8.2 Halbtechnische Versuche

In den halbtechnischen Versuchen auf der HTK Neuss wurde der Einfluss von Fällmitteln, Schlammalter und Membranbioreaktoren auf die Elimination von Spurenstoffen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zudosierung eines üblichen Fällmittels keine signifikante Verbesserung der Elimination einbrachte. Der Betrieb der Versuchsanlagen mit höherem Schlammaltern zeigt eine verbesserte Elimination der Spurenstoffe, die auf erhöhten biologischen Abbau zurückzuführen ist. Die Leistungsfähigkeit eines Membranbioreaktors wird von der Aufenthaltszeit im Belebungsbecken beeinflusst und kann in geringem Maße sowohl über als auch unter der einer herkömmlichen Anlage mit gleichem Schlammalter liegen. Insgesamt können mit dem Belebungsverfahren auch unter Verwendung weitergehender Verfahrenstechnik wie Membranbioreaktoren die Spurenstoffe nicht bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert werden.

8.3 Relevanzbetrachtung der Ablaufkonzentrationen

Für eine erste Bewertung der Relevanz der Spurenstoffe wurden die Ablaufkonzentrationen verschiedener Kläranlagen möglichen Zielwerten für Gewässer gegenübergestellt. Dabei wurden sowohl existierende Zielvorgaben bzw. Qualitätsziele, als auch die aus ökotoxikologischen Daten abgeleiteten PNEC-Werte zur Bewertung verwendet, da für viele der betrachteten Stoffe noch keinen konkreten Zielvorgaben bestehen.

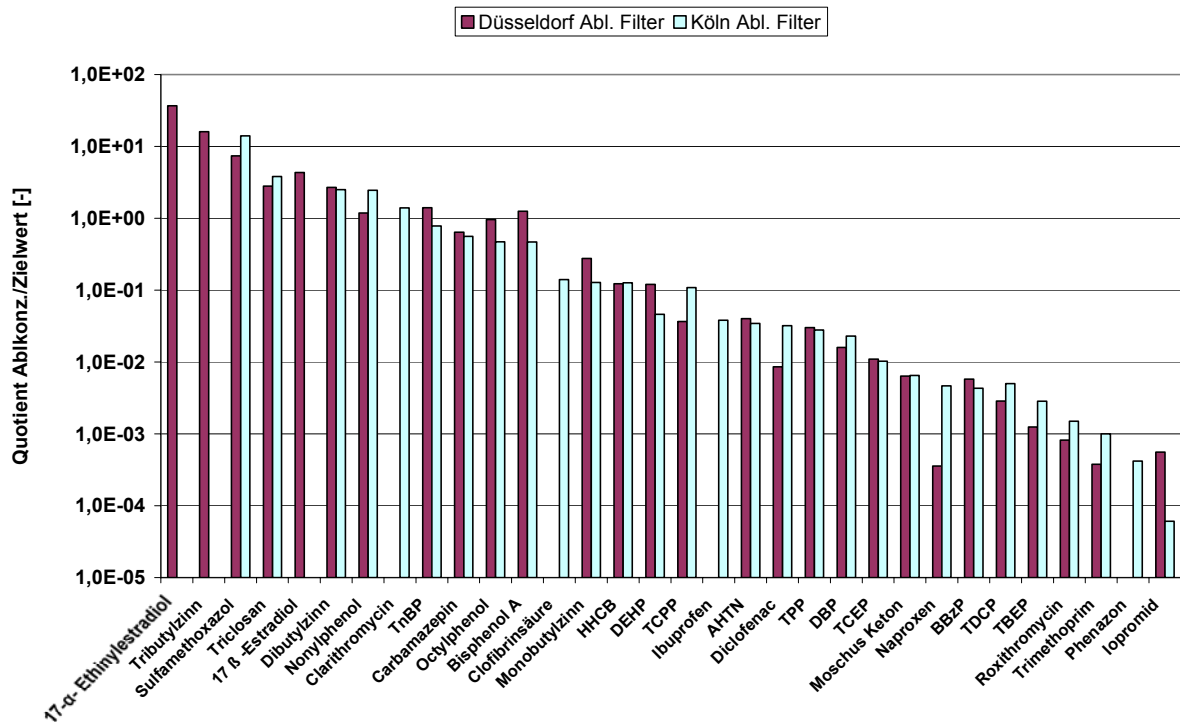


Abbildung 8-1: Übersicht Relevanzbetrachtung

Die Abbildung 8-1 macht anhand der Abläufe des GW Köln-Stammheim und des KW Düsseldorf-Süd beispielhaft deutlich, dass sich trotz einiger Schwankungen für einzelne Parameter, ein tendenziell einheitliches Bild für die Kläranlagenabläufe ergibt. Dabei liegt die Ablaufkonzentration der Kläranlagen für die Stoffe mit einem Quotient > 1 (entspricht $1,0E+00$) über einem möglichen Zielwert für das Gewässer.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich für 17α -Ethinylestradiol die höchste Relevanz ergibt, obwohl dieser Stoff nur in äußerst geringen Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen auftritt (um 1 ng/l).

Am rechten Ende der Reihe steht mit Iopromid ein Röntgenkontrastmittel, das zu den Stoffen mit den höchsten Ablaufkonzentrationen gehört (bis $5,8\text{ ng/l}$ im 90 Perzentil), jedoch auf Grund der bisher vorliegenden Toxizitätsdaten einen PNEC Wert von $> 10.000\text{ }\mu\text{g/l}$ besitzt [BLAC03].

Bei der Bewertung der Stoffe anhand der gebildeten Relevanzfaktoren sind jedoch deutliche Einschränkungen vorzunehmen, da die folgenden Punkte nicht berücksichtigt oder eindeutig geklärt sind:

- Ökotoxikologische Daten sind extrem abhängig vom verwendeten Testorganismus und der Testart,
- Nicht alle möglichen Effekte werden abgebildet,

- Die Kombinationswirkungen von mehreren Substanzen ist wenig bekannt,
- Viele Stoffe sind noch nicht eindeutig bewertet,
- Folgen einer Anreicherung von persistenten Substanzen in der Umwelt sind nicht sicher einzuschätzen,
- Überführung von ökotoxikologischen Daten in Zielwerte für Gewässer ist nicht eindeutig,
- Die Überführung von Gewässerzielwerten auf Kläranlagenabläufe ist nicht eindeutig.

Zum Nachweis der großen Anzahl von organischen Spurenschadstoffen werden auf Grund der niedrigen Konzentrationen im Abwasser hohe Anforderungen an die Analytik gestellt. Insbesondere neue Substanzen, beispielsweise im Bereich der Pharmaka, sind in vielen anderen aktuellen Untersuchungsprogrammen noch gar nicht enthalten, weil teilweise die analytischen Möglichkeiten zum Nachweis geringer Konzentrationen noch nicht gegeben sind.

Berücksichtigt man die oben angesprochenen Einschränkungen, sind dennoch für bestimmte Stoffe die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen grundsätzlich relevant, da - an Stelle fehlender Emissionsgrenzwerte - als Vergleichsgrößen herangezogenen Zielwerte für das Gewässer deutlich überschritten sind. Zusätzlich liegt für einen Teil der Stoffe noch keine gesicherte Risikoeinschätzung vor, oder es ist unklar ob die vorliegenden ökotoxikologischen Daten die Umweltrelevanz ausreichend beschreiben.

Das Ziel eines nachhaltigen Gewässerschutzes mag für einige spezielle Industriechemikalien wie Nonylphenol oder Tributylzinn durch Vermeidungsstrategien und Einsatzverbote erreichbar sein. Zusätzlich sind Verminderung und Vermeidung der Emission von „gefährlichen“ Stoffen und andere Handlungsansätze wie die Entwicklung umweltfreundlicher Industriechemikalien und Arzneimittel etc. zu verfolgen.

Für viele der erwähnten Stoffe, insbesondere Pharmaka und „Personal care products“ sind aber gerade die kommunalen Haushalte die wichtigsten Eintragspfade. Für diese Stoffe bleibt die kommunale Kläranlage sicherlich auch in Zukunft das wichtigste Mittel zur Reduzierung der Gewässerbelastung.

Möchte man die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen reduzieren, steht neben der Frage der geeigneten Technik auch die Frage der Überwachung im Raum. Hier ergibt sich das Problem, dass manche Zielwerte, wie bei den Estrogenen, weit unter den Nachweisgrenzen der heutigen Analytik liegen. Eine dichte Einzelstoffüberwachung dürfte auch wegen des enormen Aufwandes für Analytik im Spurenbereich nicht realisierbar sein. Hier könnten Testsysteme, wie der YEAST Estrogen Screen-

Assay (YES) [SCH03] die beispielsweise die Bestimmung der estrogenen Gesamaktivität des Abwassers ermöglichen, eine Lösung sein.

Eine Alternative kann der Einsatz einer „Besten verfügbaren Technik“ für bestimmte Behandlungsverfahren sein, bei deren sachgemäßem Betrieb von einer ausreichenden Elimination bestimmter Spurenschadstoffe auszugehen ist. Eine Überwachung könnte dabei ggf. anhand von Leitparametern erfolgen. Die könnten neben geeignetem Summentest wie YES Assay auch ausgewählte Pharmaka sein, die in nahezu allen Kläranlagenabläufen auftreten.

Zuletzt bleibt die Frage nach den Möglichkeiten, die Elimination der Spurenschadstoffe auf kommunalen Kläranlagen zu verbessern.

Die hier durchgeführten Untersuchungen auf der halbtechnischen Kläranlage machten deutlich, dass durch hohe Schlammalter und auch durch Einsatz von Membranbioreaktoren die Elimination einiger Stoffe auf Kläranlagen optimiert werden kann. Jedoch, und das zeigen auch die Ergebnisse aus anderen Forschungsvorhaben, wie beispielsweise das EU-Projekt Poseidon [POS04], werden Belebungsanlagen allein nicht ausreichen, die Stoffe vollständig zu eliminieren.

Will man aus umweltpolitischen Gründen die Belastung der Gewässer mit organischen Spurenstoffen, deren Langzeitwirkungen noch nicht endgültig erforscht sind, minimieren, wird eine Behandlungstechnologie benötigt, die die bestehenden Belebungsanlagen ergänzen kann.

8.4 Weiterführende Behandlungsverfahren

8.4.0 Allgemeines

In dieser Studie wurden unterschiedliche Verfahrenstechniken zur nachgeschalteten Elimination von Spurenstoffen aus dem Abwasser untersucht. Für zwei vielversprechende Verfahren, die Ozonolyse und die Aktivkohleadsorption, wurden die Ergebnisse erster Laboruntersuchungen erläutert.

Es zeigt sich, dass sowohl die Aktivkohleadsorption als auch die Behandlung mit Ozon in der Lage war, fast alle organischen Spurenstoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Die Laborversuche zeigen, dass für Ozonolyse und Aktivkohleadsorption die eingesetzten Verbrauchsmengen im überschaubaren Rahmen liegen. Eine Angabe der genauen Kosten ist derzeit jedoch noch nicht möglich.

8.4.1 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Ozon- und Aktivkohlebehandlung

Aus der in der Einleitung erwähnten Vielzahl von theoretisch möglichen Verfahrenstechniken zur weitestgehenden Elimination von organischen Spurenstoffen werden

aus den genannten Gründen die Ozonolyse - stellvertretend für ein chemisches Behandlungsverfahren – und die Adsorption mittels Aktivkohle – stellvertretend für physikalische Technologien – in Laborbatchversuchen untersucht.

Dazu wurden mehrere Stichproben aus dem Ablauf des Nachklärbeckens des GWK Köln-Stammheim entnommen und mit Ozon bzw. Aktivkohle behandelt. Es zeigt sich, dass eine Ozon- bzw. Aktivkohlebehandlung als End-of-pipe-Technologie das spurenstoffbelastete Abwasser für viele Verbindungen sogar bis zur derzeitigen analytischen Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l bzw. 0,05 µg/l reinigt. Die durch die adsorptive Abwasserbehandlung erreichten Spurenstoffkonzentrationen wurden – sofern nicht anders angegeben - durch Aktivkohlezusätze in Konzentrationsbereichen bis 10 mg/l nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts erzielt. Die durch die oxidative Abwasserbehandlung erlangten Störstoffkonzentrationen wurden durch eine maximal 20-minütige Begasung eines 9,75 l fassenden Batchblasensäulenreaktors mit einem Gasvolumenstrom von 35 l/h oder bei einer Ozonkonzentration im Gas von 25 g/Nm³ erreicht.

In Tabelle 8-2 werden die ausgewählten Ergebnisse aus den Versuchen zusammengefasst. In der ersten Spalte sind auch die in der Bilanzierung ermittelten Mindesteliminationen in den untersuchten Kläranlagen angegeben. Die erreichbaren Ablaufkonzentrationen entsprechen dabei ungefähr den angegebenen Startkonzentrationen der Stichproben für die Adsorptions- und Oxidationsversuche.

Tabelle 8-2: Elimination der betrachteten Stoffe bei verschiedenen Behandlungsverfahren

Verbindung	Behandlungsverfahren						
	Belebungs-anlage	Adsorption			Oxidation		
	Elimination bezogen auf Zulauf KA	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}
	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
Industriechemik.							
Nonylphenol	95	0,51	0,038	93	0,42	0,060	86
Octylphenol	85	0,080	0,018	78	0,12	<0,01	BG
Bisphenol A	>95	0,28	0,027	90	1,2	0,039	97
PC products							
Triclosan	>95	0,41	0,015	96	0,28	<0,01	BG
HHCB (Galaxolid)	75	1,4	0,042	97	1,0	<0,01	BG
AHTN (Tonalid)	85	0,16	0,014	92	0,13	<0,01	BG
Organophosphate							
T CPP	35	1,8	0,126	93	2,4	1,5	38
T CEP	40	0,51	0,122	76	0,36	0,27	9
T DCP	40	0,45	0,014	97	0,20	0,17	15

Verbindung	Behandlungsverfahren						
	Belebungs- anlage	Adsorption			Oxidation		
		Elimination bezogen auf Zulauf KA	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}
TiBP	70	-	-	-	0,27	0,024	91
TnBP	80	0,13	0,035	72	0,11	<0,01	BG
Röntgenkontrm.							
Iopamidol *)	40	9,8	0,1	99	11	1,4	87
Amidotrizoesäure *)	0	8,5	1,5	82	8,8	6,1	31
Iomeprol *)	85	8,2	0,1	99	12	1,2	90
Iopromid *) ¹	>90	3,8	0,1	97	4,2	0,50	88
Estrogene							
Ethinylestradiol [ng/l]	BG	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
17β-Estradiol [ng/l]	>95	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
Estron [ng/l]	>95	13	0,1	99	<0,001	< 0,001-	-
Pharmaka							
Betablocker							
Atenolol	75	0,39	0,05	BG	1,1	<0,05	BG
Bisoprolol	60	0,31	<0,05	BG	0,32	<0,05	BG
Sotalol	40	0,44	0,093	79	1,6	<0,05	BG
Metoprolol	35	1,6	0,081	95	1,8	<0,05	BG
Propranolol	>35	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
Antibiotika							
Trimethoprim	75	0,29	<0,05	BG	0,24	<0,05	BG
Clarithromycin	70	0,22	<0,05	BG	0,23	<0,05	BG
Erythromycin	0	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
Roxithromycin	60	0,12	<0,05	BG	0,13	<0,05	BG
Sulfamethoxazol	25	<0,05	<0,05	-	0,26	<0,05	BG
Analgetika und Antirheumatika							
Carbamazepin	25	0,41	0,054	87	1,4	<0,05	BG
Bezafibrat	90	0,29	0,089	69	0,76	<0,05	BG
Clofibrinsäure *)	30	0,11	<0,05	BG	0,11	<0,05	BG
Naproxen	65	0,59	0,29	51	0,68	<0,05	BG
Diclofenac	60	1,5	0,54	64	1,9	<0,05	BG
Ibuprofen	> 95	0,26	0,2	23	0,35	<0,05	BG
Phenazon	0	0,52	0,24	54	0,50	<0,05	BG

Legende: *) = eingesetzte AktivkohleKonzentration 100 mg/l
 BG = Abbau bis unter die Bestimmungsgrenze
 o = Elimination konnte nicht ermittelt werden

Das Ergebnis der Messkampagne zur Ozonbehandlung von Abwasser zeigt, dass mit Ausnahme der chlorierten Organophosphate (Flammschutzmittel) und der Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel) eine Reduzierung der Kläranlagenablaufkonzentrationen bis unter die Bestimmungsgrenze oder zu mehr als 85 % erfolgt.

Durch die Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle werden die Restkonzentrationen ebenfalls deutlich reduziert. Eine Ausnahme stellen hier die untersuchten Röntgenkontrastmittel sowie Clofibrinsäure dar, die AktivkohleKonzentrationen von 100 mg/l benötigen, um weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden zu können.

Ein Vergleich der Relevanz der verbleibenden Ablaufkonzentrationen nach Oxidation oder Behandlung mit Aktivkohle gegenüber der konventionellen Klärtechnik macht Abbildung 8-2 deutlich. Durch nachgeschaltete Verfahren wie eine Aktivkohleadsorption oder eine Ozonung lässt sich die Relevanz der Ablaufkonzentrationen vieler Stoffe um mehr als eine Zehnerpotenz reduzieren oder die Konzentration bis unter die Bestimmungsgrenze senken.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich lediglich um Batchversuche im Labormaßstab handelte. Sowohl die Adsorptions- als auch die Oxidationsversuche heben den nicht zu vernachlässigenden Einfluss der massiv vorhandenen organischen Hintergrundmatrix des kommunalen Abwassers auf das Adsorptionsverhalten einerseits und das reaktive Abbauverhalten andererseits hervor, was einen deutlichen Einfluss auf die einzusetzende Betriebsmittelmenge ausübt. Dies und auch weitere betriebliche Fragen müssen bei der Überführung der Technologien vom Labor in einen kontinuierlichen Betrieb berücksichtigt werden.

