

# **Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf**

## **Stand der fachlichen Diskussion**

**Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Firk**  
**Vorstand des Wasserverbandes Eifel-Rur**

**Sprecher der DWA-Koordinierungsgruppe**  
**„Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf“**

1. Innovationsforum Wasserwirtschaft  
10.-11. Oktober 2011 in Osnabrück



## Anthropogene Spurenstoffe

- Anthropogene Spurenstoffe sind chemische Verbindungen oder Elemente, die in der Umwelt in sehr geringen Konzentrationen (unter 100  $\mu\text{g/l}$  oft kleiner als 1  $\mu\text{g/l}$  ) auftreten
- In der EU sind zur Zeit über 100.000 Chemikalien zugelassen.
- In den letzten Jahren verbesserte chemische Analytik
- Wirkung von anthropogenen Spurenstoffen auf Mensch und Natur ?

# Gruppen von anthropogenen Spurenstoffen

- **Industriechemikalien**
- **Haushaltschemikalien**
- **Waschmittelinhaltsstoffe**
- **Körperpflegemittel**
- **Humanarzneimittel**
- **Röntgenkontrastmittel**
- **Hormone**
- **Veterinärpharmaka**
- **Futterzusatzstoffe**
- **Korrosionsschutzmittel**
- **Biozide, Herbizide, Insektizide, Fungizide**

# Diffuse Quellen

## Regenwasserkanäle

- Biozide,
- PSM,
- SM

## Undichte Kanäle und Hausanschlüsse

- Pharmaka,
- Hormone,
- Biozide
- Haushaltschemikalien

## Straßen

- SM,
- PAK,
- Benzinadditive,
- Herbizide

## Pflanzenschutz

- Fungizide,
- Insektizide,
- Herbizide

## Mischwasserüberläufe

- Pharmaka,
- Hormone,
- Biozide

## Schifffahrt

- Biozide,
- PAK

## Tierhaltung

- Pharmaka,
- Hormone,
- Biozide

## Bahntrassen

- Herbizide,
- SM,
- PAK

## Kommunale Kläranlage

- Pharmaka,
- Hormone,
- Biozide
- Haushaltschemikalien

## Industriekläranlage

- Industriechemikalien

# Punktförmige Quellen

WATER

# Primärmaßnahmen

- Eintragsverbot bzw. Einsatzbeschränkung
- Substitution und Entwicklung von harmloseren Stoffen
- Beschränkung der Anwendung auf das Notwendige
- Förderung umweltgerechter Entsorgungswege  
(Wiederverwertung, Rücknahme unverbrauchter Produkte)
- Erfassung von Abwasserteilströmen und deren separate  
Behandlung
- Verbesserte Vorbehandlung von industriellen bzw.  
gewerblichen Abwässern vor Einleitung in die Kanalisation

## Die Möglichkeiten des Abwasserentsorgers

- verbesserte Abwasserbehandlung in kommunalen und industriellen Kläranlagen
- verbesserte Misch- und Regenwasserbehandlung

**sind jedoch nur Sekundärmaßnahmen.**

# Prioritäre und "neuartige" Schadstoffe Pharmaka, Biozide, Flammschutzmittel, ...



nach Ternes, 2011

# Prozesse zur Eliminierung von anthropogenen Spurenstoffen in Kläranlagen

## Entfernungsprozesse auf konventionellen Kläranlagen

- Ausstrippen (Belüftung Sandfang / Belebungsbecken)
- Biologischer Abbau (abhängig vom Schlammalter)
- Sorption an Partikel bzw. Flocken

