

Der Einfluss der Siedlungscharakteristik auf die Emissionen von Spurenstoffen aus kommunalen Kläranlagen

Henning Knerr¹⁾, Oliver Gretzschel¹⁾, Theo G. Schmitt¹⁾, Gerd Kolisch²⁾,
Thomas Jung³⁾ und Frank Angerbauer⁴⁾

¹⁾ tectraa - Zentrum für innovative AbWassertechnologien an der Technischen Universität Kaiserslautern, henning.knerr@bauing.uni-kl.de

²⁾ WiW-Wupperverbandgesellschaft für integrale Wasserwirtschaft mbH

³⁾ Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland-Pfalz, Deutschland

⁴⁾ Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Deutschland

Kurzfassung

Im Rahmen des Projektes Mikro_N (Relevanz, Möglichkeiten und Kosten einer Elimination von Mikroschadstoffen auf kommunalen Kläranlagen in Rheinland-Pfalz) erfolgt am Beispiel des Referenzgewässers Nahe die frachtbasierte Bewertung der Gesamtemissionen für ausgewählte Spurenstoffe. Grundlage für die Bilanzierung stellen Messkampagnen zu einzelnen Stoffen im Ablauf von fünf ausgewählten Kläranlagen sowie an Gewässerpunkten im Bilanzraum dar. Der Beitrag liefert einen Überblick über die Ergebnisse der Messkampagnen an den Kläranlagen. Diese werden bezüglich des Einflusses der Siedlungscharakteristik auf die Spurenstoffemissionen und deren Dynamik, analysiert und diskutiert.

Einleitung

Spurenstoffe werden seit längerem ubiquitär in der aquatischen Umwelt nachgewiesen. Neben Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien sind pharmazeutische Wirkstoffe der Human- und Veterinärmedizin in den Fokus der Diskussion gerückt. Eine erst in letzter Zeit diskutierte Stoffgruppe sind Biozide, die als Schutzmittel in verschiedenen Baumaterialien (Fassadenfarben, Dachmaterialien etc.) und im Sanitärbereich (Anti-Schimmelmittel) Anwendung finden, sowie im privaten und öffentlichen Bereich (Gehwege, Plätze etc.) zum Teil gesetzeswidrig eingesetzte Herbizide. Die resultierenden Abflüsse sind entsprechend belastet und gelangen bei Einleitung in die Abwasserentsorgungssysteme über Trenngebietsauslässe, Mischwasserentlastungen und über Kläranlagen in die aufnehmenden Oberflächengewässer. Da eine Vielzahl der abgeleiteten Spurenstoffe in konventionellen mechanisch-biologischen Kläranlagen nicht zurückgehalten werden können, wird gegenwärtig intensiv deren Elimination mittels weitergehender Reinigungsverfahren (Ozonung, Adsorption an Aktivkohle etc.) bis in den technischen Maßstab untersucht. Die emissionsmindernde Wirkung derartiger Verfahren kann anhand einer Zulauf-/ Ablauf-Bilanzierung ermittelt werden. Die Notwendigkeit für die verfahrenstechnische Ergänzung kommunaler Kläranlagen hängt aber auch maßgeblich von der Grundbelastung der Gewässer ab. Erst aus der Überlagerung der punktuellen Emissionen aus den Siedlungsgebieten mit diffusen Einträgen aus der Landwirtschaft und den im Gewässer ablaufenden Abbau- und Transportmechanismen ergibt sich die Gesamtbelastung im Gewässer (Abegglen et al. 2009, Launay et al. 2012, Welker 2103, Welker 2005)