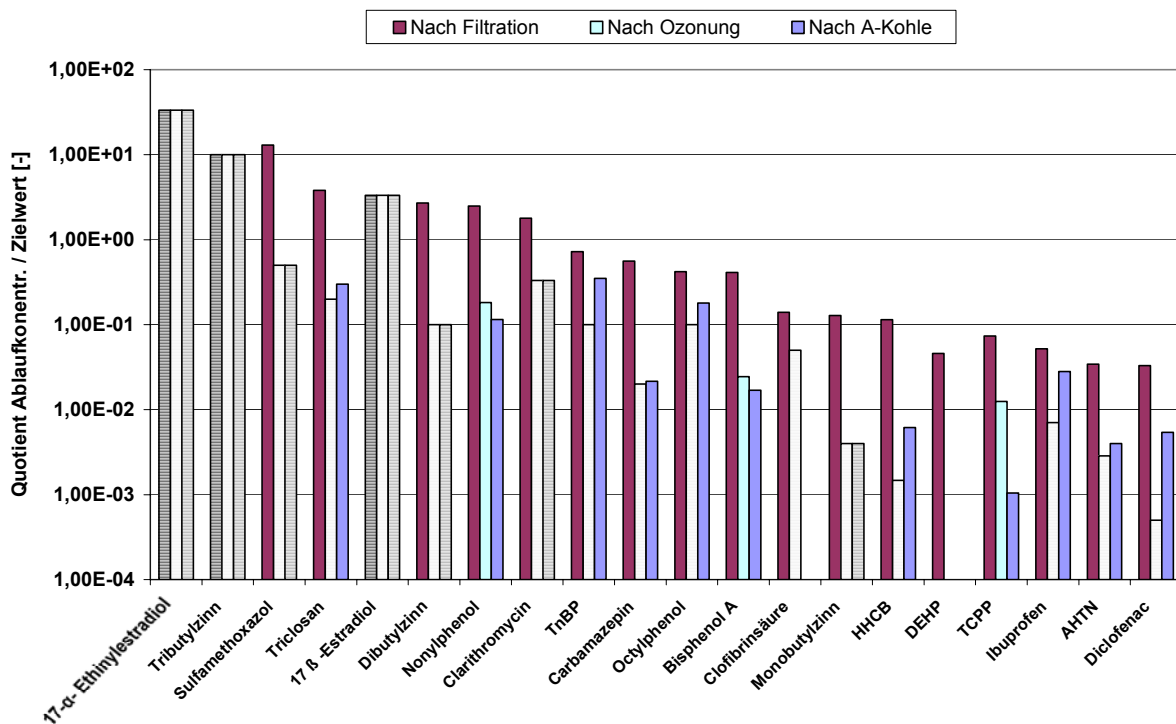


Abbildung 8-2: Relevanzbetrachtung für verschiedene Behandlungsstufen

(Stoffe unter der BG werden schraffiert dargestellt)

8.4.2 Zusammenfassung der Studie zur Ultraschallbehandlung von Abwasser

Bei der Einwirkung von Ultraschall auf Abwasser tritt Kavitation ein. Dabei werden kleine, stets vorhandene Luftbläschen zur Oszillation gebracht, und in der Kompressionsphase treten Temperaturen von nahezu 5000 °C auf. Bei diesen hohen Temperaturen wird der in den Gasbläschen vorhandene Wasserdampf in wesentlichen zu $\cdot\text{OH}$ Radikalen zersetzt. Der größte Teil der in die wässrige Lösung übertretenden $\cdot\text{OH}$ Radikale rekombiniert zu H_2O_2 , und nur ein kleiner Teil reagiert mit den Wasserinhaltsstoffen. Hierbei können unerwünschte Verunreinigungen des Abwassers abgebaut werden. Die Energieausbeute, ausgedrückt in Mol $\cdot\text{OH}$ pro kWh, ist jedoch so gering, dass die Kosten der Ultraschallbehandlung des Abwassers zur Minderung der unerwünschten Wasserinhaltsstoffe unangemessen hoch sind. Somit ist die Ultraschallbehandlung keine kostengünstige Alternative zu anderen $\cdot\text{OH}$ -basierenden AOPs.

8.5 Ausblick auf die technische Umsetzung der weiterführenden Behandlungsverfahren

Eine Kläranlage mit biologischer Reinigung im Belebungsbecken oder Biomembranreaktor bleibt auch in Zukunft ein wichtiger Behandlungsschritt der kommunalen Abwasserreinigung, da neben der bekannten Nährstoffelimination auch für eine Vielzahl

der organischen Spurenstoffe eine erste Elimination erreicht wird. Für eine weitergehende Elimination der Spurenstoffe ist daher die Kombination aus Belebungsverfahren und neuen ergänzenden Technologien zukunftsweisend.

Wie den verschiedenen eigenen Laborversuchen und Literaturdaten zu entnehmen ist (siehe Kapitel 1.2 und 7), zeigen sich die Verfahren der Aktivkohleadsorption, der Oxidation und der Nanofiltration als geeignet zur weitgehenden Elimination von Spurenstoffen.

Für diese Verfahren liegen bereits großtechnische Erfahrungen aus verschiedenen Einsatzbereichen vor, wie der industriellen Prozesswasseraufbereitung oder der Trinkwasserbehandlung. Für die Anwendung zur gezielten Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser wurden sie jedoch großtechnisch noch nicht kontinuierlich eingesetzt.

Dabei sollten sinnvolle Synergieeffekte auf Grund einer intelligenten Verfahrenskombination genutzt werden. Beispiel dafür ist der feststofffreie Ablauf eines Membranbioreaktors, der die Konzentrationen der organischen Hintergrundmatrix minimiert und somit nachgeschaltete Technologien besonders wirtschaftlich machen kann. Auch die Anwendung einer Nanofiltrationsmembran lässt sich dann besonders sinnvoll für Abwasser einsetzen, wenn bereits eine Vorbehandlung in einem Biomembranreaktor mit Mikro- oder Ultrafiltration erfolgt ist. Ein weiteres Beispiel ist die Nutzung einer Oxidationsstufe vor einer abschließenden biologischen Behandlung, beispielsweise in einem biologisch aktiviertem Filter, um die verbesserte biologische Verfügbarkeit schwer abbaubarer Substanzen nach einer oxidativen Behandlung auszunutzen.

Zur Erprobung und Weiterentwicklung dieser Verfahren und Verfahrenskombinationen bis hin zum großtechnischen Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung sollten daher halbtechnische Versuche durchgeführt werden. Die Überführung der Laborversuche auf dem halbtechnischen Maßstab bringt dabei die folgenden maßgeblichen Vorteile mit sich:

- Betriebliche Annäherung an den großtechnischen Betrieb, somit Grundlage für ein Upscaling in den großtechnischen Maßstab
- Verbesserung der Grundlagen zur Kostenermittlung
- Erkennen betrieblicher Probleme

Die Ergebnisse ermöglichen dann die Auswahl geeigneten Verfahrenskombinationen für den jeweiligen Anwendungsfall bzw. das jeweilige Reinigungsziel, sowie eine Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten.

9 Literatur

[ACE00] Acero, J.L.; Stemmler, K.; von Gunten, U.: Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment, *Environmental Science & Technology*, 34, 591-597, 2000.

[ADE05] Adewuyi, Y. G.: Sonochemistry in environmental remediation 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3409-3420, 2005.

[AGE03] Agenson, K.O., Oh, J.I., Urase, T.: Influence of molecular structure on the rejection characteristics of Volatile and Semi-volatile Organic Compounds by Nanofiltration, *International Membrane Science & Technology, Conference, University of New South Wales*, 10-14 Nov, 2003

[ADR03] Andrews, M.; Haffey, S.; Lin, J.; Machairas, A.: Proposal for Chattahoochee River Water Quality Study, Drug Store Cowboys Inc. Dec 2003

[ALI92] Alippi, A., Cataldo, F., and Galbato, A.: Ultrasound cavitation in sonochemistry: decomposition of carbon tetrachloride in aqueous solutions of potassium iodide. *Ultrasonics* 30, 148-151. 1992.

[ANB64a] Anbar, M. and Pecht, I.: The sonolytic decomposition of organic solutes in dilute aqueous solutions. I. Hydrogen abstraction from sodium formate. *J. Phys. Chem.* 68, 1460-1462, 1964.

[ANB64b] Anbar, M. and Pecht, I.: The sonolytic decomposition of organic solutes in dilute aqueous solutions. II. The sonolysis of isopropyl alcohol. *J. Phys. Chem.* 68, 1462-1465, 1964

[ANB67] Anbar, M. and Pecht, I.: The sonolytic decomposition of organic solutes in dilute aqueous solutions. III. Oxidative deamination of ethylenediamine by OH radicals. *J. Phys. Chem.* 71, 1246-1249, 1967.

[ANB98] Ando, T., Fujita, M., Kimura, T., and Kondo, Y.: Decarboxylation of 6-nitrobenzisoxazole-3-carboxylate with ultrasonic irradiation. The possibility of the formation of supercritical water. *J. Org. Chem.* 63, 6048-6049. 1998.

[AND03] Andersen, H.; Siegrist, H.; Halling-Soerensen, B.; Ternes, T.: Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 18, 2003.

[ANDR02] Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A.: Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Research*, 36, 2869-2877, 2002.

[ANDR03] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Radovnikovic, A.: Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, B103, 233-246, 2003.

[ASP00] Aspen Plus Manuals der Firma Aspentech zur Version 10.2, *Physical Property Methods & Models*, 2000.

[ATV02] ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4: Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen – Vorkommen, Verbleib und Wirkung, ATV 2002.

[BAC02] Bachmann Christiansen, L.; Winther-Nielsen, M.; Helweg, C.: Feminisation of Fish- The Effect of Estrogenic Compounds and their Fate in Sewage Treatment Plants and Nature, Environmental project No. 729, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of the Environment, 2002.

[BAL99] Balk, F.; Ford, R. A.: Environmental risk assessment for the polycyclic musks, ATHN and HHCB - II. Effect assessment and risk characterisation. *Toxicol. Lett.* 111, 81 – 94, 1999.

[BAR96] Barbier, P. F. and Petrier, C.: Study at 20 kHz and 500 kHz of the ultrasound-ozone advanced oxidation system: 4-nitrophenol degradation. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 154-159. 1996.

[BAT01] Bathen. D. (Hrsg.); Breitbach, M.: Adsorptionstechnik, Springer-Verlag Berlin 2001.

[BAU04] Baumgarten, S. et. al.: Behandlung von Abwasser aus Chemie- und Textilindustriebetrieben in Membranbioreaktoren, Tagungsband zur 37. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 24.3. - 26.3.2004 in Essen, GWA Band 193, 2004.

[BEL95] Beltrán, J.M. et al.: Modelling Industrial Wastewater Ozonation in Bubble Contactors 2. Scale-up from Bench to Pilot Plant, *Ozone Science & Engineering*, 17, 379-398, 1995.

[BEL00] Beltrán, J.M. et al.: The use of ozone as a Gas Tracer for Kinetic Modelling of Aqueous Environmental Ozonation Processes, *Journal of Environmental Science Health*, A35(5), 701-714, 2000.

[BEN89] Benz, M.: Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Vielstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1989.

[BER91] Bernhardt, H. and Clasen, J.: Flocculation of micro-organisms. *J. Water SRT - Aqua* 40, 76-87, 1991.

[BER94] Berlan, J., Trabelsi, F., Delmas, H., Wilhelm, A. M., and Petrignani, J. F.: Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonics Sonochem.* 1, 97-102, 1994.

[BKH00] BKH Consulting Engineers: European commission DG ENV, Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption, Annex 14: Summary profiles of chemicals with information on use, production, emission, monitoring and legal status, Final Report, June 2000

[BLAC03] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg, 2003.

[BÖC05] Böcker, K., Eder, B., Kopp, J., Kopplow, O., Müller, J., Neis, U., Oles, J., Schmelz, K. G., Seiler, K., Tiehm, A., Wendler, D., and Winter, A.: Wirtschaftlicher und betrieblicher Vergleich verschiedener Verfahren zur Klärschlammdeintegration. *KA Wasserwirtschaft Abwasser Abfall* 52, 189-196, 2005.

[BOO01] Booker, S. N: NTP center reports on phthalate concerns. *Environ. Health Perspect.* 109 (6), A260 - A261, 2001.

[BRA04] Brain, RA; Johnson, DJ; Richards, SM; Sanderson, H.; Sibley, PK & Solomon, KR: Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 371-382, 2004.

[BRE96] Bremner, D. H., Mitchel, S. R., and Staines, H. : Investigation into the effect of ultrasound on the dimerization of pivalic acid using Fenton's reagent. *Ultrasonics Sonochem.* 3, 47-52, 1996.

[BRE97] Brendel, U.: Einsatz von Aktivkohle in der kommunalen Abwasserreinigung, Dissertation, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, 1997.

[BUR95] Burwig, G.: Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen, *Vom Wasser*, 84, 237-249, 1995.

[BUX88] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886, 1988.

[CHE83] Chendke, P. K. and Fogler, H. S.: Sonoluminescence and sonochemical reactions of aqueous carbon tetrachloride solutions. *J. Phys. Chem.* 87, 1362-1369, 1983.

[CHE90] Chen, J. R., Xu, X. W., Lee, A. S., and Yen, T. F.: A feasibility study of dechlorination of chloroform in water by ultrasound in the presence of hydrogen peroxide. *Environ. Technol.* 11, 829-836, 1990.

[CHE91] Cheung, H. M., Bhatnagar, A., and Jansen, G.: Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1510-1512, 1991.

[CHE94] Cheung, H. M. and Kurup, S.: Sonochemical destruction of CFC 11 and CFC 113 in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1619-1622, 1994.

[CRI73] Criegee, R.: Die Ozonolyse, *Chemie in unserer Zeit*, 7, 75-81, 1973.

[CUR63] Currell, D. L., Wilhelm, G., and Nagy, S.: The effect of certain variables on the ultrasonic cleavage of phenol and of pyridine. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 127-130, 1963.

[DAV98] David, B., Lhote, M., Faure, V., and Boule, P.: Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution. *Wat. Res.* 32, 2451-2461, 1998.

[DEC84] Decoret, C. et al.: Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium, *Environmental Technology Letters*, 5, page 207, 1984.

[DECK92] Deckwer, W.-D.: *Bubble Column Reactors*, ISBN 0471918113, WILEY, 1992.

[DES01] Destailats, H., Alderson II, T. W., and Hoffmann, M. R.: Applications of ultrasound in NAPL remediation: sonochemical degradation of TCE in aqueous surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3019-3024, 2001.

[DRI96] Drijvers, D., De Baets, R., De Visscher, A., and Van Langenhove, H.: Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates. *Ultrasonics Sonochem.* 3, S 83-S 90, 1996.

[DRI98] Drijvers, D., Van Langenhove, H., and Vervaet, K.: Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solution: organic intermediates. *Ultrasonics Sonochem.* 5, 13-19, 1998.

[ELI97] Elias, H.-G.: *An introduction to polymer science*, VCH, Weinheim, 1997.

[EPA05] Environmental Protection Agency: Furniture Flame Retardancy Partnership: Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant, Volume 1, September 2005

[EPA06] Environmental Protection Agency: [EPA05] Technical Factsheet on: Di (2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP), <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/dehp.html>, 2006

[ESC94] Eschke, H.D.; Traud, J.; Dibowski, H.J.: Studies on the occurrence of polycyclic musk flavours in different environmental compartments. 1st communication: Detection and analysis by GC/MS chromatograms in surface and sewage water and fish. UWSF Z. Umweltchem. Ökotox., 4, 183-189, 1994.

[EUC02] European Commission: Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol, Summary Risk Assessment Report, 2002.

[EUC02b] European Commission, Study on the scientific Evaluation of 12 Substances in the Context of Endocrine Disrupter Priority List of Action, Report No.: UC 6052, Nov 2002

[EUC03a] European Commission: Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission, Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biological products on the market, Parts I-IV, European Communities, 2003.

[EUC03b] European Commission: Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol A), Summary Risk Assessment Report, Final Report, 2003.

[EURL67] EU-Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (1967) und Änderung (RL 1999/33/EG) und Anpassung (RL 2001/59/EG), Anhang V, 1967, Stand 2001.

[EURL76] EU-Richtlinie 76/464/EWG des Rates betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft vom 4. Mai 1976.

[EURL00] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik – Wasser-Rahmen-Richtlinie, 2000.

[FAN98] Fandrich, R.: Untersuchungen zur oxidativen Eliminierung organischer Wasserschadstoffe, Dissertation, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, 1998.

[FAN96] Fang, X., Mark, G., and von Sonntag, C.: OH-Radical formation by ultrasound in aqueous solutions - Part I: The chemistry underlying the terephthalate dosimeter. *Ultrasonics Sonochem.* 3, 57-63, 1996.

[FET85] Fettig, J.: Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1985.

[FRA96] Francony, A. and Petrier, C.: Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochem.* 3, 77-82, 1996.

[FRA04] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie: Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank, Teil II, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, im Auftrag des Umweltbundesamtes, 2004.

[FRI80] Frick, B.: Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in Mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1980.

[FRO99] Fromme, H.: Organische Stoffe – Phthalate, Praktische Umweltmedizin: Chemische Faktoren, Teil 4, Springer Verlag, Berlin, 1999.

[FRS03] Fries, E.; Püttmann, W.: Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany), *J. Environ. Monit.*, 2003, 5 346-352, 2003.

[FUC94] Fuchs, E. and Heusinger, H.: Ultrasound-induced scission of the glycosidic bond in disaccharides. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 198, 486-490, 1994.

[FUC95] Fuchs, E. and Heusinger, H.: Sonolysis and radiolysis of glyceraldehyde in deaerated aqueous solution. *Ultrasonics* 2, S105-S109, 1995.

[GAL94] Gallotti, A.; Uggeri, F.; Favilla, A.; Cabrini, M.; de Haen, C.: The Chemistry of iomeprol and physico-chemical properties of its aqueous solutions and pharmaceutical formulations, *European Journal of Radiology*, 18 Suppl. 1, 1-12, 1994.

[GLA87] Glaze, W. H., Kang, J.-W., and Chapin, D. H.: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Sci. Eng.* 9, 335-352, 1987.

[GOT00] Gottschalk, C.; Libra, J.A.; Saupe, A.: Ozonation of water and waste water, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[GQV01] Verordnung über Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme, GewQV – Gewässer-

qualitätsverordnung - Nordrhein-Westfalen – vom 1. Juni 2001, (GV.NW. Nr: 17 vom 11.6.2001, S. 227), Umsetzung der RL 76/464/EWG, 2001.

[GUN03a] Von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation, *Water Research*, 37, 1443-1467, 2003.

[GUN03b] Von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation, *Water Research*, 37, 1469-1487, 2003.

[GUT86] Gutierrez, M., Henglein, A., and Fischer, C.-H.: Hot spot kinetics of the sonolysis of aqueous acetate solutions. *Int. J. Radiat. Biol.* 50, 313-321, 1986.

[GUT88] Gutierrez, M. and Henglein, A.: Sonolytic decomposition of poly(vinylpyrrolidone), ethanol, and tetranitromethane in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 92, 2978-2981, 1988.

[HAI91] Haist-Gulde, B.: Zur Adsorption von Spurenverunreinigungen aus Oberflächenwässern, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1991.

[HAR85] Hart, E. J. and Henglein, A.: Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. *J. Phys. Chem.* 89, 4342-4347, 1985.

[HAR90a] Hart, E. J., Fischer, C.-H., and Henglein, A.: Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 36, 511-516, 1990.

[HAR90b] Hart, E. J., Fischer, C.-H., and Henglein, A.: Pyrolysis of acetylene in sonolytic cavitation bubbles in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 94, 284-290, 1990.

[HAS00] Halling-Soerensen, B.; Holten Lützhoeft, H.-C.; Andersen, H.R.; Ingerslev, F.: Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 46, Suppl. S1 53-58, 2000.

[HEB02] Heberer, T.: Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas - A Review, *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 30, 227-243, 2002.

[HEE00] Heekmann, S. : Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Nitromoschusverbindungen im Hausstaub, Diplomarbeit Universität Oldenburg, 2000.

[HEN69] Henglein, A., Schnabel, W., and Wendenburg, J.: Einführung in die Strahlenchemie. Verlag Chemie, Weinheim, 1969.

[HEN84] Henglein, A. and Fischer, C.-H.: Sonolysis of Chloroform. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 1196-1199, 1984.

[HEN85a] Henglein, A. and Kormann, C.: Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water. *Int. J. Radiat. Biol.* 48, 251-258, 1985.

[HEN85] Henglein, A.: Sonolysis of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in aqueous solution. *Z. Naturforsch.* 40 b, 100-107, 1985.

[HEN87] Henglein, A.: Sonochemistry: historical developments and modern aspects. *Ultrasonics* 25, 6-16, 1987.

[HEN93] Henglein, A.: Contributions to various aspects of cavitation chemistry. *Adv. Sonochem.* 3, 17-83, 1993.

[HER02] HERA-LAS 2002: HERA – Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS), www.heraproject.com, Draft July 2002.

[HER04] HERA: HERA - Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of Household Cleaning Products: HHCB, Version 2.0, October 2004

[HER04b] HERA: Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of Household Cleaning Products: AHTN, Version 2.0, October 2004

[HEU86] Heusinger, H.: Formation and polymerisation of malonaldehyde during irradiation of aqueous solutions of D-glucose and lactose with ultrasound. *Carbohydr. Res.* 154, 37-48, 1986.

[HEU88] Heusinger, H.: Action of ultrasound on deoxygenated aqueous solutions of D-glucose. *Carbohydr. Res.* 181, 67-75, 1988.

[HEU89] Heusinger, H.: Comparison of the reactions induced by ultrasound and gamma rays in aqueous lactose solutions. *Ultrasonics* 28, 30-36, 1989.

[HEU91] Heusinger, H.: Gel-permeation chromatography of solutions of D-glucose after irradiation by ultrasound and γ -rays. *Carbohydrate Res.* 209, 109-118, 1991.