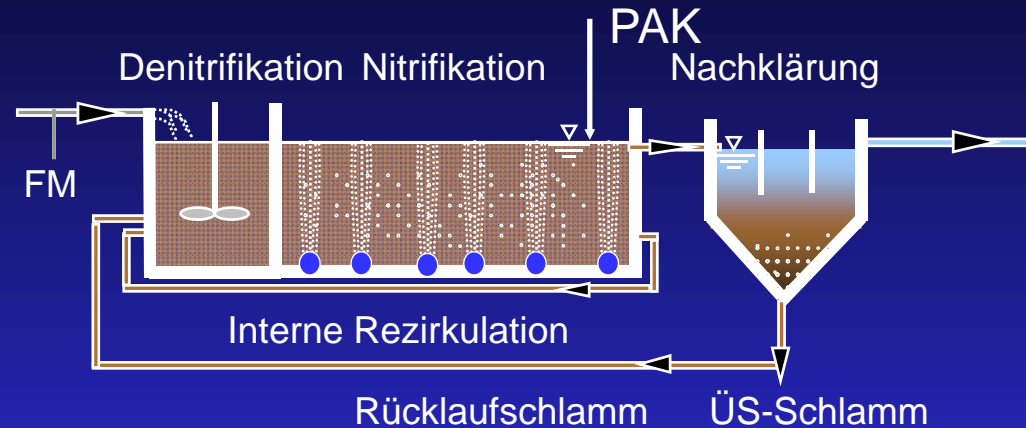
## Weitergehende Verfahren

- Chemische Oxidation (Ozon, AOPs)
- Sorption an spezielle Adsorbentien (Aktivkohle (GAK, PAK))
- Abtrennung mittels “dichter” Membranen (Nanofiltration, Umkehrosmose)

nach Ternes, 2011



## Pulveraktivkohledosierung (Dosierung in Belebungsanlage)



Wirkungsweise:

Adsorption von Stoffen an Aktivkohle (spez. Oberfläche 500 bis 1.500 m<sup>2</sup>/g)

Reduzierung abhängig von Spurenstoffeigenschaften, Breitbandwirkung

Keine toxischen Nebenprodukte

Zusätzliche Reduzierung des DOC: 45-65%

Probleme:

Rückhalt feinsten Aktivkohle

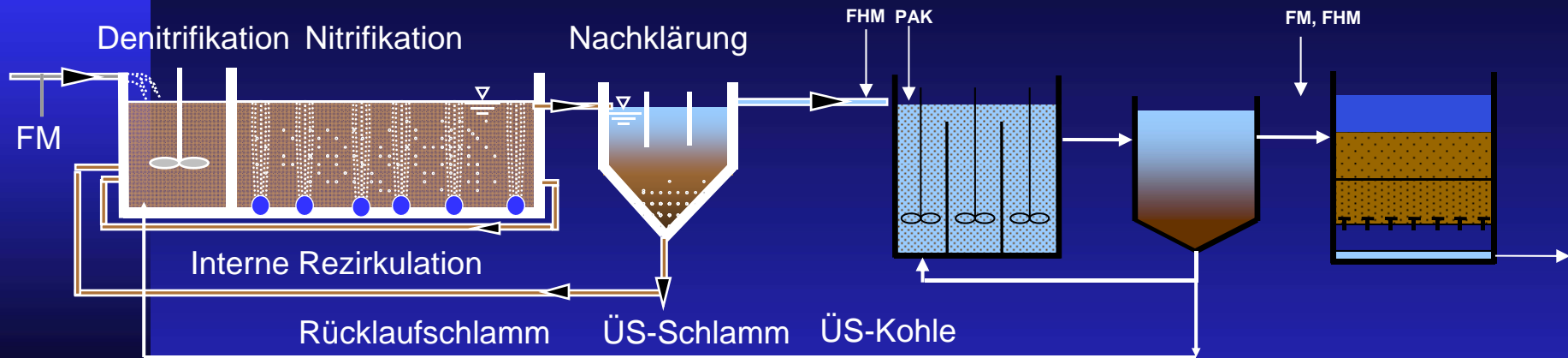
Erhöhte Adsorption anderer Substanzen

Dosiermengen: 30 mg PAK/l

Erfahrungen:

Halbtechnische Versuche

## Pulveraktivkohledosierung (nachgeschaltete Stufe)



Wirkungsweise:

Adsorption von Stoffen an Aktivkohle (spez. Oberfläche 500 bis 1.500 m<sup>2</sup>/g)