Im Rahmen des vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland-Pfalz, Deutschland finanzierten Forschungsprojektes „Mikro_N“ werden für das Referenzgewässer Nahe (Rheinland-Pfalz) die Gesamtemissionen an ausgewählten Spurenstoffen anhand einer Frachtbilanz überprüft. Hierzu wird das Einzugsgebiet der Nahe mit einem georeferenzierten Modell abgebildet, sodass die räumliche Konzentrationsverteilung in allen Gewässerabschnitten dargestellt werden kann. Die Analyse verschiedener Szenarien, in welchen z. B. der Ausbau von Kläranlagen mit einem weitergehenden Reinigungsverfahren zur Spurenstoffelimination bilanziert wird, stellt die Basis zur Ableitung von Handlungsempfehlungen dar. Diese beinhalten

Konzepte, die Maßnahmen zur Reduktion von Spurenstoffemissionen sowie Kosten und Nutzen dieser Maßnahmen zusammenfassen.

Grundlage für die Bilanzierung stellen Messkampagnen zu einzelnen Stoffen im Ablauf von fünf ausgewählten Kläranlagen (Enkenbach-Alsenborn (17.481 EW), Kaiserslautern (174.273 EW), Landstuhl (28.616 EW), Lauterecken (19.728 EW) und Simmern (21.597 EW)) sowie an Gewässerpunkten im Bilanzraum dar. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der Messkampagnen an den Kläranlagen diskutiert und im Zusammenhang mit der Siedlungscharakteristik analysiert.

Material und Methoden

Messprogramm

An den Kläranlagen wurden über einen Zeitraum von 12-24 Monaten 14 d-Mischproben genommen. Die 14 d-Mischproben wurden täglich aus 24 h-Mischproben gewonnen und, bis zur Analyse durch die Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer, tiefgekühlt in einer Gasflasche gelagert. Analysiert wurden 78 Einzelsubstanzen, darunter 8 Pharmaka, 1 Röntgenkontrastmittel, 68 Pflanzenschutzmittel und Biozide sowie das Tensid Perfluorooctansulfonat (PFOS). Verteilt sind die Pharmaka auf die Arzneimittelgruppen Analgetika (2), Antibiotikum (1), Antiepileptika (1), Betablocker (2), Lipidsenker (1) und Insektenabwehrmittel (1). Unter den Pflanzenschutzmitteln finden sich die Substanzen Mecoprop, Diuron, Terbutryn, Isoproturon und Carbendazim, die auch als bauchemische Zusatzstoffe in Fassadenanstrichen und -putzen zum Einsatz kommen, sowie Glyphosat, welches im urbanen Bereich als Herbizid eingesetzt wird. Die Wirkstoffe der Pflanzenschutzmittel sind insgesamt auf die Wirkstoffgruppen Herbizide (37), Fungizide (26), Pestizide (1) und Insektizide (4) verteilt.

Auswertemethodik

In die statistische Auswertung der Konzentrationen wurde nur der analytisch nachweisbare Teil der stofflichen Belastung im Ablauf der Kläranlagen, abhängig vom Analyseverfahren und dessen Bestimmungsgrenze erfasst.

Die Spurenstoffemissionen und deren Dynamik wurden mittels Tagesfrachten, basierend auf der behandelten Abwassermenge und den gemessenen Konzentrationen quantifiziert. Hierzu wurden die vorliegenden Analysen nach folgenden Kriterien ausgewertet: Für Parameter, für die mehr als 50 % der Messwerte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG) bzw. Nachweisgrenze (NG) lagen, wurde keine Mittelwertbildung durchgeführt. Diese Parameter wurden bei der Frachtabschätzung nicht berücksichtigt. Für Parameter, für die weniger als 50 % der Messwerte unter der jeweiligen BG bzw. NG lagen, wurde eine Mittelwertbildung durchgeführt. Dabei wurden die Messwerte mit $< BG$ bzw. $< NG$ mit 50 % BG bzw. 50 % NG in die Berechnung miteinbezogen. Anhand der errechneten Tagesfrachten wurden einwohnerspezifische Frachten ermittelt. Für die Berechnung der einwohnerspezifischen Frachten wurde die tatsächlich an die jeweilige Kläranlage angeschlossene Einwohnerzahl verwendet.