[HOB95] Hobby, R.: Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1995.

[HOI83a] Hoigné, J.; Bader, H.: Rate Constants of Reactions of Ozone with organic and inorganic Compounds in Water – I, *Water Research*, 17, 173-183, 1983.

[HOI83b] Hoigné, J.; Bader, H.: Rate Constants of Reactions of Ozone with organic and inorganic Compounds in Water – II, *Water Research*, 17, 185-194, 1983.

[HUA95a] Hua, I., Höchemer, R. H., and Hoffmann, M. R.: Sonolytic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical Water. *J. Phys. Chem.* 99, 2335-2342, 1995.

[HUA95b] Hua, I., Höchemer, R. H., and Hoffmann, M. R.: Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2790-2796, 1995.

[HUB03] Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U.: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science and Technology*, 37, 1016-1024, 2003.

[HUBE85] Hubele, C.: Adsorption und biologischer Abbau von Huminstoffen in Aktivkohlefiltern, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fride-riciana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1985.

[IARC00] IARC International Agency for Research on Cancer: Di(2-ethylhexyl)Phthalate. In: *IARC Monographs*, Lyon, 77, 41 – 148, 2000.

[ING03] Ingerslev, F.; Halling-Soerensen, B.: Evaluation of Analytical Chemical Methods for Detection of Estrogens in the Environment, Working Report No.44, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of the Environment, 2003.

[IPCS91a] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 111, Triphenyl Phosphate, World Health Organization, Geneva, 1991.

[IPCS91b] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 112, Tri-n-Butyl Phosphate, World Health Organization, Geneva, 1991.

[IPCS98] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 209, Flame Retardants: Tris(Chloropropyl) phosphate and Tris(2-chloroethyl) phosphate, World Health Organization, Geneva, 1998.

[IPCS99] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Concise International Chemical Assessment Document 17, Butyl Benzyl Phthalate, World Health Organization, Geneva, 1999.

[IPCS00] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 218, Flame Retardants: Tris(2-Butoxyethyl)-Phosphate, Tris(2-ethylhexyl)-Phosphate and Tetrakis-(Hydroxymethyl)Phosphonium Salts, World Health Organization, Geneva, 2000.

[IPCS--] International Programme On Chemical Safety (IPCS), INCHEM: Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations, International Chemical Safety Cards (ICSCs).

[IRM05] Irmer, U.: Welche Qualitätsanforderungen für organische Spurenstoffe in Gewässern sind zukünftig zu erwarten? Tagungsband zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 9.3. – 11.3.2005 in Aachen, GWA Band 198, 2005.

[ISA00] Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Skript zur Gewässergütesimulation von Fließgewässern, ISA an der RWTH Aachen, 2000

[JAN99] Janex, M. et al.: Ozonation as a wastewater disinfection process to meet reuse standards, Proceedings of the 14th World Congress, Dearborn, Michigan, 1, 81-91, 1999.

[JOH93] Johannsen, K.: Untersuchungen und Berechnungen zur Huminstoffadsorption, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe (Technische Hochschule), 1993.

[JON01] Jonah, C. D. and Rao, B. S. M.: Radiation Chemistry. Present Status and Future Trends. Elsevier, Amsterdam, 2001.

[JOY03] Joyce, E., Mason, T. J., Phull, S. S., and Lorimer, J. P.: The development and evaluation of electrolysis in conjunction with power ultrasound for the disinfection of bacterial suspension. Ultrasonics Sonochem. 10, 231-234, 2003.

[KAN98] Kang, J.-W. and Hoffmann, M. R.: Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl *tert*-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. Environ. Sci. Technol. 32, 3194-3199, 1998.

[KAN99] Kang, J.-W., Hung, H.-M., Lin, A., and Hoffmann, M. R.: Sonolytic destruction of methyl *tert*-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O₃, H₂O₂, frequency, and power density. Environ. Sci. Technol. 33, 3199-3205, 1999.

[KLE00] Kleinsasser, N.H.; Kastenbauer, E.R.; Weissacher, H.; Muenzenrieder, R.K.; Harrès, U.A.: Phthalates demonstrate genotoxicity on human mucosa of the upper aerodigestive tract. Environ. Mol. Mutagen., 35(1), 9 – 12, 2000.

[KLE01], Kleinsasser, N.H.; Wallner, B.C.; Kastenbauer, E.R.; Weissacher, H.; Harrès, U.A.: Genotoxicity of dibutyl-phthalate and di-iso-butyl-phthalate in human lymphocytes and mucosal cells. Teratogenesis Carcinog. Mutagen., 21, 189 – 196, 2001.

[KNE04] Knetsch, T. Unsicherheiten in der Ingenieurberechnung. Otto-van-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg 2004

[KOC03] Koch, M.; Drexler, H.; Angerer, J.: An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. In: Int. J. Hyg. Environ. Health, 206, 1 – 7, 2003.

[KOT91] Kotronarou, A., Mills, G., and Hoffmann, M. R.: Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. J. Phys. Chem. 95, 3630-3638, 1991.

[KOT92a] Kotronarou, A., Mills, G., and Hoffmann, M. R.: Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1460-1462, 1992.

[KOT92b] Kotronarou, A., Mills, G., and Hoffmann, M. R.: Oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2420-2428, 1992.

[KRI81] Kristol, D. S., Klotz, H., and Parker, R. C.: The effect of ultrasound on the alkaline hydrolysis of nitrophenylesters. *Tetrahedron Lett.* 22, 907-908, 1981

[KUC03] Kuch, B.; Schneider, C.; Schrader, C.: Untersuchung und Optimierung der Abwasserreinigung zur Eliminierung von organischen Spurenstoffen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Aspekten, Literaturstudie, Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Juni 2003.

[KÜM90] Kümmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen, Dt. Verl. für Grundstoffind. Leipzig, 1990.

[LAN91] Langlais, B. et al.: Ozone in water – application and engineering, Lewis publishers – Chelsea, 1991.

[LAN99] Langlais, B.: State of the art of ozonation in France, *Ozone Science Engineering*, 21, 153-162, 1999.

[LAP95] Laplanche, A. et al: modelisation of micropollutant removal in drinking water treatment by ozonation or Advanced Oxidation Processes (O_3/H_2O_2), *Ozone Science & Engineering*, 17, 97-117, 1995.

[LEE03] Lee, J.; Park, H.; Yoon, J.: ozonation characteristics of bisphenol A in water, *Environmental Technology*, 24, 241-248, 2003.

[LEG93] Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M.: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698, 1993.

[LEI03] Leitzke, A.: Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Ozonolyse von organischen Verbindungen in wässriger Lösung, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Duisburg-Essen, 2003.

[LIF02] Lifka, J. and Ondruschka, B.: Zur Erhöhung der Effektivität der Aquasonolyse von Methyl-tert-butylether. *Chem.-Ing.-Techn.* 74, 290-294, 2002.

[LIF03] Lifka, J., Ondruschka, B., and Hofmann, J.: The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: aquasonolysis - a review. *Eng. Life Sci.* 3, 1-10, 2003.

- [LOR02] Lorz, P.M.; Towae, F.K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N.:** Phthalic acid and derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [LOR95] Lorimer, J. P., Mason, T. J., Cuthbert, T. C., and Brookfield, E. A.:** Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran. *Ultrasonics Sonochem.* 2, 55-57, 1995.
- [LOS05] Loskand, Britta:** Dynamische Simulation zum biologischen Abbau ausgewählter organischer Spurenstoffe, Studienarbeit an der Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik, betreut durch: Deutsche Projekt Union GmbH Köln, 2005
- [LUAB02] LUA Brandenburg (Hrsg.):** Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen, Studien und Tagungsberichte Band 39, 2002.
- [LUA97] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen:** Simulation kommunaler Kläranlagen – Hinweise zur Anwendung der dynamischen Simulation am Beispiel SIMBA[®], Merkblatt Nr 15, Essen, November 1998
- [MAL82] Malhorta, S. L.:** Ultrasonic Degradation of Hydroxypropyl Cellulose Solutions in Water, Ethanol, and Tetrahydrofuran. *J. Macromol. Sci.-Chem.* A17, 601-636, 1982.
- [MAL86] Malhorta, S. L.:** Ultrasonic Solution Degradations of Poly(Alkyl Methacrylates). *J. Macromol. Sci.-Chem.* A23, 729-748, 1986
- [MAS03] Mason, T. J., Joyce, E., Phull, S. S., and Lorimer, J. P.:** Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrasonics Sonochem.* 10, 319-323, 2003.
- [MAS05] Mason, T.:** Ultrasound in environmental protection. Some recent developments. *In: Ultraschall in der Umwelttechnik III. TUHH Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 50 (U. Neis, Ed.), pp. 1-13. TUHH, Hamburg-Harburg, 2005.*
- [MAY85] Mayer:** Anwendung von Aktivkohlepulver im zweischichtigen Schnellsandfilter zur weitergehenden Abwasserreinigung, *gwf Wasser/Abwasser*, 125. Jg., Nr. 8, 1178-1191, 1985.
- [MEA73] Mead, E. L., Sutherland, R. G., and Verall, R. E.:** Ultrasonic degradation of thymine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 414-415, 1973.
- [MEA75] Mead, E. L., Sutherland, R. G., and Verrall, R. E.:** The ultrasonic degradation of thymine. *Can. J. Chem.* 53, 2394-2399, 1975.
- [MEI95] Meinicke, C.:** Untersuchungen zur Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an verschiedenen Adsorbentien, Dissertation, Mathematisch-

Naturwissenschaftliche-Technische-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 1995.

[MEL04] Melin, T.: Möglichkeiten der Membrantechnik bei der Elimination endokrin wirksamer Substanzen, Vortrag auf dem WWI Kooperationsforum Innovation „Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser“, Mülheim, 2004.

[MER03] Mersmann, P.: Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und –ungesättigten Zone, Dissertation vorgelegt am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin, Fakultät VI, Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, Berlin 2003.

[MET04] Metzger, J. W.; Kuch, B.; Schneider, C.; Krampe, J.; Schrader, C.: Eliminierungsverfahren von Pharmaka auf Kläranlagen und Effizienz weitergehender Behandlungsstufen, Vortrag auf dem 9. Bremer Colloquium für Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik „Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern“ vom 13.-14.09.2004 in Bremen, 2004.

[MET05] Metzger et al.: Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle, gwf Wasser/Abwasser, 2005.

[MET03] Metzger, J.W. et al.: Abschlussbericht für das Anschlussvorhaben im Rahmen des Projektes schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser, Identifizierung, Quantifizierung und Abschätzung des Gefährdungspotenzials durch die Kombination von GC-MS und in vitro-Biotest (E-Screen-Assay), gefördert vom Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg

[MIS95] Misik, V., Kirschenbaum, L. J., and Riesz, P.: Free radical production by sonolysis of aqueous mixtures of *N,N*-dimethylformamide: An EPR spin trapping study. J. Phys. Chem. 99, 5970-5976, 1995.

[MUE95] Mues, A., Rodefeld, L., and Sobotta, R.: Inactivation of zooplankton by cavitation, World Congress on Ultrasonics, 1995.

[MUE96] Mues, A.: Ultraschalleinsatz in der Trinkwasseraufbereitung, Inaktivierung von Plankton - Entwicklung und Bau einer technischen Anlage. GWF Wasser Special 137, 167-172, 1996.

[MÜL00] Müller, J., Tiehm, A., Eder, B., Günthert, F. W., Hruschka, H., Kopp, J., Kunz, P. M., Otte-Witte, R., Schmelz, K. G., and Seiler, K.: Verfahren zur Anwendung der mechanischen Klärschlammdeintegration. KA Wasserwirtschaft Abwasser Abfall 47, 570-576, 2000.

[MÜL01] Müller, J., Tiehm, A., Eder, B., Günthert, F. W., Hruschka, H., Kopp, J., Kunz, P. M., Oles, J., Schmelz, K. G., and Seiler, K.: Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlamm-Desintegration. KA Wasserwirtschaft Abwasser Abfall 48, 399-400, 2001.

[MÜL03] Müller, J., Tiehm, A., Böcker, K., Eder, B., Kopp, J., Kunz, P. M., Neis, U., Oles, J., Otte-Witte, R., Schmelz, K. G., and Seiler, K.: Thermische, chemische und biologische Desintegrationsverfahren. KA Wasserwirtschaft Abwasser Abfall 50, 796-804, 2003.

[MUN03] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: „Abwasserreinigung mit Membrantechnik, Membraneinsatz im kommunalen und industriellen Bereich“, 1. Auflage, 2003.

[MUN04a] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“, Düsseldorf, März 2004.

[MUN04b] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: „Einträge und Quellen von phosphororganischen Flammschutzmitteln in Oberflächen- und Abwässern“, Dezember 2004.

[NAG95] Nagata, Y., Hirai, K., Okitsu, K., Dohmaru, T., and Maeda, Y.: Decomposition of chlorofluorocarbon CFC-113 in water by ultrasonic irradiation. Chem. Lett. 204, 1995.

[NAK02] Nakagawa, S. et al.: a study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes, Journal of chemical Engineering of Japan, 35, 9, 840-847, 2002.

[NEI00] Neis, U., Nickel, K., and Tiehm, A.: Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. Wat. Sci. Tech. 42, 73-80, 2000.

[NEI01] Neis, U., Nickel, K., and Tiehm, A.: Ultrasonic disintegration of sewage sludge for enhanced anaerobic biodegradation. Adv. Sonochem. 6, 59-90, 2001.

[OECD01] Organisation for Economic Co-operation and Development: SIDS Initial Assessment Report Tributyl Phosphate für 12th SIAM, Paris, June 2001

[OEH05] Oehlmann, J.: Mitteilung an DPU GmbH, Köln mit Schreiben vom 9.1.2005.

[OKU00] Okuno, H., Yim, B., Mizokoshi, Y., Nagata, Y., and Maeda, Y.: Sonolytic degradation of hazardous compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochem.* 7, 261-264, 2000

[OSP00] OSPAR: OSPAR Background Document on Musk Xylene and Other Musks, OSPAR Commission, 2000.

[OSP04] OSPAR: OSPAR Background Document on Musk Xylene and Other Musks, OSPAR Commission, 2004.

[PAU95] Paur, H.-R., Albrecht, G., Baumann, W., Maetzing, H., Waescher, T., Mehnert, R., Prager, L., and Sobottka, A.: Electron beam processing of industrial off gas by the mobile irradiation plant agate-m. *Radiat. Phys. Chem.* 46, 1123-1127, 1995.

[PET01] Petrier, C. and Casadonte, D.: The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants. *Adv. Sonochem.* 6, 91-109, 2001.

[PET92] Petrier, C., Micolle, M., Merlin, G., Luche, J. L., and Reverdy, G.: Characteristics of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1639-1642, 1992.

[PET94] Petrier, C., Lamy, M.-F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., and Gondrexon, N.: Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz. *J. Phys. Chem.* 98, 10514-10520, 1994.

[PET96] Petrier, C., Davis, B., and Laguian, S.: Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results. *Chemosphere* 32, 1709-1718, 1996

[PET97a] Petrier, C. and Francony, A.: Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonics Sonochem.* 4, 295-300, 1997.

[PET97b] Petrier, C. and Francony, A.: Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic waste water treatment. *Wat. Sci. Tech.* 35, 175-180, 1997.

[POR92] Portenlänger, G. and Heusinger, H.: Chemical reactions induced by ultrasound and γ -rays in aqueous solution of L-ascorbic acid. *Carbohydr. Res.* 232, 291-301, 1992.

[POR94] Portenlänger, G. and Heusinger, H.: Polymer formation from aqueous solutions of α -D-glucose by ultrasound and γ -rays. *Ultrasonics Sonochem.* 1, 125-129, 1994.

[POR97] Portenlänger, G. and Heusinger, H.: The incidence of frequency on the mechanical and radical effects of the ultrasonic degradation of dextrans. *Ultrasonics Sonochem.* 4, 127-130, 1997.

[POS04] POSEIDON – Final Report: assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse, Poseidon Contract No. EVK1-CT-2000-00047, Ternes, T.; Janex-Habibi, M.; Knacker, T.; Kreuzinger, N.; Siegrist, H., 2004.

[POS05] Poseidon - Final Report: Assessment of Technologies for the Removal of PPCPs in Sewage and Drinking Water Facilities, www.eu-poseidon.com, 2005.

[PRA01] Prager, L. and Hartmann, E.: New degradation route of chlorinated ethylenes in exhaust gases from ground water remediation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 138, 177-183, 2001.

[PRA03] Prager, L., Mark, G., Mätzing, H., Paur, H.-P., Schubert, J., Frimmel, F. H., Hesse, S., Schuchmann, H.-P., Schuchmann, M. N., and von Sonntag, C.: Electron-beam treatment of aromatic hydrocarbons that can be air-stripped from contaminated groundwater. Part 2: Gas phase studies. *Environ. Sci. Technol.* 37, 379-385, 2003.

[PRA57] Prakash, S. and Srivastava, S. C.: Decomposition of organic halogen compounds by ultrasonic waves. Pt.-I - Mechanism of decomposition of carbon tetrachloride in the presence of water. *Z. Phys. Chem.* 20, 127-130, 1957.

[PRA95] Prager, L., Langguth, H., Rummel, S., and Mehnert, R.: Electron beam degradation of chlorinated hydrocarbons in air. *Radiat. Phys. Chem.* 46, 1137-1142, 1995.

[PRA98] Prager, L., Mehnert, R., Sobottka, A., Langguth, H., Baumann, W., Mätzing, W., Paur, H.-R., Schubert, J., Rashid, R., Taba, K. M., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Electron beam degradation of chlorinated hydrocarbons air- stripped from polluted ground water: a laboratory and field study. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3, 87-97, 1998.

[PRE92] Press et al.: Numerical Recipes in FORTRAN. The Art of Scientific Computing, Second edition, Cambridge University Press, 1992.

[RAE05] Rae, J., Ashokkumar, M., Eulaerts, O., von Sonntag, C., Reisse, J., and Grieser, F.: Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochem.* 12, 325-329, 2005.

[RAS95] Rassokhin, D. N., Bugaenko, L. T., and Kovalev, G. V.: The sonolysis of methanol in dilute aqueous solutions: product yields. *Radiat. Phys. Chem.* 45, 251-255, 1995.

[RAU97] Rautenbach, R.: Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Auslegung, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1997.

[REI03] Reisz, E., Schmidt, W., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Photolysis of ozone in aqueous solution in the presence of tertiary butanol. Environ. Sci. Technol. 37, 1941-1948, 2003.

[RIC02] Rice, R.G.: Century 21 – Pregnant with ozone, Ozone Science and Engineering, 24, 1, 1-15, 2002.

[RIM99] Rimkus, G.G.; Gatermann, R.; Hühnerfuss, H.: Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment, Toxicol. Lett., 111, 5-15, 1999.

[RIP00] Rippen, G.: Di(2-ethylhexyl)phthalat, Handbuch Umweltchemikalien, 51. Ergänzungslieferung, Ecomed, Landsberg, 2000.

[RÖM02] Römpf: Chemie-Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2002.

[ROT92] Rott; Menzel: Einsatz von Pulverkohle in der weitergehenden Abwasserreinigung, Entsorgungs-Praxis, Nr. 9, 1992, S. 588-598.

[ROU96] Roustan, M. et al.: Modelling Hydrodynamics and Mass Transfer Parameters in a Continuous Ozone Bubble Column, Ozone Science & Engineering, 18, 99-115, 1996.

[SAK77] Sakai, Y., Sadaoka, Y., and Takamura, Y.: Decomposition of chloral hydrate in aqueous solution by the action of ultrasound. J. Phys. Chem. 81, 509-511, 1977.

[SAL04] Salehi, F.; Gallenkemper, M.; Melin, T.: Entfernung von Spurenschadstoffen aus Abwasser mittels Nanofiltration am Beispiel endokrin wirksamer Substanzen, Vortrag auf dem 9. Bremer Colloquium für Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik „Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern“ vom 13.-14.09.2004 in Bremen, 2004.