Reduzierung abhängig von Spurenstoffeigenschaften, Breitbandwirkung

Keine toxischen Nebenprodukte

Zusätzliche Reduzierung des DOC: 45-65%

Erhöhung der PAK-Menge verbessert Entnahmeleistung

Übliche Dosiermengen: 10 bzw. 20 mg PAK/l

Abtrennung der Aktivkohle erfordert nachgeschaltete Filtration

Überschusskohle

Zusätzliche Sorption in der Belebungsanlage

Erhöhte Schlammmenge

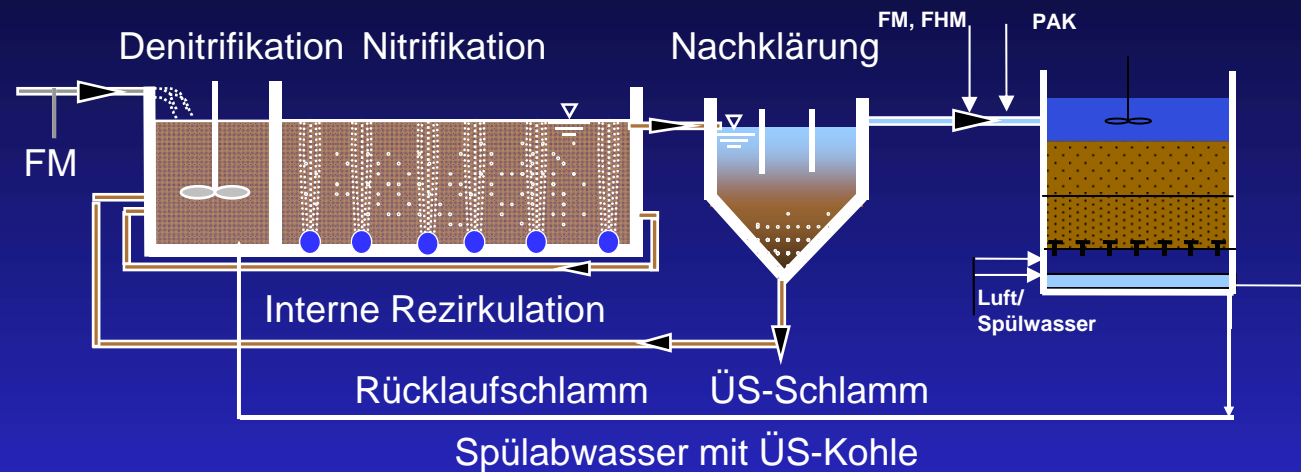
Desorption (Belebungsanlage, Faulbehälter)?

Erfahrungen:

Halbtechnische Versuche, erste großtechnische Anlage im Teilstrombetrieb (KA Mannheim)

DWA-Arbeitsbericht (Entwurf)

# Pulveraktivkohledosierung (nachgeschaltete direkte Dosierung auf Filter)



Wirkungsweise:

Adsorption von Stoffen an Aktivkohle (spez. Oberfläche 500 bis 1.500 m<sup>2</sup>/g)

Reduzierung abhängig von Spurenstoffeigenschaften, Breitbandwirkung

Keine toxischen Nebenprodukte

Zusätzliche Reduzierung des DOC: 45-65%

Erhöhte PAK-Menge im Vergleich zur Variante mit Kontaktreaktor

Dosiermengen: 10 bzw. 30 mg PAK/l

Kurze Kontaktzeiten in der Filtration

Überschussskohle

Zusätzliche Sorption in der Belebungsanlage

Erhöhte Schlammmenge

Desorption (Belebungsanlage, Faulbehälter)?

Erfahrungen:

