

Spurenstoffemissionen aus urbanen Gebieten – Abschätzung der emittierten Frachten aus unterschiedlichen Eintragspfaden in die Gewässer für ausgewählte Stoffe

M. Clara^{1,*}, C. Scheffknecht², F. Kretschmer³, L. Kolla³, S. Weiß¹, B. Köhler-Vallant¹, T. Hofer⁴, G. Gruber⁴, G. Giselbrecht⁵, T. Ertl³ und G. Windhofer¹

¹Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien

²Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg, Montfortstrasse 4, 6901 Bregenz

³Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz (SIG), Muthgasse 18, 1190 Wien

⁴Technische Universität Graz, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau, Stremayrgasse 10/I, 8010 Graz

⁵Abwasserverband Region Hofsteig, Mockenstraße 42, 6971 Hard

*Email des korrespondierenden Autors: manfred.clara@umweltbundesamt.at

Kurzfassung Im Rahmen des Projektes SCHATUM (Schadstoffemissionen urbaner Siedlungsgebiete aus Kläranlagen, Regen- und Mischwasserentlastungen) wurden unterschiedliche Eintragspfade in Gewässer auf organische und anorganische Spurenstoffe untersucht. Das Ziel ist eine frachtbasierte Bewertung der Emissionen aus einem Siedlungsgebiet und die Identifikation von Haupteintragungspfad. Die Ergebnisse zeigen kein eindeutiges Bild und kein Eintragungspfad ist bei allen Stoffen dominant. Bei Diisobutylphthalat (DiBP), Nonylphenoxyessigsäure (NP₁EC), Diuron, Chrom, Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Nickel, Perfluoroktansäure (PFOA), Nonylphenolen (NP) und Octylphenolen (OP) werden über 60 % der Gesamtemission über den Kläranlagenablauf in die Gewässer eingetragen. Bei Kupfer, Cadmium, Bisphenol-A und Blei erfolgt der Haupteintrag in Oberflächengewässer im Einzugsgebiet des untersuchten Siedlungsgebietes über Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen. Nonylphenoxyethoxylate (NP₁EO, NP₂EO) Diisononylphthalat und Di-n-octylphthalat (DOP) waren im untersuchten Einzugsgebiet nur in den Mischwasserproben im Ablauf des Mischwasserüberlaufbeckens nachweisbar. Für diese Stoffe ist das Ergebnis auch mit den größten Unsicherheiten verknüpft. Aus den Ergebnissen ist jedoch abzuleiten, dass die Behandlung von Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen jedenfalls eine sinnvolle Maßnahme darstellt. Derzeit werden diese Abwässer zumeist unbehandelt eingeleitet. Auch eine Mischwasserbewirtschaftungs- bzw. -behandlung kann bei einigen Stoffen zu einer Verringerung der Gewässerbelastung beitragen.

Schlagwörter: Spurenstoffe, urbane Gebiete, Punktquellen, diffuse Stoffeinträge, frachtbasierter Vergleich

1 EINLEITUNG

Eine Vielzahl synthetischer Stoffe wird für die Produktion und in Konsumgütern eingesetzt. Viele dieser Stoffe gelangen nach ihrer Verwendung oder durch Freisetzung aus Produkten in die Umwelt und sind auch in Gewässern nachweisbar. Bei den Konzentrationen einiger dieser Stoffe im Gewässer ist ein potentiell Risiko für oder durch die aquatische Umwelt nicht auszuschließen. Zahlreiche der so genannten ubiquitären, persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Stoffe (uPBTs) sind bereits umfangreichen chemikalienrechtlichen Verboten und Beschränkungen unterworfen. Im Zuge der Maßnahmensetzungen im Rahmen der wasserwirtschaftlichen Planung werden oft end-of-pipe Lösungen vorgesehen, obwohl die Stoffflüsse derzeit noch nicht bekannt sind. So können vor allem für diese uPBTs neben gereinigtem Abwasser auch andere Eintragungspfade in die Gewässer von Relevanz sein. Hierbei sind im urbanen Bereich vor allem Mischwasserentlastungen (MW) und Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen zu nennen, im ländlichen Bereich unter anderem Einleitungen von Abwässern von Verkehrsflächen sowie sonstige diffuse Stoffeinträge aus der Landnutzung. Aber auch über Niederschlag/Deposition kann ein Stoffeintrag erfolgen (Welker, 2004; Clara et al., 2012). Die wesentlichen Eintragungspfade sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