[SAT98] Sattelberger, R.; Scharf S.; Herndlhofer, S.: Abwasseruntersuchungen auf östrogen wirksame Substanzen, Pilotstudie HKA Wien, Umweltbundesamt Österreich, Berichte BE-141 Wien, 1998.

[SAT02a] Sattelberger, R.: Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt – Analytische Ergebnisse und Überblick, Umweltbundesamt Österreich, Monographien Band 161, M 161, Wien, 2002.

[SAT02b] Sattelberger, R.: Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt, Umweltbundesamt Österreich, Berichte BE-214, Wien, 2002.

[SATO04] Sato, K.: Rejection of hydrophilic pharmaceutical substances by NF/RO membrane considering ground water recharge with treated water, Abstract of Recent Master Thesis, www.cv.titech.ac.jp, 2004

[SCF05] SciFinder Scholar, American Chemical Society, 2005.

[SCH01] Schramm, J. D. and Hua, I.: Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decontamination mechanism. *Wat. Res.* 33, 665-674, 2001.

[SCH05] Schilling, J.: Ultraschall säubert Abwässer. *VDI nachrichten* 18.3.05, 2005

[SCH03] Schullerer, S.; Kuch, B.; Schneider, C.; Metzger, J.W.: Desinfektionsmittel (Triclosan) im Abwasser und Klärschlamm, 3. Hydrochemisches und hydrobiologisches Kolloquium, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 173, 43-56, 2003.

[SEH81] Sehgal, C. M. and Wang, S. Y.: Threshold intensities and kinetics of sono-reaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6606-6611, 1981.

[SER92] Serpone, N., Terzian, R., Colarusso, P., Minero, C., Pelizzetti, E., and Hidaka, H.: Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone, and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects. *Res. Chem. Intermed.* 18, 183-202, 1992.

[SER94] Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H., and Pelizzetti, E.: Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *J. Phys. Chem.* 98, 2634-2640, 1994.

[SIDS01] SIDS Initial Assessment Report for 12th SIAM, Tributyl Phosphate, UNEP Publication, Paris, France, June 2001.

[SIDS--] SIDS Initial Assessment Report Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate, UNEP Publication, Datum nicht bekannt.

[SIE84] Sierka, R. A.: The high temperature treatment of trinitrotoluene (TNT) and cyclotrimethylene-trinitramine (RDX) with ozone and ultrasound. *Ozone: Sci. Eng.* 6, 275-290, 1984.

[SNY03] Snyder, S. A.; Westerhoff, P.; Yoon, Y. and Sedlak, D.L.: Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry, *Environmental Engineering Science*, 20,(5), (2003), p.449-469, 2003.

[SOE01] Schulte-Oehlmann, U.; Tillmann, M.; Casey, D.; Duft, M.; Markert, B. & Oehlmann, J.: Östrogenartige Wirkungen von Bisphenol A auf Vorderkiemerschnecken (Mollusca: Gastropoda: Prosobranchia). *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13 (6): 319-333, 2001.

[SON85] Sontheimer, H. (Hrsg.); Frick, B.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G.: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985.

[SON87] von Sonntag, C.: The Chemical Basis of Radiation Biology. Taylor and Francis, London, 1987.

[SON93] von Sonntag, C., Mark, G., Mertens, R., Schuchmann, M. N., and Schuchmann, H.-P.: UV-radiation and/or oxidants in water pollution control. J. Water SRT - Aqua 42, 201-211, 1993.

[SON96] von Sonntag, C.: Degradation of aromatics by Advanced Oxidation Processes in water remediation: some basic considerations. J. Water SRT - Aqua 45, 84-91, 1996.

[SON99] von Sonntag, C., Mark, G., Tauber, A., and Schuchmann, H.-P.: OH radical formation and dosimetry in the sonolysis of aqueous solutions. Adv. Sonochem. 5, 109-145, 1999.

[SON05] von Sonntag, C.: Free-Radical-Induced DNA Damage and Repair. A Chemical Perspective. Springer Verlag, Heidelberg, 2005.

[SPU70] Spurlock, L. A. and Reifsneider, S. B.: Chemistry of ultrasound. I. A re-consideration of first principles and applications to a dialkyl sulfide. J. Am. Chem. Soc. 92, 6112-6117, 1970.

[STA75] Staas, W. H. and Spurlock, L. A.: Chemistry of ultrasound. Part IV. Effects of ultrasound on some amino-acids. J. Chem. Soc., Perkin Trans.1 1675-1679, 1975.

[STA83] Staehelin, J.; Hoigné, J.: Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe, Vom Wasser, Bd. 61, 337-348, 1983.

[STA85] Staehelin, J.; Hoigné, J.: Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environmental Science & Technology, 19, 1206-1213, 1985.

[STE97] Steensen, M.: Chemische Oxidation und biologische Nachreinigung zur weitergehenden Sickerwasserbehandlung, Dissertation, Fachbereich für Bauingenieurwesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1997.

[STEN93] Stenzel, M.: remove organics by activated carbon adsorption, Chemical Engineering Progress, 4, 36-43, 1993.

[STH99] Steger-Hartmann, T.; Länge, R.; Schweinfurth, H.: Environmental Risk Assessment for the Widely Used Iodinated X-Ray Contrast Agent Iopromide (Ultravist), Ecotoxicology and Environmental Safety 42, 274-281, 1999.

[STK97] Störfallkommission beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, SFK-GS-11, Teilbericht: Begriffe und Glossar aus dem Bereich der Stoffbewertung für Gewässer und Boden, verabschiedet auf der 23. Sitzung der Störfall-Kommission, 23.6.1997.

[SUS90] Suslick, K. S.: Sonochemistry. *Science* 247, 1439-1445, 1990.

[SYS94] IFAk System. Benutzerhandbuch zum Simulationsprogramm SIMBA®. Ifak system GmbH 1994

[TAK96] Takizawa, Y., Akama, M., Yoshihara, N., Nojima, O., Arai, K., and Okouchi, S.: Hydroxylation of phenolic compounds under the condition of ultrasound in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochem.* 3, 201-204, 1996.

[TAU00] Tauber, A., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH. *Ultrasonics Sonochem.* 7, 45-52, 2000.

[TAU99a] Tauber, A., Mark, G., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Sonolysis of *tert*-butyl alcohol in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1129-1135, 1999.

[TAU99b] Tauber, A., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Sonolysis of aqueous 4-nitrophenylacetate - no evidence for hydrolysis induced by transient supercriticality. *Chem. Eur. J.* 5, 2198-2202, 1999.

[TAU99c] Tauber, A., d'Alessandro, N., Mark, G., Schuchmann, H.-P., and von Sonntag, C.: Sonolysis of water pollutants: thermal breakdown vs. liquid phase OH radical reactions. A viable technology for pollution abatement? *In: Ultrasound in Environmental Engineering* (A. Tiehm and U. Neis, Eds.), Vol. 25, pp. 123-137. GFEU an der TUHH, Hamburg Harburg, 1999.

[TAS97] Tas, J. W.; Balk, F.; Ford, R. A.; van de Plasche, E. J.: Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU-TGD. *Chemosphere*, 35, 2973 – 3002, 1997.

[TER00a] Ternes, T.: Abbau und Verhalten von Pharmaka in aquatischen Systemen, Symposium „Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen“, Wasserforschung e.V. Berlin April 2000, Schriftenreihe Wasserforschung Bd. 6, 2000.

[TER00b] Ternes, T.; Hirsch, R.: Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and β 2-sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 362, 329-340, 2000.

[TER02a] Ternes, T.A.; Andersen, H.; Goldberg, D.; Bonerz, M.: Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS, *Anal. Chem.*, 74, 3498 – 3504, 2002.

[TER02b] Ternes, T.A.; Meisenheimer, M.; McDowell, D.; Sacher, F.; Brauch, H.J.; Haist-Gulde, B.; Preuss, G.; Wilme, U.; Zulei-Seibert, N.: Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, 36, 17, 3855-3863, 2002.

[TER03] Ternes, T.; Knacker, T.; Oehlmann, J.: Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt; Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe, *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox* 15 (3) 169 –180, 2003.

[TIE01a] Tiehm, A.: Combination of ultrasonic and biological pollutant degradation. *Adv. Sonochem.* 6, 25-58, 2001.

[TIE01b] Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., and Neis, U.: Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Wat. Res.* 33, 2003-2009, 2001.

[TIE02] Tiehm, A.: Integrated ultrasonic/microbiological treatment of toxic and refractory pollutants. *In: Ultrasound in Environmental Engineering II. TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering Vol. 35 (U. Neis, Ed.), pp. 61-77. TU Hamburg-Harburg, Hamburg-Harburg, 2002.*

[TIE05] Tiehm, A. and Neis, U.: Ultrasonic dehalogenation and toxicity reduction of trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochem.* 12, 121-125, 2005.

[TOY90] Toy, M. S., Carter, M. K., and Passell, T. O.: Photosonochemical decomposition of aqueous 1,1,1-trichloroethane. *Environ. Technol.* 11, 837-842, 1990.

[UBA00] UBA-Forschungsbericht 29744542: Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel, Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Umweltbundesamt, Texte 25/01, 2000.

[UBA01] UBA-Forschungsbericht 29828245: Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern, Umweltbundesamt, Texte 31/01, 2001.

[UBÖ00] Umweltbundesamt Österreich: Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS), Monographien, Band 121, M 121, Wien, 2000.

[VIE04] Vieweg, O.: Oxidationsverfahren in der Wasseraufbereitung: Studie zur Ozonisierung mikroverunreinigter Wässer, Studienarbeit, vorgelegt am Lehrstuhl Umwelttechnik Prof. Dr.-Ing. H. Fahlenkamp, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Universität Dortmund, 2004.

[VIS97] De Visscher, A., Van Langenhove, H., and van Eenoo, P.: Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution: a product study. *Ultrasonics Sonochem.* 4, 145-151, 1997.

[VÖL89] Völker E.: Charakterisierung von Abwasser aus der Sicht der Trinkwasserversorgung, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1989.

[VOG04] Vogna, D.; Marottab, R.; Napolitanoa, A.; Andreozzi, R. et al.: advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Wat. Res.*, 38, 414-422, 2004.

[WEI59] Weissler, A.: Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1077-1081, 1959.

[WEI92] Weigelt; Huyeng: AOX-Reduzierung durch Pulverkohlezugabe vor Schnellfilteranlagen, 133. Jg., Nr. 7, 1992, S. 335-343, 1992.

[WEN99] Wenzel, A.; Schmitz, A.; Schäfers, C. & Böhmer, W.: Nebenwirkungen von Kontrazeptiva – Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen, Jahresbericht 1999, IUCT – Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg. S. 49-52, 1999.

[WÖL74] Wölfel, P.: Entwicklung einer photochemischen Methode zur Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs in Wässern, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1974.

[YOU98] Youssef, J.; Badr, M.: Extraperoxisomal targets of peroxisome proliferators: mitochondrial, microsomal, and cytosolic effects. Implications for health and disease. *Crit. Rev. Toxicol.*, 28(1), 1 – 33, 1998.

[ZHA00] Zhang, G. and Hua, I.: Cavitation chemistry of chlorinated biphenyls: decomposition mechanisms and rates. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1529-1534, 2000.

[ZHO94] Zhou, H.: Modelling of Dissolved Ozone Concentration Profiles in Bubble Columns, *Journal of Environmental Engineering*, 120, 4, 1994.

[ZIM88] Zimmer, G.: Untersuchungen zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1988.

10 Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

<i>B</i>	[-]	Durchgesetzte Bettvolumina
<i>c</i>	[$\mu\text{g/l}$] / [$\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$]	Konzentration Spurenstoff / org. Hintergrund
<i>F</i>	[-]	Mittlerer Fehler
<i>h</i>	[m]	Höhe
<i>K</i>	[$(\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{g})/(\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l})^n$]	Freundlich-Koeffizient
<i>L</i>	[l]	Volumen
<i>m</i>	[mg]	Masse
<i>n</i>	[-]	Freundlich-Exponent
<i>q</i>	[$\mu\text{g}/\text{mg}$] / [mg/g]	Beladung Spurenstoff / org. Hintergrund
<i>t</i>	[h]	Zeit
<i>v</i>	[m/h]	Geschwindigkeit
<i>x</i>	[-]	Gewichtsanteil

Griechische Buchstaben

π	[-]	Spreitungsdruckterm
ρ	[kg/m^3]	Dichte

Tiefgestellte Indices

<i>O</i>	Anfangszustand
<i>A</i>	Aktivkohle
<i>DOC</i>	Gelöster organischer Kohlenstoff
<i>F</i>	Filter
<i>i</i>	Komponente
<i>j</i>	Isothermenpunkt
<i>k</i>	Adsorberstufe
<i>M</i>	Messung
<i>N</i>	Letzte Adsorberstufe / adsorbierbarste Komponente
<i>R</i>	Rechnung
<i>Spur</i>	Organischer Spurenstoff

11 Anhang

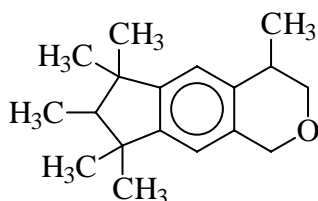
11.1 Anhang 1: Steckbriefe der untersuchten Stoffe

HHCB (Galaxolid)

Systematischer Name: 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-(γ)-2-benzopyran

Summenformel: C₁₈H₂₆O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 1222-05-5

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	258,4 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	326,3 ± 11°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	5,947 ± 0,311	kalkulierter Wert	[SCF05]
	5,9		[HEB02]
K _{oc}	41000	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Synthetischer Moschusduftstoff, Einsatz als Duftzusatzstoff in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, zahlreichen Haushaltsprodukten, etc.

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt als Inhaltsstoff von Kosmetika, Seifen, etc. in das häusliche Abwasser.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
6,8 µg/l	Fischtoxizität, NOEC (36d): 68 µg/l	fathead minnow	10	Test: [TER03], [OSP04] und [OSP00], Faktor: [TER03]
	Algentoxizität, NOEC: 201 µg/l			[TER03]
	Daphnientoxizität, NOEC: 111 µg/l			[TER03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

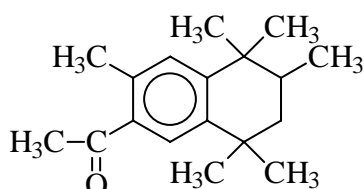
Literatur:
Elimination 72 % [MUN04a]; Elimination: teilweise 70 – 90 % biologischer Abbau, teilweise 40 – 65 % Sorption [POS04] Diese Studie: Elimination 75 – 85 %

AHTN (Tonalid)

Systematischer Name: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydro-naphtalin

Summenformel: C₁₈H₂₆O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 21145-77-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	258,40 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	356,8 ± 22°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	6,369 ± 0,276	kalkulierter Wert	[SCF05]
	5,7 – 5,8		[HEB02]
K _{OC}	69400	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Synthetischer Moschusduftstoff, Einsatz als Duftzusatzstoff in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, zahlreichen Haushaltsprodukten, etc.

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt als Inhaltsstoff von Kosmetika, Seifen, etc. in das häusliche Abwasser.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
3,5 µg/l	Fischtoxizität, NOEC (36d, 32d): 35 µg/l	fathead minnow (36d), zebrafish (32d)	10	Test: [TER03], [OSP04] und [OSP00], Faktor: [TER03]
	Algentoxizität, NOEC: 374 µg/l			[TER03]
	Daphnientoxizität, NOEC: 196 µg/l			[TER03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

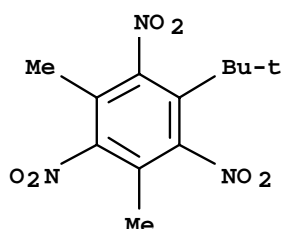
Literatur:	Elimination 78 % [MUN04a]; Elimination: teilweise 70 – 90 % biologischer Abbau, teilweise 40 – 65 % Sorption [POS04] Diese Studie: Elimination 85 – 90 %
-------------------	--

Moschus-Xylol

Systematischer Name: 1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol

Summenformel: $C_{12}H_{15}N_3O_6$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 81-15-2

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	297,26 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	392,3 ± 42°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,831 ± 0,262	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,9		[OSP00]
	5,2		[HEE00]
K _{oc}	2890	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Synthetischer Moschusduftstoff, Einsatz als Duftzusatzstoff in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, zahlreichen Haushaltsprodukten, als Geruchsverbesserer und auch als Geschmacksstoff in Lebensmitteln

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt als Inhaltsstoff von Kosmetika, Seifen, etc. in das häusliche Abwasser.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
1,1 µg/l	Daphnientoxizität, NOEC (21d, reproduction): 56 µg/l	Daphnia magna	50	Test: [TER03], [OSP04] und [OSP00] Faktor: [TER03]
	Algentoxizität, NOEC: > 5.600 µg/l			[TER03]
	Fischttoxizität, NOEC: < 100 µg/l			[TER03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

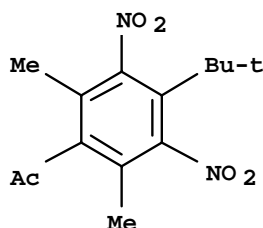
Literatur:	Elimination > 92 % [MUN04a];
-------------------	------------------------------

Moschus-Keton

Systematischer Name: 1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-4-acetylbenzol

Summenformel: C₁₄H₁₈N₂O₅

Strukturformel:



CAS-Nr.: 81-14-1

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	294,30 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	369,0 ± 42°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,862 ± 0,270	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,3		[OSP00]
	4,3		[HEE00]
K _{oc}	2890	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Synthetischer Moschusduftstoff, Einsatz als Duftzusatzstoff in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, zahlreichen Haushaltsprodukten, als Geruchsverbesserer und auch als Geschmacksstoff in Lebensmitteln

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt als Inhaltsstoff von Kosmetika, Seifen, etc. in das häusliche Abwasser.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
6,3 µg/l	Fischtoxizität, NOEC: 62,5 µg/l	Rainbow trout	10	Test: [TER03], [OSP04] und [OSP00] Faktor: [TER03]
	Algentoxizität, NOEC: 88 µg/l			[TER03]
	Daphnientoxizität, NOEC: 169 µg/l			[TER03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

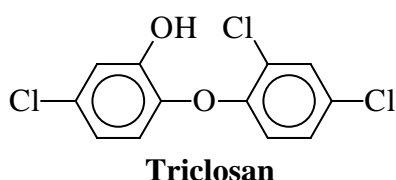
Literatur:	Elimination 50 % [MUN04a] Diese Studie: Elimination 60 – 65 %
-------------------	--

Triclosan

Systematischer Name: 5-chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol

Summenformel: $C_{12}H_7Cl_3O_2$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 3380-34-5

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	289,54 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	344,6 ± 32°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	50 - 60°C	experimentelle Werte	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	5,817 ± 0,379	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,66 – 4,8		[FRA04]
K _{OC}	30000	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	7,80 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Einsatz als desodorierender Zusatz in Körperpflegemitteln (Seife, Deodorants), als Konservierungsmittel in Kosmetika, als antimikrobiell aktiver Zusatz in Zahnpasta und pharmazeutischen Präparaten, in antibakteriell ausgerüsteten Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern. Einsatz als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern (Desinfektion von Händen, Flächen, Instrumenten, Wäsche).