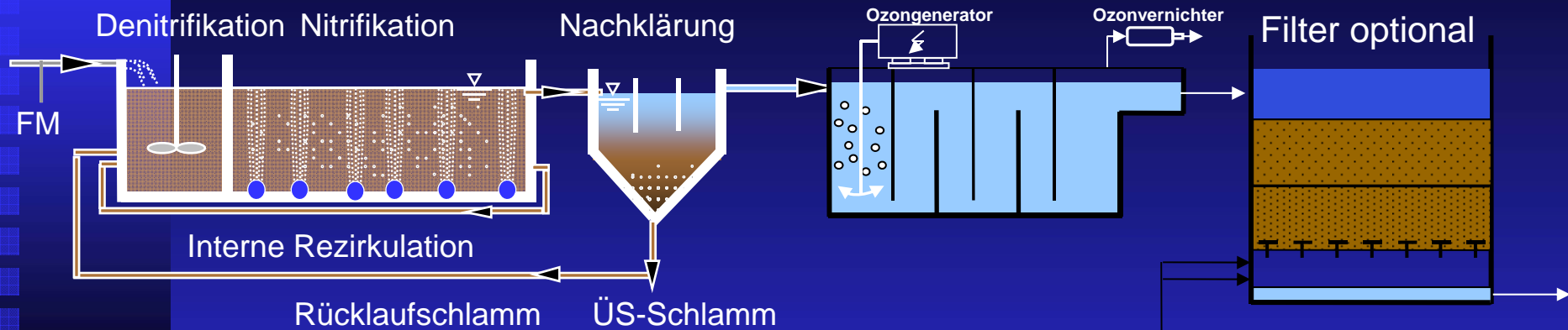
Halbtechnische Versuche,

großtechnische Anlagen zur Entfärbung

(KA Albstadt etc.)

DWA-Arbeitsbericht (Entwurf)

# Ozonung



Wirkungsweise:

Starkes Oxidationsmittel reagiert mit einer Vielzahl von Wasserinhaltsstoffen

Breitbandwirkung bei der Elimination von Mikroverunreinigungen

Zusätzliche desinfizierende Wirkung

Weitergehende Reduzierung des DOC

Dosierung:

Übliche Dosiermengen im Abwasser: 5 - 15 mg O<sub>3</sub>/l;

Verbesserung der Oxidationsleistung: Erhöhung O<sub>3</sub>-Gehalte, längere Kontaktzeiten

Entstehung von Reaktionsprodukten

Ggf. biologisch abbaubar Stoffe (→ nachgeschalteter Stufe)

Unbekannte Umwandlungsprodukte (Transformation); → ggf. toxisch

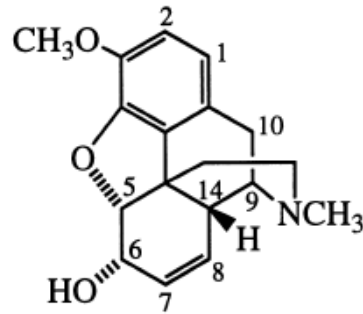
Erfahrungen:

Viele Erfahrungen aus der Trinkwasseraufbereitung, Pilotanlagen im Abwasser

WAB

# Biologische Transformation

## Beispiel: Codein



Codein

- Analgetikum und Hustenmittel
- Meist verwendete Opiat weltweit
- Opium enthält 0,2 bis zu 6% Codein
- In der Regel durch Methylierung von Morphin hergestellt.



Kapsel von Schlafmohn  
(*Papaver somniferum* L.)