Ergebnisse

Im vorliegenden Beitrag werden 14 Stoffe für eine detaillierte Betrachtung ausgewählt (Tabelle 1), die im Rahmen des Forschungsprojektes „Mikro_N“ als gebietsspezifische Referenzsubstanzen identifiziert wurden.

Befunde

In allen Proben konnten die untersuchten Pharmaka und das Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure) nahezu durchgängig nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen werden für Amidotrizoesäure bestimmt, die im Ablauf der KA Landstuhl im Mittel $14,9 \mu\text{g/L}$, im Ablauf der KA Kaiserslautern $6,14 \mu\text{g/L}$ und im Ablauf der KA Simmern $4,97 \mu\text{g/L}$ betragen. Diclofenac (Analgetika) und Metoprolol (Betablocker) überschreiten in allen Kläranlagenabläufen mittlere Konzentrationen von $1,0 \mu\text{g/L}$. Carbamazepin (Antiepileptikum) weist mittlere Konzentrationen zwischen $0,62 \mu\text{g/L}$ (KA Simmern) und $0,82 \mu\text{g/L}$ (KA Lauterecken) auf. Dagegen ergeben sich für Sulfamethoxazol (Antibiotikum) und Bezafibrate (Lipidsenker) durchweg Konzentration $< 0,5 \mu\text{g/L}$.

Für die im urbanen Bereich angewendeten Biozide Carbendazim, Terbutryn (Anti-Schimmelmittel Bad, Fassaden) und Diuron (Fassaden), für das Herbizidprodukt Glyphosat (Rasen, Schienenverkehr, Verkehrswege) und für Mecoprop, welches im urbanen Bereich sowohl als Bauchemikalie (Flachdächer, Fundamentabdichtung), als auch als Herbizid (Gärten, Rasen, Verkehrswege) eingesetzt wird, wurden für mehr als 50 % der Proben Konzentrationen oberhalb der BG ermittelt. Lediglich für Isoproturon (Fassaden) liegen bei den Kläranlagen Kaiserslautern und Landstuhl weniger als 50 % der Einzelbefunde unterhalb der BG. Auffällig ist Glyphosat für das an

allen Standorten alle Einzelbefunde oberhalb der BG liegen und das Maximum 8,98 µg/L beträgt (KA Landstuhl). Im Vergleich dazu wird Mecoprop nicht durchgängig nachgewiesen, weist jedoch ein deutlich höheres Maximum von 12,5 µg/L (KA Lauterecken) auf.