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt als Inhaltsstoff der verschiedenen Produkte in häusliche und klinische Abwässer.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,05 µg/l	Algentoxizität, NOEC: 0,5 µg/l	Scenedesmus subspicatus	10	[FRA04]
	Daphnientoxizität, NOEC (7d): 6,0 µg/l	Cerodaphnia dubia		[FRA04]
	Fischtoxizität, NOEC (61d): 34,1 µg/l	Oncorhynchus mykiss		[FRA04]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

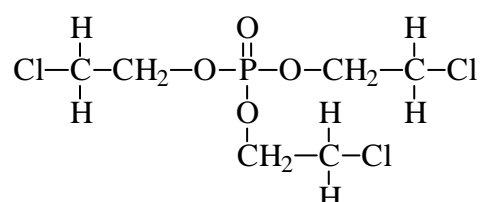
Literatur:	Elimination 97 % [MUN04a]; Diese Studie: Elimination 90 - >95 %
-------------------	--

TCEP

Systematischer Name: Tris(2-chlorethyl)-phosphat

Summenformel: C₆H₁₂Cl₃O₄P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 115-96-8

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	285,49 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig		[IPCS98]
Siedepunkt	347,4 ± 0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 mol/l ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,484 ± 0,360	kalkulierter Wert	[SCF05]
	1,63	kalkulierter Wert	[SNY03]
	1,7	kalkulierter Wert	[IPCS98]
K _{OC}	43,7	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen, Klebstoffen, Lacken, Farben und Beschichtungsmitteln (Verwendung in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie)

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Der Stoff kann während der Herstellungs-, Gebrauchs- und Entsorgungsphase freigesetzt werden und in die Biosphäre, somit auch in das Abwasser gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
65 µg/l (vorläufig)	k.A.	k.A.	k.A.	[MUN04b]
	Algentoxizität EC ₅₀ : 126 mg/l	Tetrahymena pyriformis		[IPCS98]
	Daphnientoxizität LC ₅₀ : 1000 mg/l	Moina macro-poda		[IPCS98]
	Plattwurm: LC ₅₀ : 158 mg/l	Dugesia japonica		[IPCS98]
	Fischttoxizität 1) LC ₅₀ , 96 h: 249 mg/l; NOEC: 50 mg/l 2) LC ₅₀ , 96 h: 90 mg/l	Oncorhynchus mykiss Carassius auratus		[IPCS98]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

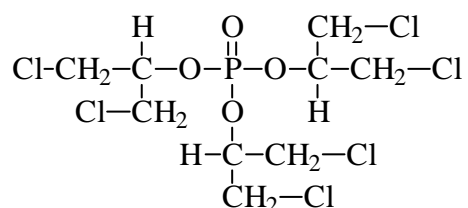
Literatur:	Elimination 0 % [MUN04a] Elimination 64 % [FRS03] Diese Studie: Elimination 35 – 40 %
-------------------	---

TDCP

Systematischer Name: Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat

Summenformel: C₉H₁₅Cl₆O₄P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 13674-87-8

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	430,90 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	zähflüssig, viskos		[IPCS98]
Siedepunkt	457,4 ± 40°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k. A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	1,791 ± 0,771	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,8		[IPCS98]
K _{OC}	225	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Als Weichmacher mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen (Verwendung in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie)

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Der Stoff kann während der Herstellungs-, Gebrauchs- und Entsorgungsphase freigesetzt werden und in die Biosphäre, somit auch in das Abwasser gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Algentoxizität: EC ₅₀ : 12 mg/l NOEC (72h): 10 mg/l	Selenastrum capricornutum Scenedesmus subspicatus		[IPCS98] [IPCS98]
	Daphnientoxizität LC ₅₀ , 48 h: 4,6 mg/l, NOEC: 1,8 mg/l	Daphnia magna		[IPCS98]
	Fischtoxizität LC ₅₀ , 96 h: 1,1 mg/l, NOEC: 0,56 mg/l	Oncorhynchus mykiss		[IPCS98]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

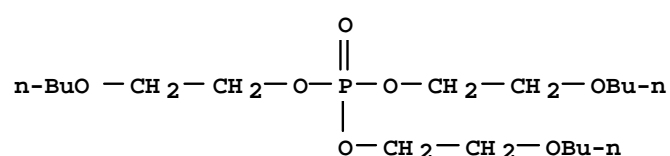
Literatur:	Elimination 0 % [MUN04a] Diese Studie: Elimination 40 – 45 %
-------------------	---

TBEP

Systematischer Name: Tris(2-butoxyethyl)-phosphat

Summenformel: C₁₈H₃₉O₇P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 78-51-3

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	398,47 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	zähflüssig, viskos		[IPCS00]
Siedepunkt	413,9 ± 0 °C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	- 70 °C		[IPCS00]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	4,295 ± 0,434	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,65, 4,78 (kalkuliert)		[IPCS00]
K _{OC}	5170	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher, insbesondere in Bodenpolituren/-pflegemitteln, Gummi und Kunststoffen, wird häufig Schaumstoffen zugesetzt

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Der Stoff kann während der Gebrauchs- und Entsorgungsphase (z.B. über Sickerwasser von Deponien) freigesetzt werden und in die Biosphäre, somit auch in das Abwasser gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Daphnientoxizität LC ₅₀ , 48 h: 75 mg/l, NOEC: 32 mg/l	Daphnia magna		[IPCS00]
	Fischtoxizität LC ₅₀ , 96 h: 16-24 mg/l LC ₅₀ , 48 h: 6,8 mg/l NOEC: 10 mg/l	Oncorhynchus mykiss (LC ₅₀ , 96h von 24 mg/l und NOEC von 10 mg/l) Oryzias latipes (LC ₅₀ von 6,8 mg/l) Pimephales promelas (LC ₅₀ , 96h von 16 mg/l)		[IPCS00]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

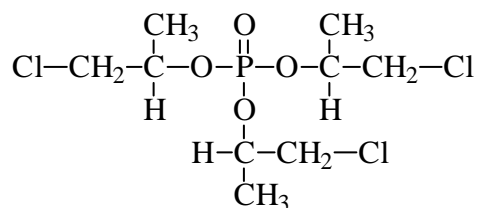
Literatur:
Elimination bis 89-96 % [MUN04a] Elimination 77 % [FRS03] Diese Studie: Elimination > 95 %

TCP

Systematischer Name: Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat

Summenformel: C₉H₁₈Cl₃O₄P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 13674-84-5

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	327,57 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig		[IPCS98]
Siedepunkt	358,5 ± 22,0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	- 42 °C		[IPCS98]
	- 40 °C		[UBA00]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	1,526 ± 0,373	kalkulierter Wert	[SCF05]
	2,59		[IPCS98]
	~ 3		[UBA00]
K _{oc}	161	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen, Klebstoffen, Lacken, Farben und Beschichtungsmitteln (Verwendung in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie)

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Der Stoff kann während der Herstellungs-, Gebrauchs- und Entsorgungsphase freigesetzt werden und in die Biosphäre, somit auch in das Abwasser gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
120 µg/l	Algtoxizität EC ₅₀ : 47 mg/l, NOEC: 6 mg/l	Selenastrum capricornutum	50	[IPCS98] [SIDS--]
	Daphnientoxizität LC ₅₀ , 48 h: 131 mg/l, LOEC: 33,5 mg/l, NOEC (21d): 32 mg/l	Daphnia magna		[IPCS98] [SIDS--]
	Fischtoxizität LC ₅₀ , 96 h: 51 mg/l NOEC: 9,8 mg/l	Pimephales promelas		[IPCS98] [SIDS--]
< 0,1 µg/l (duldbare Konzentration)	-	-	-	[UBA00]
120 µg/l (vorläufig)	k.A.	k.A.	k.A.	[MUN04b]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

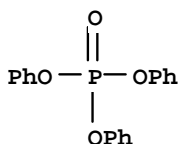
Literatur:
 Elimination bis 9 % [MUN04a]
 Diese Studie: Elimination 25 – 60 %

TPP

Systematischer Name: Triphenylphosphat

Summenformel: C₁₈H₁₅O₄P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 115-86-6

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	326,28 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	412,4 ± 0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	49 - 51°C		[IPCS91a]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	4,097 ± 0,237	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,61 - 4,76		[IPCS91a]
K _{OC}	4030	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher und Flammschutzmittel, Einsatz bei der Herstellung von elektronischen Einbauteilen, Automobileinbauteilen. TPP kommt in Lacken (z.B. für Holz), Teppichen und Kunststoffartikeln vor.

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Der Stoff kann während der Gebrauchs- und Entsorgungsphase (z.B. über Sickerwasser von Deponien) in das Abwasser (zu einem geringen Teil auch während der Herstellungsphase) gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Algentoxizität EC ₅₀ : (7d): 0,26-0,5 mg/l	Scenedesmus quadricaudata		[IPCS91a]
	Daphnientoxizität LC ₅₀ , 48 h: 1 mg/l,	k.A.		[IPCS91a]
	Fischttoxizität LC ₅₀ , 96 h: 0,36 mg/l NOEC: 1,4 µg/l	Salmo gairdneri		[IPCS91a]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

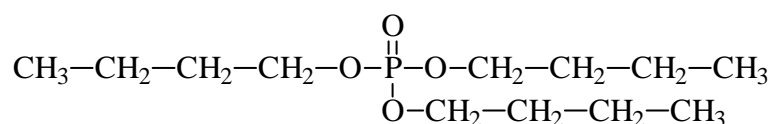
Literatur:
Elimination bis 63-87 % [MUN04a] Elimination bis 90 % [IPCS91a] Diese Studie: Elimination 90 – 95 %

TnBP

Systematischer Name: Tri-n-butylphosphat

Summenformel: C₁₂H₂₇O₄P

Strukturformel:



Tri-n-butyl-phosphat (TnBP)

CAS-Nr.: 126-73-8

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	266,31 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	289°C	Druck: 760 Torr, experimenteller Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	- 80°C		[IPCS91b]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	4,265 ± 0,300	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,99 – 4,01		[IPCS91b]
	2,5 – 4,0	experimenteller Wert	[SIDS01]
	3,5	kalkulierter Wert	[SIDS01]
K _{OC}	4980	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher von plastischen Massen, Lackbestandteil

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Der Stoff kann während der Gebrauchs- und Entsorgungsphase (z.B. über Sickerwasser von Deponien) in das Abwasser (zu einem geringen Teil auch während der Herstellungsphase) gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Algentoxizität NOEC (96 h): 2,2 mg/l	k.A.		[SIDS01]
	Daphnientoxizität NOEC (21d): 0,87 mg/l	Daphnia magna		[SIDS01]
	Fischttoxizität LC ₅₀ , 96 h: 4,2 – 11,8 mg/l	Div.		[IPCS91b]
	Fischttoxizität: NOEC (95 d): 0,82 mg/l	Oncorhynchus mykiss		[SIDS01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
0,1 µg/l	Gewässerqualitätsverordnung des Landes NRW [GQV01]	Qualitätsziel

5. Verhalten im Klärwerk

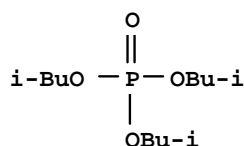
Literatur:
Elimination bis 69-77 % [MUN04a] Elimination 96 % [FRS03] Elimination 71 % [IPCS91b] Diese Studie: Elimination 80 – 90 %

TiBP

Systematischer Name: Tri-iso-butylphosphat

Summenformel: C₁₂H₂₇O₄P

Strukturformel:



CAS-Nr.: 126-71-6

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	266,31 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	261,2 ± 8,0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		[IPCS91b]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	3,713 ± 0,316	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	2490	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Weichmacher, Flammschutzmittel, Entschäumer (in Betonzusatzmitteln, Textilhilfsmitteln, Leimen, Lacken und Klebstoffen)

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Der Stoff kann während der Gebrauchs- und Entsorgungsphase (z.B. über Sickerwasser von Deponien) in das Abwasser gelangen. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

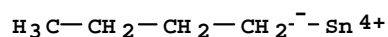
Literatur:	Diese Studie: Elimination 70 – 90 %
-------------------	-------------------------------------

Monobutylzinn-Kation

Systematischer Name: n-Monobutylzinn-ion

Summenformel: C₄H₉Sn

Strukturformel:



CAS-Nr.: 78763-54-9

1. Chemisch-physikalische Daten (hier für Monobutylzinnchlorid, CAS-Nr.: 1118-46-3)

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	282,18 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	226,8 ± 9°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	-63°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 mol/l ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,503 ± 1,0	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	44,7	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als Thermo- und/oder UV-Stabilisator bei der PVC-Verarbeitung, Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysator für Veresterungen und Umesterungen

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über die Haushalte, Industrie- bzw. Gewerbebetriebe und als Abbauprodukt von Tributylzinn in das Abwasser.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

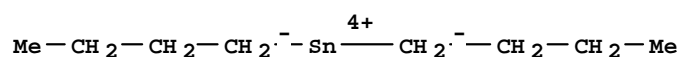
Literatur:
 Elimination 65-96 % [MUN04a]
 Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mediane) an 17 österreichischen Kläranlagen: 17,5 ng/l im Zulauf, 8 ng/l im Ablauf [SAT02b]

Dibutylzinn-Kation

Systematischer Name: Zinn(2+)-dibutyl-ion (8Cl)

Summenformel: C₈H₁₈Sn

Strukturformel:



CAS-Nr.: 14488-53-0

1. Chemisch-physikalische Daten (hier für Dibutylzinnchlorid, CAS-Nr.:683-18-1)

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	303,84 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	275 ± 0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	43°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	1,006 ± 1,0	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	84	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als Thermo- und/oder UV-Stabilisator bei der PVC-Verarbeitung, Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysator für Veresterungen und Umesterungen

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über die Haushalte, Industrie- bzw. Gewerbebetriebe und als Abbauprodukt von Tributylzinn in das Abwasser.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
0,01 µg/l	Gewässerqualitätsverordnung des Landes NRW [GQV01]	Qualitätsziel

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 90-98 % [MUN04a]

Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mediane) an 17 österreichischen Kläranlagen: 18,1 ng/l im Zulauf, 7,3 ng/l im Ablauf [SAT02b]

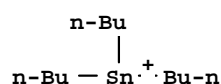
Diese Studie: Elimination der Summe aller Butylzinnverbindungen 80 – 90 %

Tributylzinn-Kation

Systematischer Name: n-Tributylzinn-ion

Summenformel: C₁₂H₂₇Sn

Strukturformel:



CAS-Nr.: 36643-28-4

1. Chemisch-physikalische Daten (hier für Tributylzinnchlorid, CAS-Nr.: 1461-22-9)

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	325,51 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	289,4 ± 23°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	-19°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,6855 ± 0,234	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,2 – 3,8		[ATV02]
K _{oc}	2980	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
	2650		[ATV02]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als Biozid gegen verschiedenste Mikroorganismen (hauptsächlich als Antifouling-Anstrich im Schiffsbau, im Holz- und Materialschutz sowie in Dämmstoffen, Dichtungsmassen, Klebstoffen und Vergussmassen, Einsatz auch als Textilschutz, Konservierung von Dispersionsfarben)

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt über die Holz- und Bauindustrie, Schwertextil- und Lederindustrie, aus der Landwirtschaft und dem Gartenbau in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Fischtoxizität, NOEC(Längenwachstum): 0,03 µgSn/l	Pimephales promelas		[ATV02] und [SAT02b]
	Daphnientoxizität, NOEC (21d, Reproduktion): 0,04 – 0,08 µgSn/l	Daphnia magna		[SAT02b]
	Molluskentoxizität, EC ₅₀ (15d, Schalenwachstum): 0,0054 µgSn/l	Mytilus edulis		[SAT02b]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nahe 0	[EURL00]	Anhang X der EU WRRL
0,0001 µg/l	[IRM05]: aus dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie zu Umweltqualitätsnormen und Emissionsbegrenzungen (Stand Mitte 2004)	Jahresdurchschnittskonzentration (AA-EQS),
0,002 µg/l		Akzeptable Höchstkonzentration (MAC-EQS),

5. Verhalten im Klärwerk

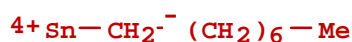
Literatur:	Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mediane) an 17 österreichischen Kläranlagen: 13,7 ng/l im Zulauf, 6,5 ng/l im Ablauf [SAT02b] Diese Studie: Elimination der Summe aller Butylzinnverbindungen 80 – 90 %
-------------------	---

Monooctylzinn-Kation

Systematischer Name: Zinn(3+)-octyl-ion (8Cl)

Summenformel: C₈H₁₇Sn

Strukturformel:



CAS-Nr.: 94410-07-8

1. Chemisch-physikalische Daten (hier für Monooctylzinntrichlorid, CAS-Nr.: 3091-25-6)

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	338,29 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	299,9 ± 9°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,629 ± 1,0	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	641	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als Thermo- und/oder UV-Stabilisator bei der PVC-Verarbeitung, Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysator für Veresterungen und Umesterungen

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über die Haushalte, Industrie- bzw. Gewerbebetriebe und als Abbauprodukt von Tributylzinn in das Abwasser.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

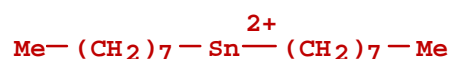
- Diese Studie: Elimination 90 – 95 %

Diocylzinn-Kation

Systematischer Name: Dioctyl-(9Cl)

Summenformel: C₁₆H₃₄Sn

Strukturformel:



CAS-Nr.: 250252-87-0

1. Chemisch-physikalische Daten (hier für Dioctylzinnoxid, CAS-Nr.:870-08-6)

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse			
Aggregatzustand			
Siedepunkt			
Schmelzpunkt	48°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)			
log P _{OW}			
K _{OC}			
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als Thermo- und/oder UV-Stabilisator bei der PVC-Verarbeitung, Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysator für Veresterungen und Umesterungen

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über die Haushalte, Industrie- bzw. Gewerbebetriebe und als Abbauprodukt von Tributylzinn in das Abwasser.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

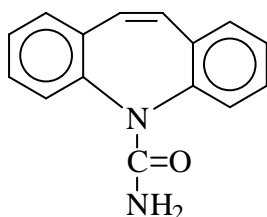
- Diese Studie: Elimination 90 – 95 %

Carbamazepin

Systematischer Name: 5H-Dibenz[b,f]azepin- 5-carbonsäureamid

Summenformel: C₁₅H₁₂N₂O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 298-46-4

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	236,27 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	411 ± 30°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	190 - 192°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,673 ± 0,376	kalkulierter Wert	[SCF05]
	2,45		[LUAB02]
K _{OC}	677	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,94 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antiepileptikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
2,5 µg/l	Crustaceen-Toxizität, NOEC, 7d: 25 µg/l	Cerodaphnia dubia	10	[BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

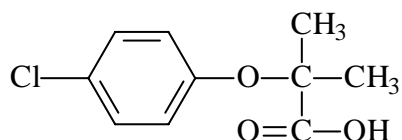
kein biologischer Abbau [POS04]
keine Elimination [MUN04a]; [TER00a]
Diese Studie: Elimination 10 – 25 %

Clofibrinsäure

Systematischer Name: 2-(4-chlorphenoxy)-2-methyl-propansäure

Summenformel: C₁₀H₁₁ClO₃

Strukturformel:



CAS-Nr.: 882-09-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	214,65 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	324,1 ± 17°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	118 - 120°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL ≥ 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,724 ± 0,272	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,1		[LUAB02]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	3,18 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Lipidsenker

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
1 µg/l	Daphnien-Toxizität, NOEC: 0,01 mg/l	nicht genannt	10	Test: [LUAB02] Faktor: [OEH05] und [BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

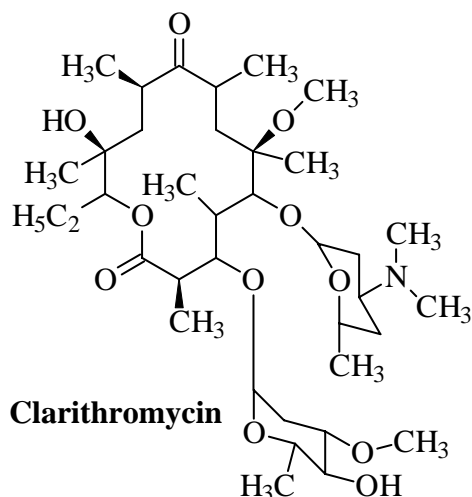
Literatur:
Elimination bis 6 % [MUN04a]; Eliminierung 51± 10 % [TER00a] Diese Studie: Elimination 30 – 40 %