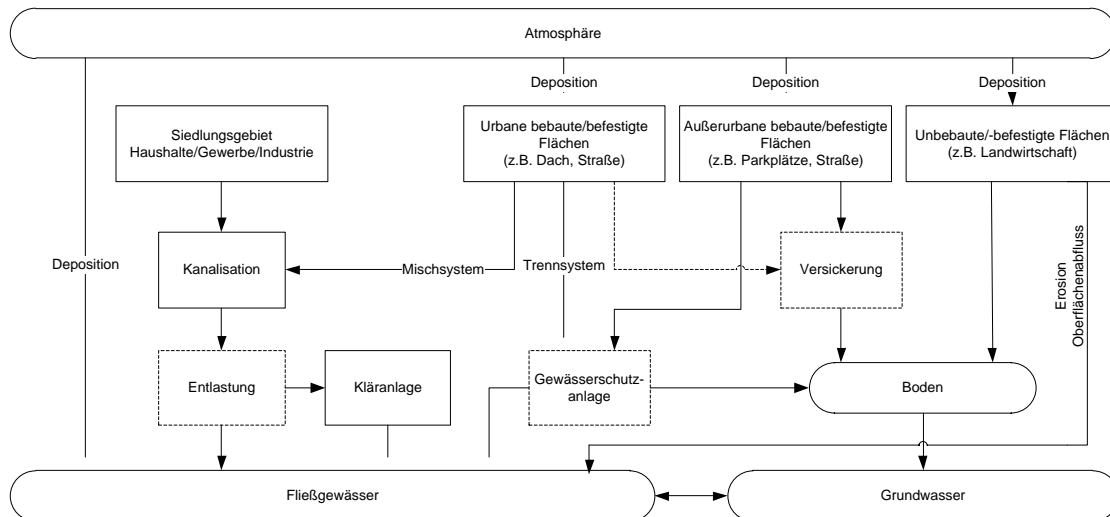


Abbildung 1: schematische Darstellung verschiedener Eintragspfade in ein Gewässer

Im Rahmen des Projektes SHTURM (Schadstoffemissionen urbaner Siedlungsgebiete aus Kläranlagen, Regen- und Mischwasserentlastungen) wurden unterschiedliche Eintragspfade beprobt. Der Frachtvergleich wird für die drei Teilströme gereinigtes Abwasser, entlastetes Mischwasser und in Oberflächengewässer eingeleitetes Regenwasser aus Trennkanalisation durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen ist die frachtbasierte Gegenüberstellung und Bewertung verschiedener Eintragspfade für ausgewählte Spurenstoffe in einem österreichischen Siedlungsgebiet.

2 METHODIK

2.1 Probenahme

Im Einzugsgebiet einer kommunalen Kläranlage wurden sowohl Niederschlagswasser als auch Mischwassereinleitungen und Regenwassereinleitungen aus einer Trennkanalisation beprobt, wobei die Probenahmen nach unterschiedlich langen Trockenperioden und bei unterschiedlichen Niederschlagsintensitäten erfolgten. Zudem wurde der Ablauf der kommunalen Kläranlage bei Trockenwetter untersucht.

Der Auslauf (behandeltes MW) und das erste von drei Becken (unbehandeltes MW) eines Mischwasserüberlaufbeckens im Nebenschluss wurden volumenproportional beprobt. Die Probenahme wurde mit einem automatischen, aktiv gekühlten und stationären Probenahmesystem durchgeführt. Die Ansteuerung erfolgte digital über die im gemeinsamen Entlastungskanal installierte Mengemessung mit Echolot und Fließgeschwindigkeitsmessung (Ultraschall-Doppler Maus). Der Beginn der Einleitung in das Gewässer wurde über ein GSM-Modem durch das Versenden einer Mitteilung signalisiert, um bei Ereignissen mit hohem Abfluss die Probenahmebehälter rechtzeitig vor dem Überlaufen ersetzen zu können. So konnte die hohe hydraulische Dynamik an dieser Messstelle bei der volumenproportionalen Probenahme berücksichtigt und die Entlastungsereignisse vollständig beprobt werden. Bei der Regenwassereinleitung wurde das Mengensignal für die Probenahme aus den Laufzeiten der vier Pumpen und der jeweiligen Pumpenkennlinie unter Berücksichtigung der hydraulischen Verluste gewonnen. Für die Trockenwetterproben der Kläranlage wurden die dort installierten volumenproportionalen Probenahmesysteme genutzt.