Tabelle 1: Statistische Zusammenfassung der gemessenen Konzentrationen

			Arzneimittelwirkstoffe inkl. Röntgenkontrastmittel						Pflanzenschutzmittel							
Kläranlage	Parameter	Einheit	Amidotrizoesäure	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Bezafirat	Carbendazin	Diuron	DEET	Isoproturon	Mecoprop	Terbutryn	Glyphosat	PFOS
	BG	[µg/L]	0,05						0,02						0,02	0,02
	NG	[µg/L]	0,02						0,005						0,02	0,02
KA Enkenb.	Anz	[n]	28						n.b.							n.b.
	Anz > BG	[n]	28	28	28	28	28	28								
	Min	[µg/L]	0,41	0,38	0,66	1,43	0,13	0,31								
	Max	[µg/L]	4,94	1,07	3,06	4,65	0,80	2,89								
	Mittel	[µg/L]	1,86	0,70	1,92	2,80	0,32	1,16								
KA Kaisersl.	Anz	[n]	26						26							26
	Anz > BG	[n]	26	26	26	26	26	26	22	26	26	8	26	21	26	5
	Min	[µg/L]	3,16	0,42	0,48	0,58	0,08	0,22	0,02	0,03	0,08	0,02	0,03	0,02	0,07	0,02
	Max	[µg/L]	11,4	1,20	1,38	2,14	0,30	0,87	0,05	0,17	0,83	0,04	0,07	0,08	0,83	0,04
	Mittel	[µg/L]	6,14	0,71	0,89	1,43	0,15	0,51	0,03	0,07	0,23	0,03	0,04	0,04	0,18	0,03
KA Landstuhl	Anz	[n]	27						27							27
	Anz > BG	[n]	27	27	27	27	27	19	20	21	27	12	17	27	27	27
	Min	[µg/L]	6,07	0,34	0,62	0,34	0,13	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	1,47	1,38	0,03
	Max	[µg/L]	25,4	1,33	1,90	1,48	0,65	0,15	0,05	0,16	0,49	0,10	0,17	9,13	8,98	1,11
	Mittel	[µg/L]	14,9	0,75	1,20	0,75	0,30	0,08	0,03	0,05	0,14	0,04	0,05	4,68	4,52	0,14
KA Lauter- ecken	Anz	[n]	43						43							43
	Anz > BG	[n]	43	43	43	43	42	43	41	34	41	24	32	23	43	10
	Min	[µg/L]	0,12	0,35	0,25	0,55	0,07	0,17	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,08	0,02
	Max	[µg/L]	2,38	1,85	3,15	4,75	1,86	0,98	0,91	0,16	1,30	1,02	12,5	0,13	6,19	0,05
	Mittel	[µg/L]	1,04	0,82	1,38	2,00	0,52	0,49	0,06	0,07	0,21	0,09	0,53	0,05	1,20	0,03
KA Simmern	Anz	[n]	41						41							41
	Anz > BG	[n]	41	41	41	41	40	41	31	30	41	24	35	27	41	0
	Min	[µg/L]	0,38	0,20	0,37	0,48	0,07	0,07	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,72	0
	Max	[µg/L]	11,1	1,17	2,13	2,68	0,72	0,40	0,03	0,29	1,57	0,21	1,15	0,11	3,10	0
	Mittel	[µg/L]	4,97	0,62	1,34	1,18	0,19	0,19	0,02	0,08	0,23	0,05	0,08	0,05	1,82	0

Einfluss der Siedlungscharakteristik auf die Spurenstoffemissionen

Es zeigen sich deutliche Abhängigkeiten der emittierten Gesamtfracht und der Frachtanteile der einzelnen Stoffgruppen an der Gesamtfracht von der Charakteristik des Einzugsgebietes (urban vs. ländlich) der Kläranlage. Die hier ausgewählten Beispiele der Kläranlagen Kaiserslautern und Lauterecken illustrieren diesen Zusammenhang. Während im Ablauf der KA Kaiserslautern (vorwiegend urban geprägtes Einzugsgebiet) über 90 % der täglich emittierten Spurenstofffracht (i. M. 615 g/d bzw. 5,28 mg/(E·d)) auf pharmazeutische Wirkstoffe (inkl. Röntgenkontrastmittel) zurückgeführt werden kann (Abbildung 1, links), beträgt der Anteil der Pflanzenschutzmittel und Biozide im Ablauf der KA Lauterecken (gemischt urban/ ländlich geprägtes Einzugsgebiet) bis zu 35 % an der Gesamtfracht (i. M. 56 g/d bzw. 3,8 mg/(E·d)) (Abbildung 1, rechts). Amidotrizoesäure macht hier mit 6,3 g/d bzw. 0,43 mg/(E·d) nur etwa 10 % der Gesamtbelastung aus, ist aber kontinuierlich nachweisbar. Dagegen beträgt der Gehalt an Amidotrizoesäure im Ablauf der KA Kaiserslautern konstant > 50 % (i. M. 379 g/d bzw. 3,26 mg/(E·d)), was auf das im Einzugsgebiet gelegene Klinikum (Bettenzahl 949) zurückgeführt werden kann. In diesem wurden im Jahr 2013 121 kg des Röntgenkontrastmittels eingesetzt, was einem durchschnittlichen Verbrauch von 331 g/d entspricht. Amidotrizoesäure wird im menschlichen Körper nicht metabolisiert, infolgedessen nahezu unverändert wieder ausgeschieden (99 %) und wird in konventionellen mechanisch-biologische