Clarithromycin

Systematischer Name: 6-O-Methylerythromycin

Summenformel: $C_{38}H_{69}NO_{13}$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 81103-11-9

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	747,95 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	805,5 ± 65°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	225 - 227°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,159 ± 0,78	kalkulierter Wert	[SCF05]
	2,6		[LUAB02]
K _{oc}	85,6	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,07 ± 0,70	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	8,14 ± 0,70	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antibiotikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,151 µg/l	Bakterientoxizität EC ₅₀ , Wachstum: 0,151 mg/l	Enterococcus faecalis	1000	Test: [LUAB02] Faktor: [OEH05]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 24-50 % [MUN04a];

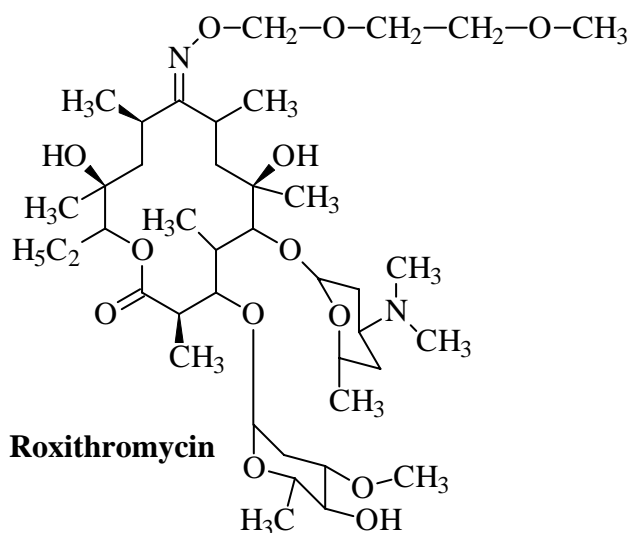
Diese Studie: Elimination 70 – > 80 %

Roxithromycin

Systematischer Name: (E)-Erythromycin-9-[O-[(2-methoxyethoxy)-methyl]-oxim]

Summenformel: $C_{41}H_{76}N_2O_{15}$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 80214-83-1

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	837,06 g/mol		[VIE04]
Aggregatzustand	fest		[VIE04]
Siedepunkt			
Schmelzpunkt			
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	unlöslich		[LUAB02]
log P _{ow}	2,5		[LUAB02]
K _{oc}			
pK _A			

2. Anwendungsbereich

Antibiotikum

3. Eintragungsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragungsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
100 µg/l	Fischtoxizität, LC ₅₀ , 96 h und NOEC: > 100 mg/l	nicht benannt	1000	Test: [LUAB02] Faktor: [OEH05]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

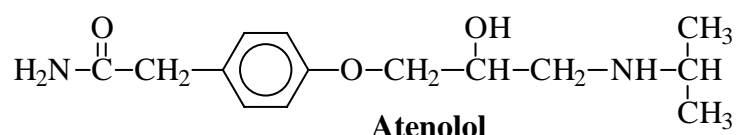
Elimination 18-21 % [MUN04a];
0-60 % biologischer Abbau [POS04]
Diese Studie: Elimination 60 – 70 %

Atenolol

Systematischer Name: 4-(2-Hydroxy-3-isopropylaminopropoxy)-phenylacetamid

Summenformel: $C_{14}H_{22}O_3N_2$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 29122-68-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	266,34 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	508 ± 50°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	146°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL ≥ 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,097 ± 0,246	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,88 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	9,17 ± 0,38	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Betarezeptorenblocker

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 46 % [MUN04a];

Elimination 8-73 % [MET04] (untersuchte Kläranlagen ohne AFF-Verfahren)

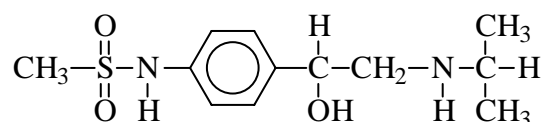
Diese Studie: Elimination 75 – 80 %

Sotalol

Systematischer Name: (RS)-4'-(1-Hydroxy-2-isopropylaminoethyl)-methansulfonanilid

Summenformel: C₁₂H₂₀O₃N₂S

Strukturformel:



CAS-Nr.: 3930-20-9

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	272,36 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	443,3 ± 50°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	206,5-207°C		[VIE04]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL ≥ 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,317 ± 0,369	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	9,55 ± 0,50	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	9,19 ± 0,38	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Betarezeptorenblocker

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

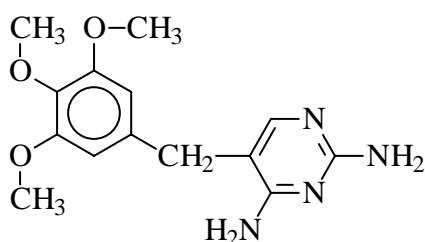
Elimination bis 9 % [MUN04a];
 Diese Studie: Elimination 40 – 45 %

Trimethoprim

Systematischer Name: 2,4-Diamino-5-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-pyrimidin

Summenformel: C₁₄H₁₈N₄O₃

Strukturformel:



CAS-Nr.: 738-70-5

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	290,32 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	526 ± 60°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	201 - 203°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 mol/l ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,719 ± 0,378	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	20	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	7,34 ± 0,12	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antibiotikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
180 µg/l	Bakterien (activated sludge) EC ₅₀ : 17,8 mg/l		100	[HAS00]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination bis 7 % [MUN04a];

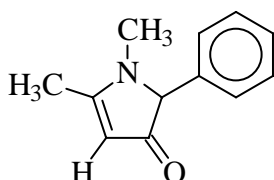
Diese Studie: Elimination 75 – > 90 %

Phenazon

Systematischer Name: 1,2-Dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-on

Summenformel: C₁₁H₁₂N₂O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 60-80-0

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	188,23 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	319 ± 0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	120°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,1 ≤ WL < 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,268 ± 0,331	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	33,3	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	1,21 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Schwaches Analgetikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
500 µg/l	Fischtoxizität LC ₅₀ , 96 h: > 500 mg/l	Brachdanio reria	1000	Test: [LUAB02] Faktor: [OEH05]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

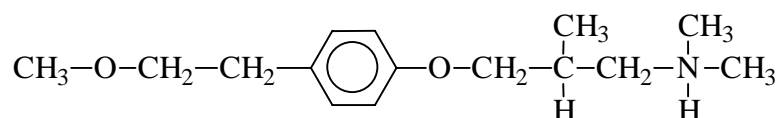
Literatur:
Elimination bis 33 % [MUN04a]; Eliminierung 33± 15 % [TER00a] Elimination 20-97 % [MET04] (untersuchte Kläranlagen ohne AFF-Verfahren) Diese Studie: Elimination 30 %

Metoprolol

Systematischer Name: 1-[4-(2-Methoxyethyl)-phenoxy]-3-(isopropylamino)-2-propanol

Summenformel: C₁₅H₂₅NO₃

Strukturformel:



CAS-Nr.: 51384-51-1

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	267,36 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	398,6 ± 37°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,1 ≤ WL < 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	1,789 ± 0,355	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1,66	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,89 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	9,17 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Betarezeptorenblocker

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

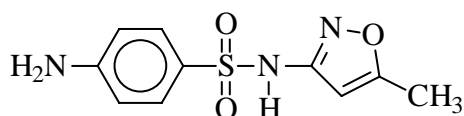
Literatur:	Elimination bis 31 % [MUN04a]; Eliminierung 67± 11 % [TER00a] Elimination 51-94 % [MET04] (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren) Diese Studie: Elimination 35 – 50 %
-------------------	---

Sulfamethoxazol

Systematischer Name: N¹-(5-Methyl-3-isoxazolyl)-sulfanilamid

Summenformel: C₁₀H₁₁N₃O₃S

Strukturformel:



CAS-Nr.: 723-46-6

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	253,28 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	482,1 ± 55°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	169°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,1 ≤ WL < 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	0,887 ± 0,419	kalkulierter Wert	[SCF05]
	0,89	experimenteller Wert	[SNY03]
	0,48	kalkulierter Wert	[SNY03]
K _{OC}	4,44	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	5,81 ± 0,50	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	1,39 ± 0,10	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antibiotikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,1 µg/l	NOEC: 10 µg/l	Lemna gibba	100	Test: [BRA04] Faktor: [OEH05]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

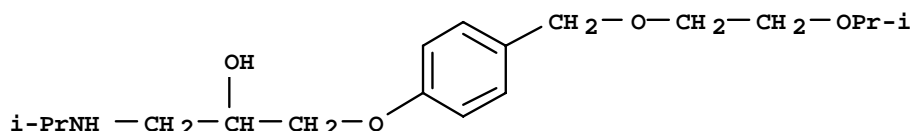
Elimination bis 28 % [MUN04a];
 bis 90 % biologischer (aerober) Abbau, > 95% biologischer Abbau (anaerob mesophil) und 85-95% biologischer Abbau (anaerob thermophil) [POS04]
 Diese Studie: Elimination 25 – 35 %

Bisoprolol

Systematischer Name: (RS)-1-[4-(2-Isopropoxyethoxymethyl)-phenoxy]-3-isopropyl-amino-2-propanol

Summenformel: C₁₈H₃₁NO₄

Strukturformel:



CAS-Nr.: 66722-44-9

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	325,44 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand			
Siedepunkt	445 ± 45°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,222 ± 0,338	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	2,97	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,86 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	9,16 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Betarezeptorenblocker

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination > 55 % [MUN04a];

Eliminierung 65 ± 9 % [TER00a]

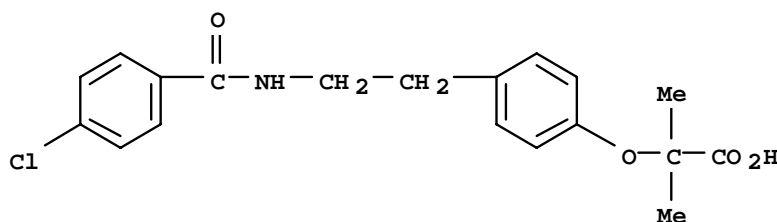
Diese Studie: Elimination 55 – 60 %

Bezafibrat

Systematischer Name: 2-[4-[2-(4-Chlorbenzoylamino)-ethyl]-phenoxy]-2-methylpropansäure

Summenformel: $C_{19}H_{20}ClNO_4$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 41859-67-0

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	361,82 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest		[VIE04]
Siedepunkt	572,1 ± 45°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	186°C		[VIE04]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	3,636 ± 0,390	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	3,29 ± 0,10	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Lipidsenker

3. Eintragungsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragungsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 90 % [MUN04a];

Eliminierung 75 ± 9 % [TER00a]

Elimination: > 95 % biologischer Abbau [POS04]

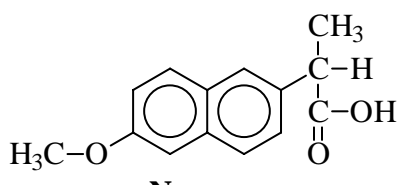
Diese Studie: Elimination 90 – 95 %

Naproxen

Systematischer Name: (+)-2-(6-Methoxy-2-naphtyl)-propionsäure

Summenformel: C₁₄H₁₄O₃

Strukturformel:



CAS-Nr.: 22204-53-1

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	230,26 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	403,9 ± 20°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	155°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,1 ≤ WL < 1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,998 ± 0,239	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	2,62	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	4,40 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antiphlogistikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
140 µg/l	Daphnientoxizität EC ₅₀ , 24 h: 140 mg/l	Daphnia magna	1000	Test: [LUAB02] Faktor: [OEH05]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination bis 40 % [MUN04a];

Eliminierung 66 ± 7 % [TER00a]

Elimination 50-92 % [MET04] (untersuchte Kläranlagen ohne AFF-Verfahren)

80-85% biologischer Abbau (anaerob mesophil) und 80-95% biologischer Abbau (anaerob thermophil) [POS04]

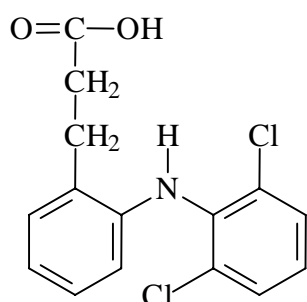
Diese Studie: Elimination 65 – 95 %

Diclofenac

Systematischer Name: [2-(2,6-Dichloranilino)-phenyl]essigsäure

Summenformel: $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 15307-86-5

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	296,15 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	412 ± 40°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	180°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	3,284 ± 0,361	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	2,3	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	4,18 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Analgetika, Antirheumatika

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
100 µg/l	Crustaceen-Toxizität NOEC, 7d: 1000 µg/l	C.dubia	10	[BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

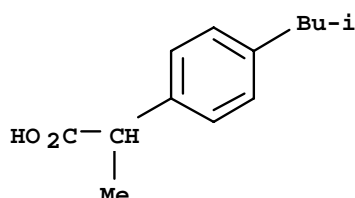
Literatur:
Elimination bis 18 % [MUN04a]; Eliminierung 69 ± 4 % [TER00a] Elimination 27-84 % [MET04] (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren) biologischer Abbau 15-40 % [POS04] Diese Studie: Elimination 60 %

Ibuprofen

Systematischer Name: 2-(4-Isobutylphenyl)-propionsäure

Summenformel: C₁₃H₁₈O₂

Strukturformel:



CAS-Nr.: 15687-27-1

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	206,28 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	319,6 ± 11°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	74,9°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	3,722 ± 0,227	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	6,68	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	4,41 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Analgetikum, Antirheumatikum, Antiphlogistikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
7,1 µg/l	Algen-Toxizität, EC ₅₀ , 96h: 7100 µg/l	Skeletonema costatum	1000	[BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 96 % [MUN04a];

Eliminierung 90 ± 3 % [TER00a]

Elimination 78 - 99 % [MET04]

Elimination: >90 % biologischer Abbau (aerob), 20-45% biologischer Abbau (anaerob, mesophil und thermophil) [POS04]

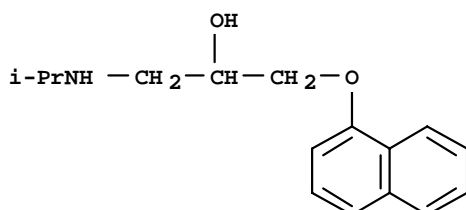
Diese Studie: Elimination > 95 %

Propranolol

Systematischer Name: 1-(Isopropylamino)-3-(1-naphtyloxy)-2-propanol

Summenformel: C₁₆H₂₁NO₂

Strukturformel:



CAS-Nr.: 525-66-6

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	259,34 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	434,9 ± 30°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	96°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	3,097 ± 0,193	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	9,09	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,84 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	9,14 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Betarezeptorenblocker

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
2,7 µg/l	Daphnientoxizität EC ₅₀ , 24 h: 2700 µg/l (Propano- lol-HCl)	Daphnia magna	1000	[BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

keine Elimination [MUN04a];

Eliminierung 95 ± 1 % [TER00a]

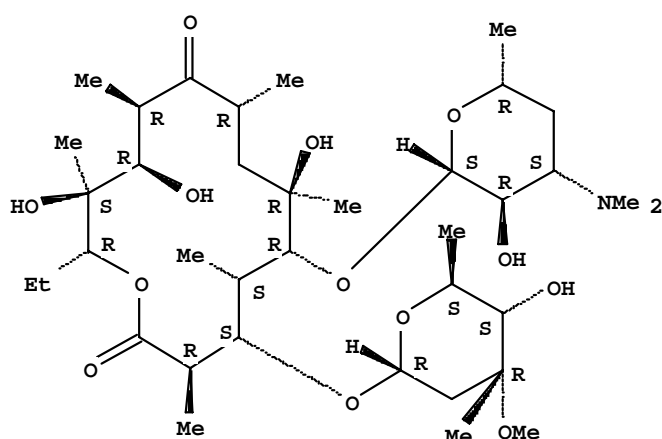
Diese Studie: Elimination > 35 %

Erythromycin

Systematischer Name: 13a-Ethyl-3a(a-L-cladinosyloxy)-6b,11a,12b-trihydroxy-2a,4b,6,8a,10b,12hexamethyl-9-oxo-5a(3,4,6-tidesoxy-3dimethylamino-b-D-glycero-L-threo-hexopyranosyloxy)-13-tridecanolid

Summenformel: $C_{37}H_{67}NO_{13}$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 114-07-8

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	733,93 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	818,4 ± 65°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	190-193°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	2,829 ± 0,775	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	56,1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	13,08 ± 0,70	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]
	8,14 ± 0,70	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Base	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Antibiotikum

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test (EC ₅₀ , LC ₅₀ , NOEC)	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

keine Elimination [MUN04a];

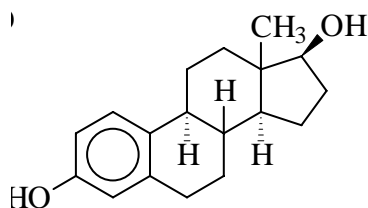
Diese Studie: keine Elimination (Wert unterhalb der BG)

17- β - Estradiol

Systematischer Name: Estra-1,3,5(10)-trien-3,17- β -diol

Summenformel: C₁₈H₂₄O₂

Strukturformel:



17- β -Estradiol (E2)

CAS-Nr.: 50-28-2

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	272,38 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	445,9 \pm 30°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	175 - 178°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	4,131 \pm 0,254	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,94		[ATV02] [ING03]
K _{OC}	4200	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,37 \pm 0,20	kalkulierter Wert , bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Natürliches Estrogen (menschlich und tierisch), Einsatz als Menopausenpräparat

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt über menschliche und tierische Ausscheidungen in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
Für 17- α -Ethinylestradiol: 0,00003 $\mu\text{g/l}$ Hieraus ergibt sich gemäß [SAT98] ein Wert von: 0,0003 $\mu\text{g/l}$	Fischtoxizität NOEC: 0,3 ng/l (für 17- α -Ethinylestradiol) Für 17- β -Estradiol gilt: ca. 10 fach geringere estrogenere Aktivität als 17- α -Ethinylestradiol	Danio rerio	10	Test: [WEN99] Faktor: [BLAC03] [SAT98]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

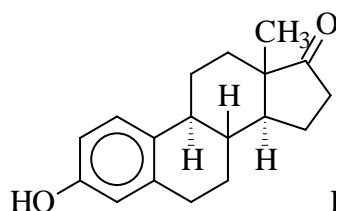
Literatur:
Eliminierung 98 % [AND03] biologischer Abbau > 95 % [POS04] Eliminierung 92-96 % [MET--], (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren) Elimination 80-92 % [ATV02] Diese Studie: Elimination 90 – >95 %

Estron

Systematischer Name: 3-Hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-on

Summenformel: C₁₈H₂₂O₂

Strukturformel:



Estron (E1)

CAS-Nr.: 53-16-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	270,37 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	445,2 ± 30°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	265°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,688 ± 0,303	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,43		[ATV02] [ING03]
K _{oc}	2410	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,34 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Metabolit des natürlichen Estrogen Estradiol (menschlich und tierisch)

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt als Metabolit über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
µg/l				
µg/l				

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

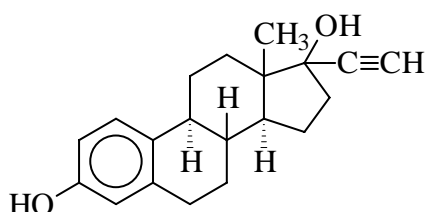
Literatur:
Eliminierung 98 % [AND03] biologischer Abbau > 95 % [POS04] Eliminierung 92 % [MET--], (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren) Elimination 89-98 % [ATV02] Diese Studie: Elimination > 95 %

17- α -Ethinylestradiol

Systematischer Name: 19-Nor-17 α -pregna-1,3,5(10)-trien-20-in-3,17-diol

Summenformel: C₂₀H₂₄O₂

Strukturformel:



17- α -Ethinylestradiol (EE2)