2.2 Chemische Analytik

Bei jedem Eintragspfad wurden drei Proben untersucht. Für die Auswertungen wurden Nachweise kleiner Bestimmungsgrenze mit dem Mittelwert aus Bestimmungs- und Nachweisgrenze berücksichtigt und nicht nachweisbar wurde gleich null gesetzt.

Schwermetalle: Die Teilproben für die Bestimmung von Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink werden mit 1 mL konzentrierter Salpetersäure (subboiled) je 100 mL Probe stabilisiert. Die Bestimmung erfolgt mit ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Massenspektrometrie) gemäß ÖNORM EN ISO 17294-2 (modifiziert).

Für die Bestimmung von Quecksilber erfolgt ein kombinierter Konservierungs- und Aufschluss-Schritt gemäß ÖNORM EN 17852 (12 mL verdünnte HCl-Lsg. und 1,5 mL KBr/KBrO₄-Reagenz werden zu 80 ml Probe zugesetzt). Die Bestimmung von Quecksilber erfolgt nach Reduktion mit Zinnchlorid in Salzsäure mittels Atomfluoreszenzspektrometrie gemäß ÖNORM EN 17852.

Industriechemikalien (Nonylphenole, Octylphenole, Bisphenol-A, Nonylphenoethoxylate und Nonylphenoxyessigsäure): Nach Zugabe von deuterierten Surrogatstandards werden die Wasserproben angesäuert (pH < 3) und über eine Festphasenkartusche extrahiert. Die Elution erfolgt mit einem Methanol/Methyl-tert-butylether-Gemisch. Die Alkylphenole wurden über Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS) bestimmt.

Phthalate: Nach Zugabe eines deuterierten Surrogatstandards erfolgt eine flüssig-flüssig Extraktion mit n-Hexan mit anschließender Säulenreinigung mittels Aluminiumoxid. Die Bestimmung wird gaschromatographisch mit EI GC-MS durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgt nach der externen Standardmethode unter Zugabe eines Injektionsstandards und Wiederfindungskorrektur über den zugesetzten deuterierten Surrogatstandard.

Perfluorierte Substanzen (Perfluoroktansulfonsäure und Perfluoroktansäure): Nach Zugabe eines isotoopenmarkierten Surrogatgemisches wird die Probe auf pH 4 eingestellt. Die Proben werden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Die Extrakte werden eingengt und nach einem Lösungsmittelaustausch auf Methanol mittels LC-MS/MS analysiert.

2.3 Abflussberechnung

Die Ergebnisse der Abflussberechnung für das untersuchte Siedlungsgebiet zeigt Abbildung 2.