Kläranlagen nicht nennenswert reduziert (Götz et al. 2012). Folglich stammen ca. 90 % des über die KA emittierten Röntgenkontrastmittels aus dem Krankenhaus. Die verbleibenden 48 g/d bzw. 0,41 mg/(E·d) resultieren aus ambulanter Behandlung und Defäkation in privaten Haushalten.

Im Vergleich hierzu stammen nur ca. 10 % der aus der KA Kaiserslautern emittierten Carbamazepin-Fracht (i. M. 44,6 g/d bzw. 0,39 mg/(E·d)) aus dem Krankenhaus (1.605 g/a bzw. 4,40 g/d) und ca. 90 % aus dem Konsum in Privathaushalten im Einzugsgebiet der KA (40,2 g/d bzw. 0,35 mg/(E·d)). Wie auch schon für Amidotrizoesäure, ergibt sich für Carbamazepin eine sehr gute Übereinstimmung der aus privaten Haushalten emittierten „Grundbelastung“ (0,34 mg/(E·d)) mit den Werten aus Kaiserslautern.

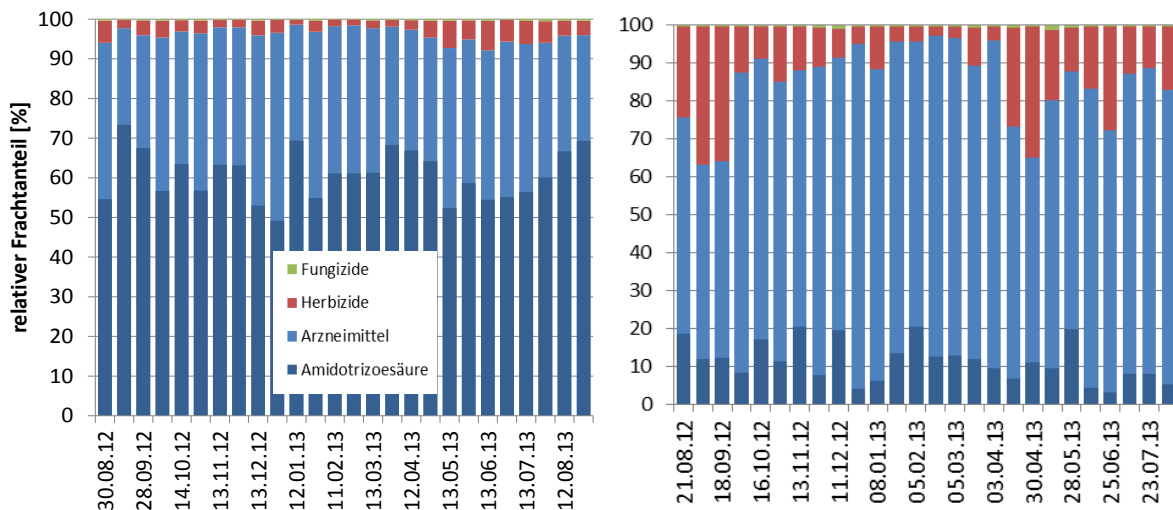


Abbildung 1: Relativer Frachtanteil der einzelnen Stoffgruppen an der Gesamtfracht im Kläranlagenablauf (links: KA Kaiserslautern, rechts: KA Lauterecken)