CAS-Nr.: 57-63-6

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	296,40 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	457,2 \pm 30°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	180-186°C		[VIE04]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	4,519 \pm 0,335	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,2		[LUAB02]
	4,15		[ATV02] [ING03]
K _{oc}	6830	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,34 \pm 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Synthetisches Estrogen, Kontrazeptiva, wesentlicher Wirkstoff in Anti-Baby-Pillen

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,00003 µg/l	Fischtoxizität NOEC: 0,3 ng/l	Danio rerio	10	Test: [WEN99] Faktor: [BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

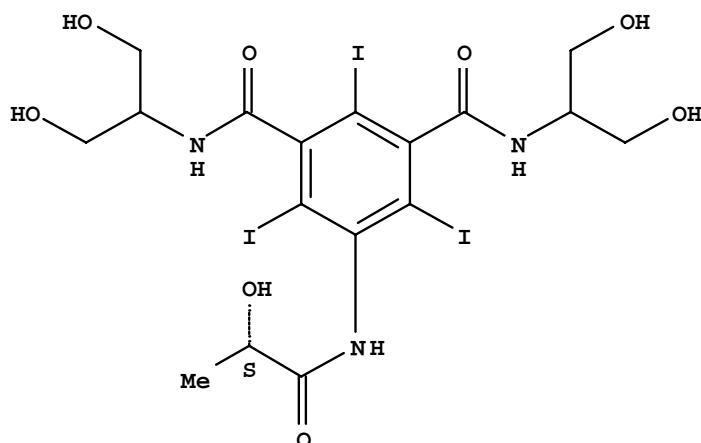
Literatur:
Eliminierung > 90 % [AND03] biologischer Abbau > 90 % [POS04] Eliminierung 87% [MET--], (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren) Elimination 35-100 % [ATV02]

Iopamidol

Systematischer Name: (S)-N,N'-Bis[2-hydroxy-1(hydroxymethyl)ethyl]-2,4,6-triiodo-S-lactamidoisophthalamid

Summenformel: C₁₇H₂₂I₃N₃O₈

Strukturformel:



CAS-Nr.: 60166-93-0

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	777,09 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	785,3 ± 60°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	300°C		[VIE04]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	k.A.		
log P _{OW}	-1,846 ± 0,933	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	k.A.		
pK _A	10,87 ± 0,46	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Nichtionisches, niederosmolares Röntgenkontrastmittel

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt über Ausscheidung und ggf. unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Eliminierung 17-97 % [MET04]

kein Abbau [TER00b]

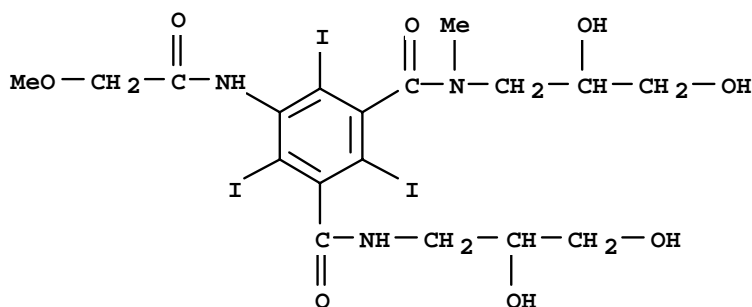
Diese Studie: Elimination 30 – 40 %

Iopromid

Systematischer Name: (±)N, N'-Bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiod-5-(2-methoxyacetamido)-N-methylisophthalamid

Summenformel: C₁₈H₂₄I₃N₃O₈

Strukturformel:



CAS-Nr.: 73334-07-3

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	791,11 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	840,9 ± 65°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	-3,244 ± 0,782	kalkulierter Wert	[SCF05]
	-2,33	experimenteller Wert	[STH99]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,62 ± 0,70	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Nichtionisches Röntgenkontrastmittel

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und ggf. unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
> 10000 µg/l	Daphnientoxizität EC ₅₀ (22d): > 1 g/l, NOEC ≥ 1 g/l	Daphnia magna	100	[STH99]
	Fischtoxizität: LC ₅₀ (96h): > 10 g/l	Danio rerio		[STH99]
10000 µg/l	Fischtoxizität: NOEC(28d): > 100000 µg/l	Danio rerio	10	[BLAC03]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

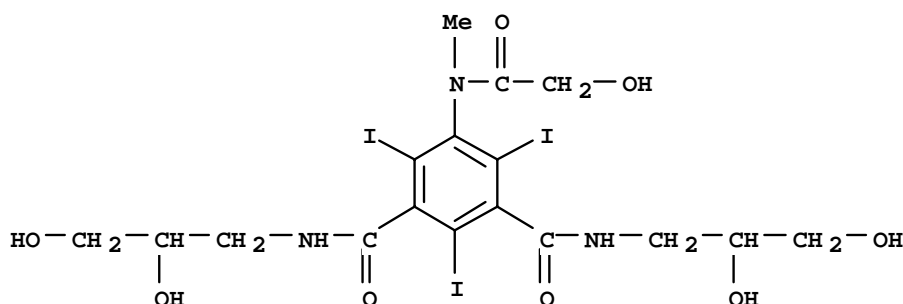
Eliminierung 11-86 % [MET04], (untersuchte Klärananlagen ohne AFF-Verfahren)
 biologischer Abbau: 30-80% (thermophil), 10-40% (mesophil) [POS04]
 kein Abbau [TER00b]
 Diese Studie: Elimination 85 – > 95 %

Iomeprol

Systematischer Name: N,N'-Bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-[(hydroxyacetyl)methylamino]-2,4,6-triiodo-1,3-benzenedicarboxamide

Summenformel: C₁₇H₂₂I₃N₃O₈

Strukturformel:



CAS-Nr.: 78649-41-9

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	777,09 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	813,2 ± 65°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	k.A.		
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	-4,350 ± 0,839	kalkulierter Wert	[SCF05]
	-2,79	experimenteller Wert	[GAL94]
K _{oc}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	11,36 ± 0,46	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Nichtionisches Röntgenkontrastmittel

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und ggf. unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

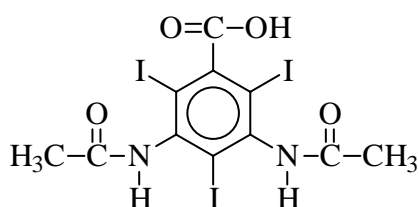
Literatur:
Eliminierung 40-99 % [MET04] kein Abbau [TER00b] Diese Studie: Elimination 75 – 85 %

Amidotrizoesäure

Systematischer Name: 3,5-Bis-(acetamido)-2,4,6-triodbenzoesäure

Summenformel: $C_{11}H_9I_3N_2O_4$

Strukturformel:



Amidotrizoesäure

CAS-Nr.: 117-96-4

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	613,91 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	[VIE04]
Siedepunkt	614,1 ± 55°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	> 300°C		[VIE04]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	0,01 ≤ WL < 0,1 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	1,61 ± 0,593	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	0,92 ± 0,10	Most acidic, kalkulierter Wert	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Ionisches Röntgenkontrastmittel

3. Eintragungsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragungsweges:
 Gelangt über Ausscheidung und ggf. unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

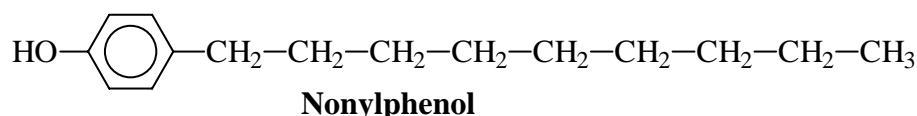
Literatur:
Eliminierung 48-99 % [MET04] kein Abbau [TER00b] Diese Studie: Elimination 35 – 45 %

Nonylphenol

Systematischer Name: 4-Nonylphenol / (Nonylphenol)

Summenformel: C₁₅H₂₄O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 104-40-5 / (25154-52-3)

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	220,35 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	zähflüssig	20°C	
Siedepunkt	330,6 ± 11°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	43 - 45°C	experimenteller Wert	[SCF05]
	-8 °C	experimenteller Wert	[EUC02]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	6,193 ± 0,192	kalkulierter Wert	[SCF05]
	5,92	kalkulierter Wert	[SNY03]
	4,48		[BAC02]
K _{OC}	55600	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,37 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Einsatz bei der Herstellung von Tensiden, Kunstharzen, Antioxidantien, Stabilisatoren und Emulgatoren, Fungiziden, Bakteriziden, Antikonzeptionsmitteln; Einsatz in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Pappeindustrie, Kunststoffadditive

3. Eintragsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragsweges: Gelangt über die Haushalte (bei Einsatz in Reinigungsmitteln), Industrie- bzw. Gewerbebetriebe und als Abbauprodukt von Alkylphenoethoxylaten (in Form von nichtionischen Tensiden mit vielfältiger Verwendung) in das Abwasser.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,33 µg/l	Algentoxizität, EC ₁₀ (Biomasse, 72 h): 3,3 µg/l	Scenedesmus subspicatus	10	[EUC02]
	Daphnientoxizität, NOEC (21d): 24 µg/l	Daphnia magna		[EUC02]
	Fischtoxizität, NOEC (33d): 7,4 µg/l	Pimephales promelas		[EUC02]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nahe 0	[EURL00]	Anhang X der EU WRRL
0,3 µg/l (für Binnengewässer) 0,03 µg/l (für Übergangs-, Küsten- und Territorialgewässer)	[IRM05]: aus dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie zu Umweltqualitätsnormen und Emissionsbegrenzungen (Stand Mitte 2004)	Jahresdurchschnittskonzentration (AA-EQS),
2,1 µg/l		Akzeptable Höchstkonzentration (MAC-EQS),

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Elimination 84-92 % [MUN04a]

Elimination 50 % [UBÖ00]

Elimination 51-90 % [ATV02]

Elimination 26-55 % [MET--] (untersuchte Kläranlagen ohne Aktivkohleflockungsfiltration)

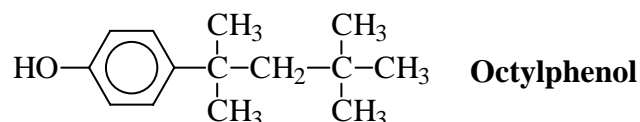
Diese Studie: Elimination ≥ 95 %

Octylphenol

Systematischer Name: 4-tert-Octylphenol

Summenformel: C₁₄H₂₂O

Strukturformel:



CAS-Nr.: 140-66-9

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	206,32 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	282,3 ± 0,0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	72 – 74°C		[RÖM02]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	4,930 ± 0,230	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,12		[BAC02]
K _{oc}	11400	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	10,15 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Einsatz hauptsächlich als Lösungsvermittler in der Emulsionspolymerisation und in Farben

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt über die Haushalte (bei Einsatz in Reinigungsmitteln), Industrie- bzw. Gewerbebetriebe als Abbauprodukt von Alkylphenoethoxylaten (in Form von nichtionischen Tensiden mit vielfältiger Verwendung) in das Abwasser.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
0,1 µg/l	k.A.	k.A.	100	[SAT02a]
	Daphnien: NOEC (21d), (Reproduktion): 30 µg/l	Daphnia magna		[SAT02a]
	Fischtoxizität, LC50 (96h): 260 µg/l	Leuciscus idus		[SAT02a]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nahe 0	[EURL00]	Anhang X der EU WRRL
0,06 µg/l	[IRM05]: aus dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie zu Umweltqualitätsnormen und Emissionsbegrenzungen (Stand Mitte 2004)	Jahresdurchschnittskonzentration (AA-EQS),
0,13 µg/l		Akzeptable Höchstkonzentration (MAC-EQS),

5. Verhalten im Klärwerk

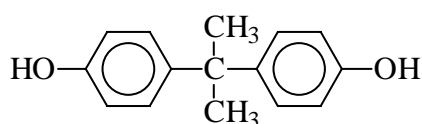
Literatur:	Elimination 73-95 % [MUN04a] Elimination 79-86 % [MET--] Diese Studie: Elimination 85 – > 95 %
-------------------	--

Bisphenol A

Systematischer Name: 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan

Summenformel: C₁₅H₁₆O₂

Strukturformel:



Bisphenol A

CAS-Nr.: 80-05-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	228,29 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	fest	20°C	
Siedepunkt	400,8 ± 25,0°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
	199-207°C	Druck: 0,5 Torr, experimenteller Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	156-157°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01 mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	3,431 ± 0,232	kalkulierter Wert	[SCF05]
	3,4		[BAC02]
K _{oc}	1750	pH 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	9,73 ± 0,20	kalkulierter Wert, bez. auf die stärkste Säure	[SCF05]

2. Anwendungsbereich

Verwendung zur Herstellung von Polycarbonaten und Epoxid- und Phenolharzen; dient als Grundsubstanz für die Herstellung von Flammschutzmitteln

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW
 industriell / gewerbliches AW
 klinisches AW

Eintragung aus chemischen Prozessen oder nach der thermischen Depolymerisation aus Kunststoffen

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
1,6 µg/l	Fisch: NOEC, 164 d (Reproduktion): 16 µg/l	Pimephales promelas	10	[EUC03b]
0,0008 µg/l	Schnecken: NOEC: 8 ng/l	Marisa cornuarietis	10	[SOE01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

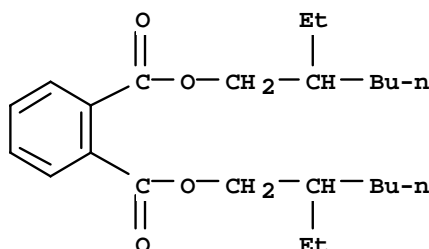
Literatur:
Elimination 93-97 % [MUN04a] Elimination 76 % [UBÖ00] Elimination 86-91 % [MET--] (untersuchte Kläranlagen ohne Aktivkohleflockungsfiltration) Diese Studie: Elimination 90 – > 95 %

DEHP

Systematischer Name: Di-(2-ethylhexyl)phthalat

Summenformel: $C_{24}H_{38}O_4$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 117-81-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	390,56 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	384,9 ± 10°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	-46°C	experimenteller Wert	[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	8,695 ± 0,254	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	1,28E6	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als (äußerer) Weichmacher in PVC, bei der Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika, Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben

3. Eintragungsweg in das Abwasser

<input checked="" type="checkbox"/> häusliches AW	<input checked="" type="checkbox"/> industriell / gewerbliches AW	<input type="checkbox"/> klinisches AW
Beschreibung des Eintragungsweges: Gelangt durch die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung sowie durch Mülldeponierung in das Abwasser. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.		

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
10 µg/l	k.A.	k.A.	k.A.	[UBA01]
	Daphnientoxizität, NOEC (21d): 77-640 µg/l	Daphnia magna		[UBA01]
	Invertebraten (verschiedene Untersuchungen), NOEC (chronische Toxizität): 3,7 - 14000 µg/l	Invertebraten allg.		[UBA01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nahe 0	[EURL00]	Anhang X der EU WRRL
1,3 µg/l	[IRM05]: aus dem Entwurf einer Tochterrichtlinie der Wasserrahmenrichtlinie zu Umweltqualitätsnormen und Emissionsbegrenzungen (Stand Mitte 2004)	Jahresdurchschnittskonzentration (AA-EQS)

5. Verhalten im Klärwerk

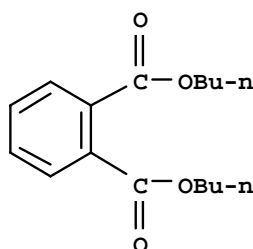
Literatur:	Elimination 95-99 % [MUN04a]; Elimination 93 % [UBÖ00] Diese Studie: Elimination 85 – > 95 %
-------------------	--

DBP

Systematischer Name: Dibutylphthalat

Summenformel: C₁₆H₂₂O₄

Strukturformel:



CAS-Nr.: 84-74-2

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	278,34 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	337,0 ± 10°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
	340°C	Druck: 760 Torr, experimenteller Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	-35°C		[IPCS--]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{ow}	4,812 ± 0,246	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,72		[IPCS--]
K _{oc}	9880	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als (äußerer) Weichmacher in PVC, bei der Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika, Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt durch die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung sowie durch Mülldeponierung in das Abwasser. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
10 µg/l	k.A.	k.A.	k.A.	[UBA01]
	Daphnientoxizität, NOEC (21d): 110-1050 µg/l	Daphnia magna		[UBA01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

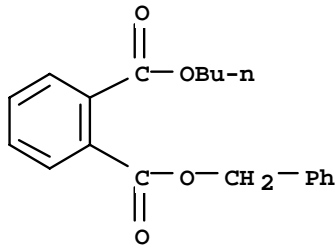
Elimination 82 % [UBÖ00]
 Elimination 76-91 % [MET--]
 Diese Studie: Elimination 90 – > 95 %

BBzP

Systematischer Name: Butylbenzylphthalat

Summenformel: C₁₉H₂₀O₄

Strukturformel:



CAS-Nr.: 85-68-7

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	312,36 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	408,3 ± 20°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
	370°C		[IPCS99]
Schmelzpunkt	-35°C		[IPCS99]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	4,991 ± 0,259	kalkulierter Wert	[SCF05]
	4,77		[IPCS99]
K _{OC}	12400	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als (äußerer) Weichmacher in PVC, bei der Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika, Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt durch die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung sowie durch Mülldeponierung in das Abwasser. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
10 µg/l	k.A.	k.A.	k.A.	[UBA01]
	Algentoxizität, EC ₅₀ (96h): 110 µg/l	Selenastrum		[IPCS99]
	Crustaceentoxizität, LC ₅₀ (96h): 900 µg/l NOEC: 75 µg/l	Mysidopsis bahia		[IPCS99] [UBA01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

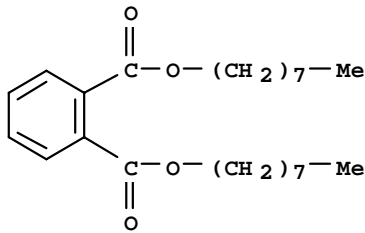
--

DOP

Systematischer Name: Dioctylphthalat

Summenformel: $C_{24}H_{38}O_4$

Strukturformel:



CAS-Nr.: 117-84-0

1. Chemisch-physikalische Daten

Beurteilungsparameter	Wert	Randbedingung	Literatur
Molare Masse	390,56 g/mol		[SCF05]
Aggregatzustand	flüssig	20°C	
Siedepunkt	416,4 ± 13°C	Druck: 760 Torr, kalkulierter Wert	[SCF05]
Schmelzpunkt	-25°C		[SCF05]
(molare) Wasserlöslichkeit (WL)	WL < 0,01mol/l	pH 7 und 25°C, kalkulierter Wert	[SCF05]
log P _{OW}	9,063 ± 0,247	kalkulierter Wert	[SCF05]
K _{OC}	2,03E6	ph 7, kalkulierter Wert	[SCF05]
pK _A	-		

2. Anwendungsbereich

Einsatz als (äußerer) Weichmacher in PVC, bei der Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika, Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben

3. Eintragsweg in das Abwasser

häusliches AW industriell / gewerbliches AW klinisches AW

Beschreibung des Eintragsweges:

Gelangt durch die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung sowie durch Mülldeponierung in das Abwasser. Über den Einsatz in Reinigungsmitteln, über den Hausstaub, durch Wasch- und Reinigungsvorgänge kann der Stoff direkt in das Abwasser eingetragen werden.