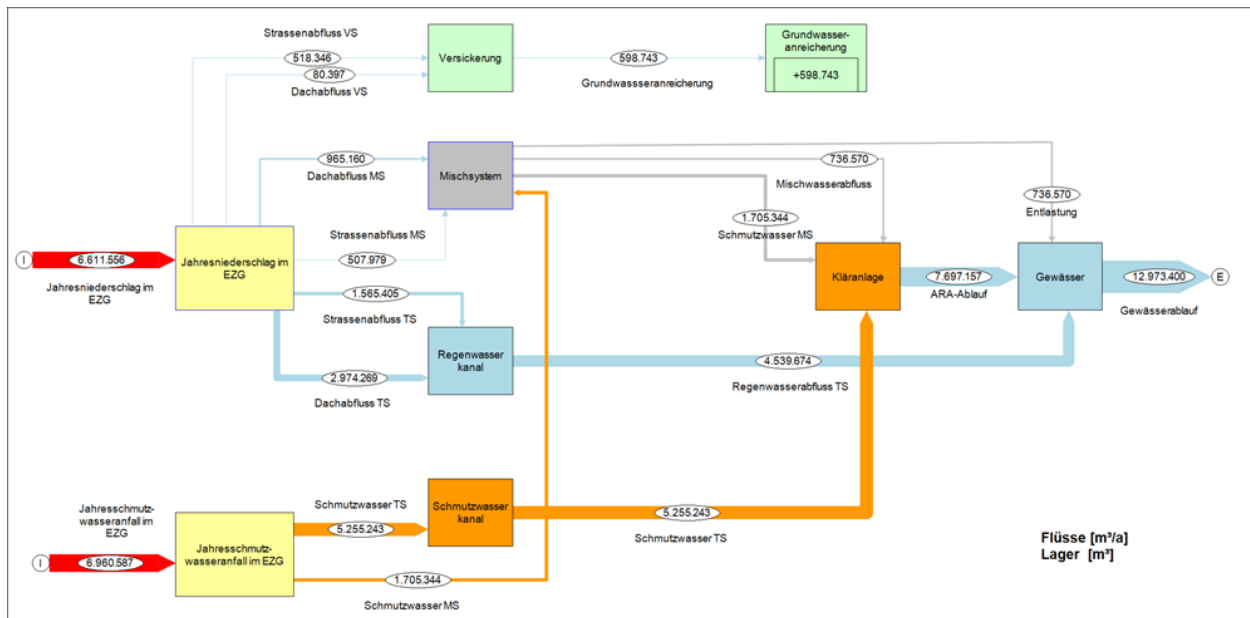


Abbildung 2: Ergebnisse der Abflussberechnung für das untersuchte Siedlungsgebiet

Um den Abfluss aus einem Siedlungsgebiet, der aus Regen- und Mischwassersystemen in ein Gewässer abgeleitet wird, berechnen bzw. abschätzen zu können, sind zwei grundlegende Informationen wesentlich: i) die Größe der abflussrelevanten bzw. -wirksamen Flächen zur Bestimmung des Gesamtabflusses und ii) die möglichen Eintragspfade sowie deren mengenmäßiger Anteil am Gesamtabfluss. Daher erfolgte in einem ersten Schritt eine Abschätzung der abflußrelevanten Flächen

und im zweiten Schritt die Abschätzung des gewässerrelevanten Abflusses. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der Abflussberechnung enthält Kretschmer et al. (2013).

3 ERGEBNISSE

3.1 Spurenstoffe in unterschiedlichen Eintragspfaden

In Abbildung 3 sind die gemessenen Konzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in unterschiedlichen Eintragspfaden dargestellt. Bei einigen Stoffen wie z.B. Kupfer oder Zink sind die gemessenen Konzentrationen im gereinigten Abwasser deutlich niedriger als im Straßenabwasser, im Mischwasser oder im Regenwasser aus Trennkanalisationen. Demgegenüber sind die Konzentrationen der perfluorierten Tenside (PFOS, PFOA) im gereinigten Abwasser deutlich höher als in anderen Abwasserteilströmen.

In Abbildung 4 sind die relativen Frachtanteile der drei Eintragspfade „gereinigtes Abwasser/Kläranlagenablauf“, „entlastetes Mischwasser“ und „eingeleitetes Regenwasser aus Trennkanalisation“ an der Summe dieser drei Eintragspfade für ausgewählte Spurenstoffe dargestellt.