Den Großteil der über den Pfad KA-Ablauf emittierten Fracht an Pflanzenschutzmitteln und Bioziden stellt unabhängig vom betrachteten Einzugsgebiet das Breitbandherbizid Glyphosat dar (Kaiserslautern 51 %, 0,10 mg/(E·d), Lauterecken 56 %, 0,45 mg/(E·d)). Es wird deutlich, dass für Glyphosat wegen der Anwendung als Herbizid im urbanen Bereich, der Eintragspfad „Kläranlagenablauf“ von besonders hoher Relevanz ist. Die einwohnerspezifischen Frachten für das gemischt urban/ ländlich geprägte Einzugsgebiets der KA Lauterecken sind um den Faktor 4,5 höher, als im vorwiegend urban geprägten Einzugsgebiet der KA Kaiserslautern. Mecoprop hat mit 28 % an der aus der KA Lauterecken emittierten Fracht an Pflanzenschutzmitteln und Bioziden im Vergleich zu Kaiserslautern (12 %) einen höheren Anteil an dieser Stoffgruppe. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den einwohnerspezifischen Frachten wider, die in Lauterecken mit 0,23 mg/(E·d) um den Faktor 10 größer sind als in Kaiserslautern (0,02mg/(E·d)).

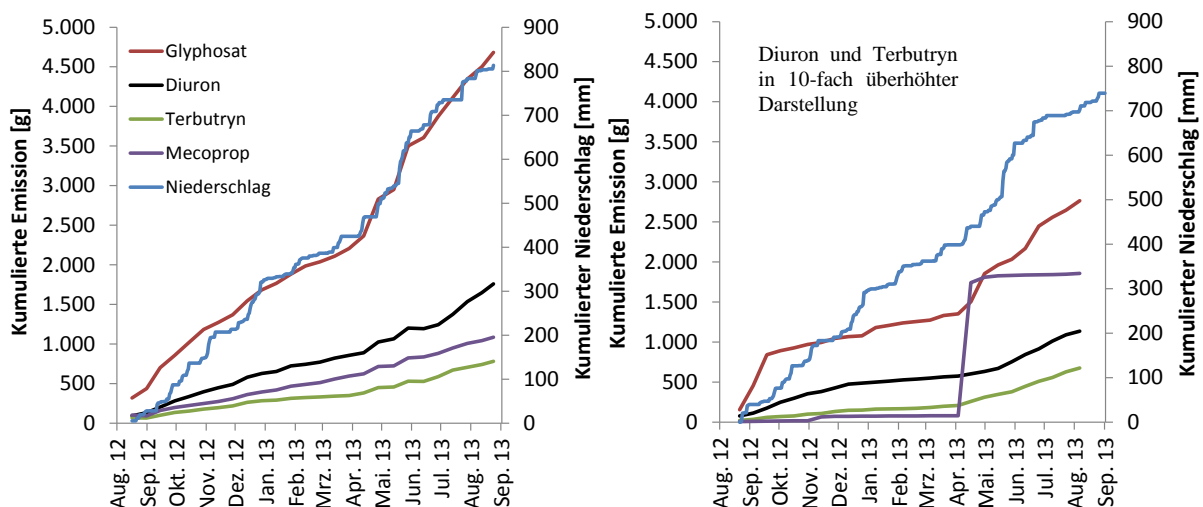


Abbildung 2: Eintragsdynamik ausgewählter Pflanzenschutzmittel und Biozide über den Pfad Kläranlagenablauf (links: KA Kaiserslautern, rechts: KA Lauterecken)

Auch ergeben sich Unterschiede bei der Emissionsdynamik der Pflanzenschutzmittel und Biozide mit einer ausgeprägteren zeitlichen Verteilung bei den eher ländlich geprägten Einzugsgebieten. Während Pflanzenschutzmittel und Biozide aus dem Einzugsgebiet der KA Kaiserslautern näherungsweise kontinuierlich ausgetragen werden, zeigen die Emissionen aus dem Einzugsgebiet der KA Lauterecken eine ausgeprägtere zeitliche Dynamik.