4. Zielwerte und gesetzliche Grenzwerte

PNEC-Wert	Test	Spezies	Sicherheitsfaktor	Literatur
	Daphnientoxizität, NOEC (34d): > 0,1 µg/l NOEC (16d): 0,32 µg/l	Daphnia magna		[UBA01]

Grenzwert	Quelle	Bemerkungen
nicht vorhanden	---	

5. Verhalten im Klärwerk

Literatur:

Diese Studie: Elimination 70 – 90 %

11.2 Anhang 2: Übersicht Mediankonzentrationen der Bilanzmessblöcke

Stoffe	KW / Messblock	Zulauf	Ablauf VK /ZK	Ablauf NK	Ab- lauf	PS / ÜSS A-Stufe	ÜS / ÜSS B-Stufe
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Industriechemikalien							
Nonylphenol	D, MB D+E	19	10	0,94	0,10	39.000	46.000
	K, MB D	6,2	5,2	0,53	0,45	15.000	24.000
Octylphenol	D, MB D	5,1	3,3	0,21	<0,03	9.300	6.400
	D, MB E	1,1	0,73	0,15	0,091	1.000	970
	K, MB D	0,14	0,065	0,030	0,028	770	1.100
Bisphenol A	D, MB E	18	17	0,25	1,6	1.400	660
	K, MB D+F	18	8,5	0,79	0,33	3.700	800
Weichmacher							
DEHP	D, MB E	23	13	0,50	0,15	22.000	32.000
	K, MB D	22	13,7	0,26	0,38	83.000	63.000
DBP	D, MB D-F	1,8	1,3	0,066	0,060	1.900	280
	K, MB D	1,3	0,54	0,057	0,49	2.800	2.200
	K, MB F	0,52	0,18	0,055	0,052	1.200	1.100
BBzP	D, MB E	1,0	0,71	0,014	0,014	1100	120
	K, MB D+F	0,51	0,22	0,015	0,015	1300	270
DOP	D, MB D+E	0,084	0,062	0,036	0,025	390	410
	D, MB F	0,84	0,22	0,024	0,021	880	130
	K, MB D+E	0,11	0,072	0,049	0,034	470	120
Personal Care Products (PCP)							
HHCb (Galaxolid)	D, MB E	4,4	2,89	0,60	0,69	7.500	6.100
	K, MB D+F	2,5	1,0	0,85	0,73	3.400	3.700
AHTN (Tonalid)	D, MB D+E	0,91	0,54	0,12	0,12	1.900	1.400
	K, MB D+F	0,46	0,17	0,11	0,11	770	740
Triclosan	D, MB D+E	2,6	1,0	0,19	0,10	5.300	7.300
	K, MB D	1,4	0,55	0,26	0,18	3.600	6.900
Moschus-Xylol	D, MB D-F	< BG	< BG	< BG	< BG	26	20
	K, MB D-F	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Moschus-Keton	D, MB D-F	0,080	0,060	0,033	0,030	90	80
	K, MB D-F	0,068	0,035	0,032	0,029	110	82
Organophosphate							
TnBP	D, MB E	0,75	0,65	0,10	0,069	150	56
	D, MB F	1,8	1,7	0,12	0,10	350	47
	K, MB D-F	0,21	0,21	0,075	0,053	160	31

Stoffe	KW / Messblock	Zulauf	Ablauf VK /ZK	Ablauf NK	Ab- lauf	PS / ÜSS A-Stufe	ÜS / ÜSS B-Stufe
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
TBEP	D, MB E+F	23	23,66	0,26	0,058	1.400	150
	K, MB D-F	14	15	0,39	0,16	1.600	220
TiBP	D, MB E	1,5	1,2	0,21	0,17	170	7
	K, MB D+F	0,68	0,69	0,37	0,26	210	230
TPP	D, MB E	0,22	0,16	0,039	0,011	760	120
	K, MB D	0,23	0,14	0,048	0,025	550	130
TCPP	D, MB E	2,4	2,5	1,5	1,9	3.800	1.200
	D, MB F	6,8	4,45	2,56	2,7	7.900	1.200
	K, MB D	2,9	3,27	2,34	2,1	2.400	1.200
TCEP	D, MB E	0,49	0,46	0,34	0,32	78	12
	D, MB F	0,77	0,58	0,51	0,51	930	180
	K, MB E	0,56	0,53	0,38	0,39	260	150
TDCP	D, MB F	0,25	0,22	0,13	0,14	170	91
	K, MB D+E	0,23	0,19	0,16	0,16	100	82
Röntgenkontrastmittel							
Iopamidol	D, MB D-F	14,0	13,5	10,0	9,8	180	570
	K, MB D+F	7,0	5,2	4,8	4,8	63	230
Iopromid	D, MB E+F	3,5	3,3	1,3	< 0,5	38	100
	K, MB D-F	5,3	5,8	0,67	< 0,5	69	< 25
Iomeprol	D, MB D-F	2,1	1,7	1,4	0,50	< 25	61,0
	K, MB D+E	11,0	9,2	1,9	1,7	260	< 25
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	D, MB E+F	11,0	10,0	7,0	7,4	52	230
	K, MB D	2,0	2,3	5,2	5,5	62	110
	K, MB E	8,1	12,0	15,0	5,9	---	---
	K, MB F	18,0	18,0	11,5	8,9	190	280
Estrogene							
17α Ethinylestradiol	D MB E	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	<1	<1
	K MB D-F	<0,002	<0,002	0,0015	<0,001	1,0	1,85
17β-Estradiol	D, MB E	0,012	0,011	0,0012	0,0011	6,8	<1,0
	K, MB D-F	0,022	0,013	0,0010	<0,001	6,2	1,0
Estron	D, MB E	0,062	0,059	0,0021	0,0015	3,9	1,1
	K, MB D-F	0,063	0,058	0,0043	0,0017	16	2,1
Pharmaka							
Beta Blocker							
Atenolol	D, MB D-F	1,5	1,5	0,61	0,27	< 50	< 50
	K, MB D-F	1,9	1,8	0,69	0,57	130	< 50

Stoffe	KW / Messblock	Zulauf	Ablauf VK /ZK	Ablauf NK	Ab- lauf	PS / ÜSS A-Stufe	ÜS / ÜSS B-Stufe
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Bisoprolol	D, MB F	0,22	0,23	0,11	0,10	< 50	< 50
	K, MB D-F	0,31	0,30	0,15	0,14	< 50	< 50
Sotalol	D, MB F	1,8	1,9	1,1	1,0	52	110
	K, MB E+F	2,3	1,7	1,6	1,5	100	81
Metoprolol	D, MB F	1,8	1,7	1,0	0,90	180	130
	K, MB E+F	1,7	1,6	1,2	1,3	140	81
Propranolol	D, MB F	0,074	0,070	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB E+F	0,070	0,060	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
Antibiotika							
Trimethoprim	D, MB F	0,45	0,46	0,32	< 0,05	69	55
	K, MB E+ F	0,46	0,26	0,18	0,13	< 50	< 50
Clarithromycin	D, MB F	0,29	0,29	0,10	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB E+F	0,48	0,41	0,16	0,16	< 50	< 50
Erythromycin	D, MB F	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB F	0,11	0,091	0,20	0,19	< 50	< 50
Roxithromycin	D, MB F	0,21	0,21	0,11	0,071	< 50	< 50
	K, MB E+F	0,24	0,21	0,10	0,11	< 50	< 50
Sulfamethoxazol	D, MB F	1,0	0,99	0,41	0,64	< 50	< 50
	K, MB E	1,3	0,91	0,64	1,2	170	140
Lipidsenker							
Bezafibrat	D, MB F	1,7	1,8	0,10	< 0,05	94	< 50
	K, MB D-F	1,6	1,5	0,22	0,18	180	< 50
Clofibrinsäure	D, MB F	0,085	0,092	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB E+F	0,094	0,10	0,071	0,086	< 50	< 50
Antiepileptika, Analgetika und Antirheumatika							
Carbamazepin	D, MB F	1,5	1,5	1,5	1,4	260	290
	K, MB E+F	1,4	1,2	1,2	1,2	280	180
Naproxen	D, MB F	0,89	0,86	0,080	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB E+F	1,3	1,2	1,1	0,53	< 50	< 50
Diclofenac	D, MB F	2,0	2,2	1,5	0,76	79	120
	K, MB F	2,4	1,4	1,3	1,2	110	210
Phenazon	D, MB F	0,072	0,087	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB E	0,087	0,12	0,16	0,14	< 50	< 50
Ibuprofen	D, MB D-F	3,4	3,4	< 0,05	< 0,05	< 50	< 50
	K, MB D+E	5,0	3,7	0,20	0,22	420	< 50

Stoffe	KW / Messblock	Zulauf	Ablauf VK /ZK	Ablauf NK	Ab- lauf	PS / ÜSS A-Stufe	ÜS / ÜSS B-Stufe
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg _{TS}]	[µg/kg _{TS}]
Zinnorganika							
TBT	K MB D+E	0,0024	0,0024	<0,001	<0,001	30	38
	D, MB D	0,074	0,041	0,0046	0,003	130	150
DBT	D, MB D	0,38	0,18	0,052	0,024	620	640
	K, MB D	0,52	0,14	0,044	0,027	1.200	1.800
MBT	D, MB D	0,48	0,43	0,19	0,16	880	850
	K, MB D	0,13	0,036	0,043	0,030	300	700
Summe Butylzinn- verbindungen	D, MB D	0,94	0,66	0,24	0,19	1.600	1.600
	K, MB D	0,65	0,17	0,087	0,057	1.500	2.600
DOT	D, MB E	0,020	0,019	<BG	<BG	20	20
	K, MB E	0,010	<BG	<BG	<BG	15	10
MOT	D, MB E	0,014	0,012	<BG	<BG	27	46
	K, MB E	0,010	<BG	<BG	<BG	31	17

11.3 Anhang 3: Mediane, 10 und 90 Perzentile aller Messwerte des Forschungsvorhabens im Ablauf der Kläranlagen Köln und Düsseldorf

Stoffe		Ablauf Filter	Ablauf Filter	Ablauf Filter
		10 Perzentil Wert	Median	90 Perzentil Wert
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Industriechemikalien				
Nonylphenol	Köln	0,17	0,39	0,81
	Düsseldorf	0,061	0,18	0,39
Octylphenol	Köln	0,020	0,029	0,047
	Düsseldorf	0,021	0,030	0,096
Bisphenol A	Köln	0,13	0,23	0,75
	Düsseldorf	0,16	1,3	2,0
Weichmacher				
DEHP	Köln	0,074	0,32	1,7
	Düsseldorf	0,092	0,28	1,2
DBP	Köln	0,028	0,064	0,23
	Düsseldorf	0,034	0,060	0,16
BBzP	Köln	<0,01	0,026	0,043
	Düsseldorf	<0,01	0,015	0,058
DOP	Köln	<0,01	0,033	0,10
	Düsseldorf	<0,01	0,024	0,043
Personal Care Products (PCP)				
HHCB (Gal-axolid)	Köln	0,45	0,68	0,86
	Düsseldorf	0,43	0,70	0,83
AHTN (Tonalid)	Köln	0,069	0,10	0,12
	Düsseldorf	0,072	0,12	0,14
Moschus-Xylol	Köln	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Düsseldorf	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Moschus-Keton	Köln	0,019	0,029	0,041
	Düsseldorf	0,021	0,030	0,040
Triclosan	Köln	0,11	0,14	0,19
	Düsseldorf	0,080	0,10	0,14
Organophosphate				
TnBP	Köln	0,028	0,053	0,078
	Düsseldorf	0,038	0,081	0,14
TiBP	Köln	0,12	0,22	0,41
	Düsseldorf	0,044	0,10	0,22
TBEP	Köln	0,10	0,16	0,57

Stoffe		Ablauf Filter	Ablauf Filter	Ablauf Filter
		10 Perzentil Wert	Median	90 Perzentil Wert
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Düsseldorf	0,034	0,11	0,25
TPP	Köln	0,014	0,020	0,039
	Düsseldorf	0,010	0,020	0,042
TCPP	Köln	1,8	3,4	13
	Düsseldorf	1,5	2,3	4,4
TCEP	Köln	0,39	0,55	0,67
	Düsseldorf	0,27	0,37	0,71
TDCP	Köln	0,082	0,18	0,28
	Düsseldorf	0,065	0,14	0,16
Röntgenkontrastmittel				
Iopamidol	Köln	2,0	4,5	7,7
	Düsseldorf	5,8	8,6	12
Iopromid	Köln	0,50	0,50	0,61
	Düsseldorf	0,50	0,50	5,6
Iomeprol	Köln	0,23	1,3	5,0
	Düsseldorf	0,17	0,47	0,92
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	Köln	2,2	6,1	9,8
	Düsseldorf	2,6	5,8	9,2
Estrogene				
17β-Estradiol	Köln	<0,001	<0,001	<0,001
	Düsseldorf	<0,001	<0,001	0,0013
Estron	Köln	<0,001	0,0017	0,0025
	Düsseldorf	<0,001	<0,001	0,0018
Pharmaka				
Beta Blocker				
Atenolol	Köln	0,39	0,57	0,91
	Düsseldorf	0,10	0,27	0,51
Bisoprolol	Köln	0,082	0,14	0,26
	Düsseldorf	0,050	0,061	0,097
Sotalol	Köln	1,1	1,6	2,0
	Düsseldorf	0,93	1,0	1,2
Metoprolol	Köln	1,1	1,3	1,6
	Düsseldorf	0,81	0,90	0,96
Propranolol	Köln	0,050	0,050	0,053
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Antibiotika				
Trimethoprim	Köln	0,051	0,13	0,18

Stoffe		Ablauf Filter	Ablauf Filter	Ablauf Filter
		10 Perzentil Wert	Median	90 Perzentil Wert
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	0,068
Clarithromycin	Köln	0,082	0,16	0,21
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Erythromycin	Köln	0,15	0,19	0,22
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Roxithromycin	Köln	0,064	0,11	0,15
	Düsseldorf	0,050	0,071	0,082
Sulfamethoxazol	Köln	0,96	1,2	1,4
	Düsseldorf	0,59	0,64	0,74
Antiepileptika, Analgetika, Antrheumatika				
Carbamazepin	Köln	1,1	1,2	1,4
	Düsseldorf	1,3	1,4	1,6
Bezafibrat	Köln	0,13	0,18	0,53
	Düsseldorf	0,050	0,15	0,29
Clofibrinsäure	Köln	0,050	0,086	0,14
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Naproxen	Köln	0,27	0,53	0,65
	Düsseldorf	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Diclofenac	Köln	1,2	2,2	3,2
	Düsseldorf	0,67	0,76	0,86
Ibuprofen	Köln	0,050	0,10	0,27
	Düsseldorf	0,050	0,050	0,058
Zinnorganika				
Monobutylzinn	Köln	0,016	0,020	0,032
	Düsseldorf	0,017	0,066	0,16
Dibutylzinn	Köln	0,019	0,025	0,027
	Düsseldorf	0,014	0,020	0,030
Tributylzinn	Köln	<0,001	<0,001	<0,001
	Düsseldorf	0,001	0,015	0,0026
Summe der Butylzinnverbind.	Köln	0,040	0,043	0,059
	Düsseldorf	0,036	0,092	0,19
Monooctylzinn	Köln	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Düsseldorf	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Dioctylzinn	Köln	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Düsseldorf	< 0,001	< 0,001	< 0,001

11.4 Anhang 4: Messergebnisse zu den Voruntersuchungen zur Anwendung von Adsorptiv-Verfahren

Im Folgenden sind zum besseren Nachvollzug sämtliche relevanten Messergebnisse, welche die Grundlage aller Diagramme und weiterführenden Überlegungen darstellen, tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 11-1 stellt sämtliche Messdaten dar, mit denen das Adsorptionsverhalten des organischen Hintergrunds charakterisiert wurde.

Tabelle 11-1: Messdaten zur Charakterisierung des organischen Hintergrunds

Hintergrund (A)	$m_{A/L}$ [mg/l]	0	2	13	52	102	152	203	252	303	357
	c_{DOC} [mg/l]	8,8	8,1	7,0	4,2	2,8	2,2	1,9	1,5	1,3	1,1
Hintergrund (B)	$m_{A/L}$ [mg/l]	0	4	12	55	104	151	205	263	305	357
	c_{DOC} [mg/l]	5,2	3,9	3,3	1,7	1,2	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
Spuren (A)	$m_{A/L}$ [mg/l]	0,0	1,8	3,0	5,1	6,7	8,1	10,2			
	c_{DOC} [mg/l]	8,8	8,2	8,0	7,8	7,7	7,6	7,4			
Spuren (B)	$m_{A/L}$ [mg/l]	0,0	1,6	3,1	5,0	8,2	10,1				
	c_{DOC} [mg/l]	5,0	4,4	4,2	4,2	3,8	4,2				

In Tabelle 11-2 und Tabelle 11-3 sind die Messergebnisse der Spurenstoffmessungen der Messblöcke A und B aufgelistet. In sämtlichen Ausführungen werden offensichtliche Messausreißer in den Konzentrationsverläufen nicht berücksichtigt und in den nachfolgenden Tabellen mit ‚[-]‘ gekennzeichnet. Wird ein Stoff unterhalb seiner Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wird eben diese als gemessene Konzentration angenommen. Die betroffenen Messwerte sind in den Tabellen grau hinterlegt.

Tabelle 11-2: Daten der Spurenstoffmessungen aus Messblock A

m_A/L [mg/l]	0	1,76	3,02	5,10	6,66	8,12	10,22
Nonylphenol	0,51	0,31	0,12	0,05	[-]	0,04	[-]
DEHP	0,83	1,25	0,91	0,99	0,91	1	0,91
TCCP	1,77	0,59	0,39	0,28	[-]	0,17	0,13
TCEP	0,51	0,31	0,21	[-]	[-]	0,16	0,12
Triclosan	0,36	0,14	0,04	0,03	0,02	0,02	[-]
HHCB	1,35	0,30	0,19	0,09	[-]	0,05	0,04
AHTN	0,16	0,03	0,02	0,01			
Trimethoprim	0,29	0,2	0,17	[-]	0,072	[-]	0,05
Bisoprolol	0,31	0,17	0,12	[-]	0,05		
Clarithromycin	0,22	0,11	0,05				
Roxithromycin	0,12	0,05					
Metoprolol	1,6	0,94	0,71	[-]	0,25	[-]	0,081
Sotalol	1,6	1,4	1,3	[-]	0,86	[-]	0,57
Phenazon	0,52	0,46	0,46	[-]	0,33	[-]	0,24
Naproxen	0,59	0,54	0,5	[-]	0,37	[-]	0,29
Estron [ng/l]	13	3,8	2,2	[-]	0,1		
Clofibrinsäure	0,11	0,12	0,11	[-]	0,11	[-]	0,11
Ibuprofen	0,28	0,28	0,24	[-]	0,26	[-]	0,22
Iopromid	0,86	0,93	0,66	[-]	0,73	[-]	0,5
Amidotrizoes.	6,9	6,5	6,5	[-]	6,5	[-]	6,4
Iomeprol	3,1	2,9	2,8	[-]	2,6	[-]	2,4

Tabelle 11-3: Daten der Spurenstoffmessungen aus Messblock B

m_A/L [mg/l]	0	1,76	3,02	5,10	6,66	8,12	10,22
Bisphenol A	2,18	1,70	1,09	0,78	0,45	0,30	[-]
HHCB	1,38	1,04	0,47	[-]	0,20	0,19	0,09
Triclosan	0,41	0,07	0,03	0,03	0,02	[-]	0,02
TDCP	0,45	0,27	0,12	0,09	0,04	0,02	0,01
Octylphenol	0,08	0,06	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02
TBP	0,13	[-]	0,10	0,09	0,06	0,06	0,04
Bezafibrat	0,29	0,27	0,24	[-]	0,15	[-]	0,09
Diclofenac	0,35	0,34	0,30	[-]	0,19	[-]	0,13
Atenolol	0,39	0,31	0,24	[-]	0,12	[-]	0,05
Carbamazepin	0,41	0,30	0,25	[-]	0,13	[-]	0,05

In Tabelle 11-4 sind die Messwerte des Messblocks dargestellt, in dem das Adsorptionsverhalten der schlecht adsorbierenden Stoffe näher untersucht wurde.

Tabelle 11-4: Abbau von RKM mit Aktivkohlekonzentrationen bis $m_A/L = 100 \text{ mg/l}$

m_A/L [mg/l]	0	5,08	9,9	70,06	100,36
Iopamidol	9,8	9,1	8,6	0,35	0,1
Amidotrizoes.	8,5	9,1	8,9	5	1,5
Iomeprol	8,2	7,8	7,4	0,35	0,1
Iopromid	3,8	3,7	3,1	0,1	