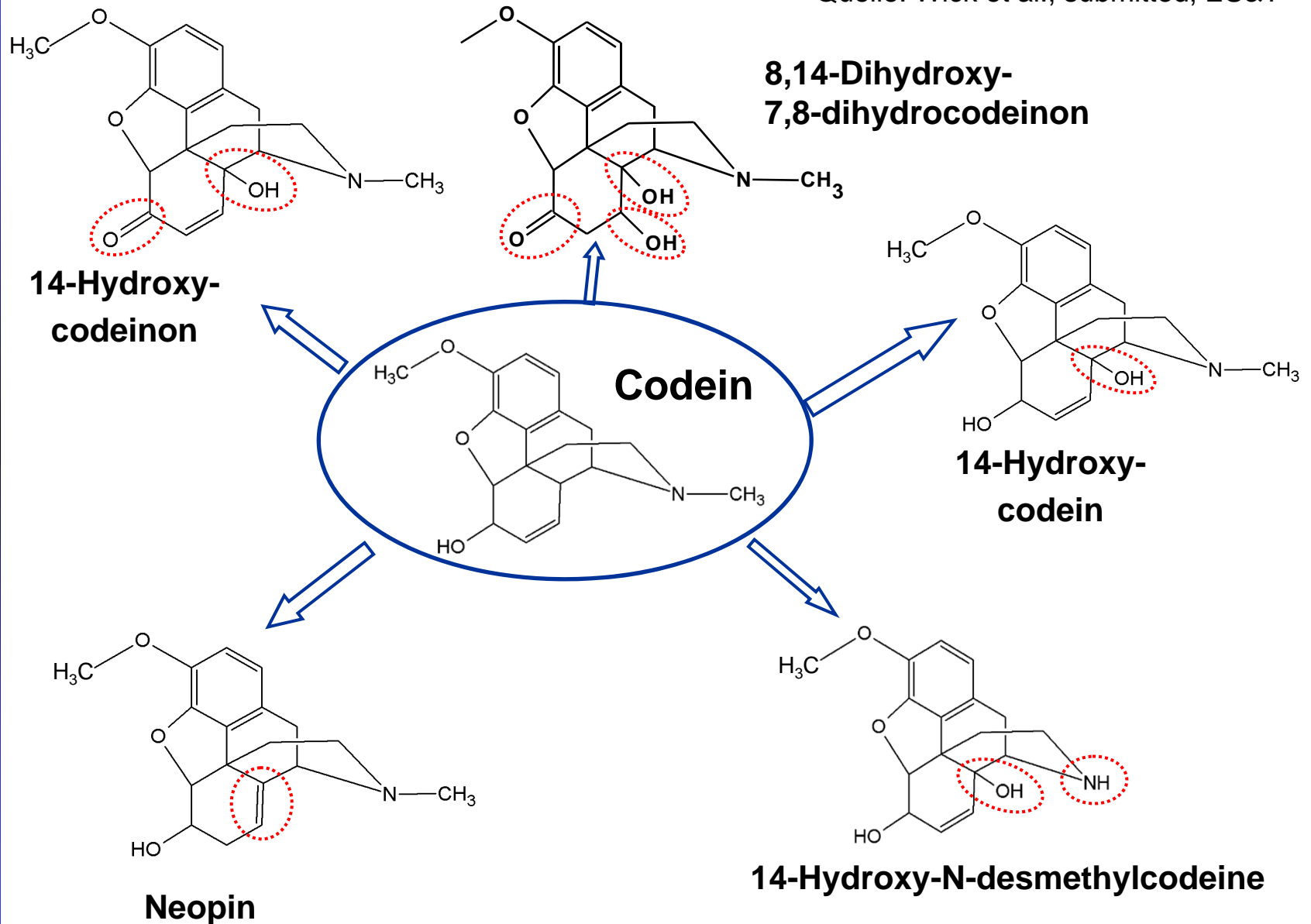
bis zu 90% eliminiert in KA durch  
Primärabbau

➔ **Bildung von Transformations-  
produkten in der KA (TPs)**

nach Ternes, 2011

# Auswahl der 16 identifizierten TPs von Codein

Quelle: Wick et al., submitted, ES&T



nach Ternes, 2011



# Energie- und Kosteneinschätzung

	Energie (elektrisch/primär) kWh·m <sup>-3</sup>	Kosten €m <sup>-3</sup>	Nebenprodukte
Ozonung/Sandfilter (3-10 mg/L O <sub>3</sub> )	0.1–0.2/0.3-0.6	0.05 – 0.20	Toxikologie unbekannt
Umkehrosmose 50 bar	2.0–5.0 / 6.0–15	0.70 – 1.5	15-30% Konzentrat
Nanofiltration 5 – 30 bar	1.5–3.0 / 4.5–9.0	0.20 – 0.50	Konzentrat Menge?
Aktivkohle (10-20 mg/L) / + Sandfilter	0.05 / 0.4–0.7	0.09 – 0.30	Keine

nach Ternes, 2011

## Ausblick

- **Eintragspfade / Bilanzierung Stoffgruppen / Leitparameter**
- **Human- u. Ökotoxikologische Bewertung**
- **Einsatzverbot / Substitution / Anwendungsbeschränkung  
Sensibilisierung von Verbraucher und Unternehmen**
- **Abwasservorbehandlung / Teilstrombehandlung**
- **Ozonbehandlung (Transformationsprodukte!)**
- **Zusätzlicher Energiebedarf und Klimagasemission**
- **Zusätzliche Abwasserbeseitigungskosten**
- **Forschungsbedarf bei der Schmutzwasser – und Mischwasserbehandlung**