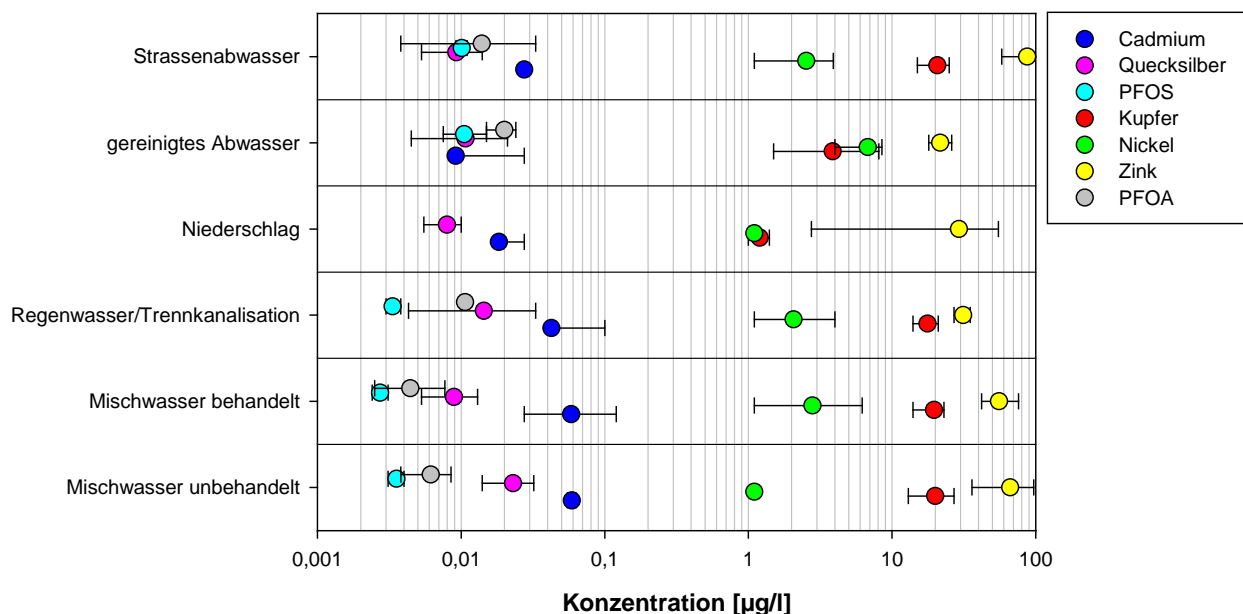


Abbildung 3: Konzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in unterschiedlichen Eintragspfaden

Die Ergebnisse zeigen kein eindeutiges Bild und es ist kein Eintragspfad bei allen Stoffen dominant. Vielmehr ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Stoffen. Bei Diisobutylphthalat (DiBP), NP1EC, Diuron, Chrom, PFOS, Nickel, PFOA, NP und OP werden über 60 % der Gesamtemission über den Kläranlagenablauf in die Gewässer eingetragen. Bei Kupfer, Cadmium, Bisphenol-A und Blei erfolgt der Haupteintrag in Oberflächengewässer im Einzugsgebiet des untersuchten Siedlungsgebietes über Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen. Die Stoffe NP1EO, NP2EO, Diisononylphthalat und Di-n-octylphthalat (DOP) waren im untersuchten Einzugsgebiet nur in den Mischwasserproben im Ablauf des Mischwasserüberlaufbeckens nachweisbar. Daher ist für diese Stoffe der Eintrag über Mischwasserentlastungen als der wesentliche Eintragspfad ausgewiesen.

Dazu ist jedoch anzumerken, dass bei diesen Stoffen auch die Unsicherheit am größten ist. Nicht nachweisbar schließt die Präsenz eines Stoffes nicht aus, sondern bedeutet nur, dass die Konzentration unterhalb der analytischen Nachweisgrenze der jeweils angewandten analytischen Methode liegt. Zur Bewertung der Unsicherheit aufgrund der Berechnungskonvention zur Berücksichtigung von Nachweisen kleiner Bestimmungs- oder Nachweisgrenze wurde die Frachtabeschätzung wiederholt und nicht nachweisbare Stoffe wurden mit 75 % der Nachweisgrenze bei der Berechnung berücksichtigt. Während

die Bewertung der Stoffe, die dem gereinigten Abwasser oder Regenwassereinleitungen aus Trennkanalisationen zugeordnet wurden, nicht verändert wird, wird für die Stoffe, die den Mischwasserentlastungen zugerechnet wurden ein erheblich anderes Ergebnis erzielt.