Abbildung 2, links verdeutlicht, dass die u. a. in Fassadenschutzmitteln angewendeten Stoffe Mecoprop, Terbutryn und Diuron im Einzugsgebiet der KA Kaiserslautern ganzjährig durch Regenereignisse mobilisiert und annähernd kontinuierlich über die Kläranlage in das Gewässer eingeleitet werden. Dagegen treten im Ablauf der KA Lauterecken (Abbildung 2, rechts) saisonal Spitzen auf, die auf Einzelereignisse, z. B. Spritzenreinigung nach landwirtschaftlicher Anwendung als Pflanzenschutzmittel am Ende der Applikationszeit hindeuten. Glyphosat, welches nur in bestimmten Jahreszeiten angewendet wird, zeigt im ländlichen Raum die größte zeitliche Variabilität. Ein weniger ausgeprägte Dynamik, ähnlich der im urban geprägten Einzugsgebiet, zeigen Diuron und Terbutryn.

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen, dass die Charakteristik des Einzugsgebietes einer Kläranlage wesentlichen Einfluss auf die emittierten Spurenstofffrachten haben. Die in den Gewässern vorkommenden Konzentrationen und Frachten können demzufolge je nach Ausprägung des Einzugsgebiet (urban, ländlich) einen mehr oder weniger ausgeprägten Anteil an Spurenstoffen aufweisen, die punktuell in das Abwassersystem eingeleitet werden und somit durch Separation und (Vor)Behandlung an der Quelle reduziert werden können.

Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass der urbane Raum durch kontinuierliche Einträge von Pflanzenschutzmittel und Bioziden wesentlich zur Gewässerbelastung beiträgt. Die Siedlungscharakteristik hat hierbei einen wesentlichen Einfluss auf die einwohnerspezifisch aus den Siedlungsgebieten emittierten Frachten der Pflanzenschutzmittel und Biozide. Hier liegt ein erhebliches Potenzial zur Vermeidung/ Verminderung dieser Emissionen.

Auch konnte eine deutliche Abhängigkeit der Charakteristik des Einzugsgebietes einer Kläranlage von der Emissionsdynamik festgestellt werden. Während in Siedlungsgebieten eingesetzte Pflanzenschutzmittel und Stoffe aus Fassaden- und Dachschutz in vorwiegend urban geprägten Einzugsgebieten näherungsweise kontinuierlich emittiert werden, zeigen diese Stoffe im vorwiegend ländlich geprägten Einzugsgebieten zeitlich komplexe Eintragsmuster, was bei der Erhebung und Bilanzierung dieser Stoffe berücksichtigt werden muss.

Für eine adäquate Bilanzierung von Spurenstoffemissionen in Gewässer müssen folglich neben den Quelle und Austragspfaden auch die Siedlungscharakteristik und die daraus resultierende Austragsdynamik berücksichtigt werden.

Literatur

- Abegglen, C., Rosenstiel, R., Ort, C. und Schärer, M. (2009): "Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwassereinigungsanlagen, Varianten und Kosten." Korrespondenz Abwasser, Abfall, 56(6), 584-592.
- Welker, A. (2005): "Schadstoffströme im urbane Wasserkreislauf - Aufkommen und Verteilung, insbesondere in den Abwasserentsorgungssystemen," Habilitation, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Band 20.
- Welker A. (2013): „Schadstoffminimierung im urbanen Wassersystem“, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 36, 67-90
- Launay M, Kuch, B. und Dittmer, U. (2012): „Spurenstoffe in einem urban geprägten Gewässer bei Regen- und Trockenwetter“, Stuttgarter Bericht zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 211, 49-64
- Götz, C., Bergmann, S., Ort, C., Singer, H. und Kase, R. (2012): „Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser-Stoffflussmodellierung, Situationsanalyse und Reduktionspotenziale für Nordrhein-Westfalen“. Studie im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Deutschland (MKULNV).