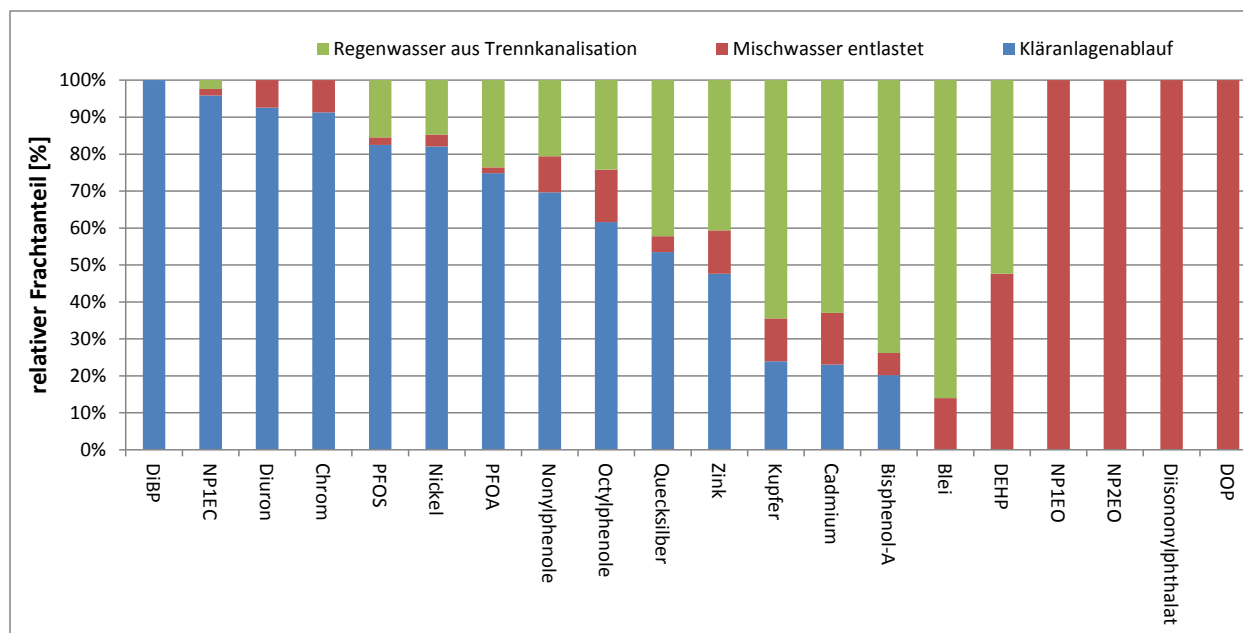


Abbildung 4: relativer Frachtanteil unterschiedlicher Eintragspfade an der Summe der über die drei Eintragspfade emittierten Gesamtfracht

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Zuge der Bewertungen war es nicht möglich, für alle Stoffe einen Haupteintragspfad aus Siedlungsgebieten in Gewässer zu identifizieren. Es war aber sehr wohl möglich, einzelnen Stoffen Haupteintragspfade zuzuordnen und somit im Falle der Notwendigkeit von Maßnahmenplanungen auch gezielt Teilströme zu behandeln. Generell ist zu bemerken, dass eine Behandlung von Oberflächenabflüssen, die über die Regenwasserkanäle von Trennsystemen derzeit zumeist unbehandelt in Gewässer eingeleitet werden, als sinnvoll zu bewerten ist. Auch eine Mischwasserbehandlung bzw. Mischwasserzischenspeicherung und zeitverzögerte Ableitung über eine Abwasserreinigungsanlage erscheint sinnvoll.

5 REFERENZEN

- Clara, M., Windhofer, G., Zessner, M. (2012): Betrachtung von Spurenstoffen auf Einzugsgebietsebene. In H. Kroiss (Hrsg.) Standortbestimmung in der Wassergütwirtschaft. Wiener Mitteilungen Bd. 226, 345-368.
- Fuchs S., Scherer, U., Wander, R., Behrendt, H., Venohr, M., Opitz, D., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Götz, T. (2010): Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS – Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Texte 45/2010. Umweltbundesamt Dessau-Roßau. September 2010.
- Kretschmer, F., Kolla, L., Gruber, G., Hofer, T., Clara, M., Windhofer, G., Scheffknecht, C., Ertl, T. (2013): Quantifizierung der Schadstoffeintragspfade aus urbanen Siedlungsgebieten in österreichische Gewässer. Wiener Mitteilungen Band 229, H1-22.
- Welker, A. (2004): Schadstoffströme im urbanen Wasserkreislauf Aufkommen und Verteilung, insbesondere in den Abwasserentsorgungssystemen. Habilitationsschrift, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität Kaiserslautern.

Fördergeber: Das Projekt wird durch das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Umweltförderung) finanziert.