



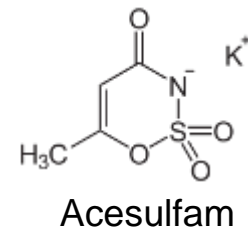
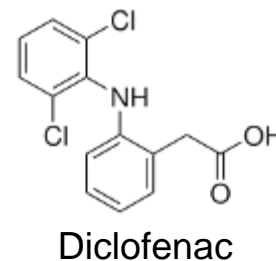
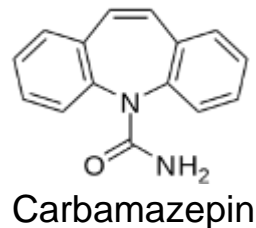
Spurenstoffe im Wasserkreislauf

Martin Jekel, Prof. i. R.
FG Wasserreinigung
Institut für Technischen Umweltschutz



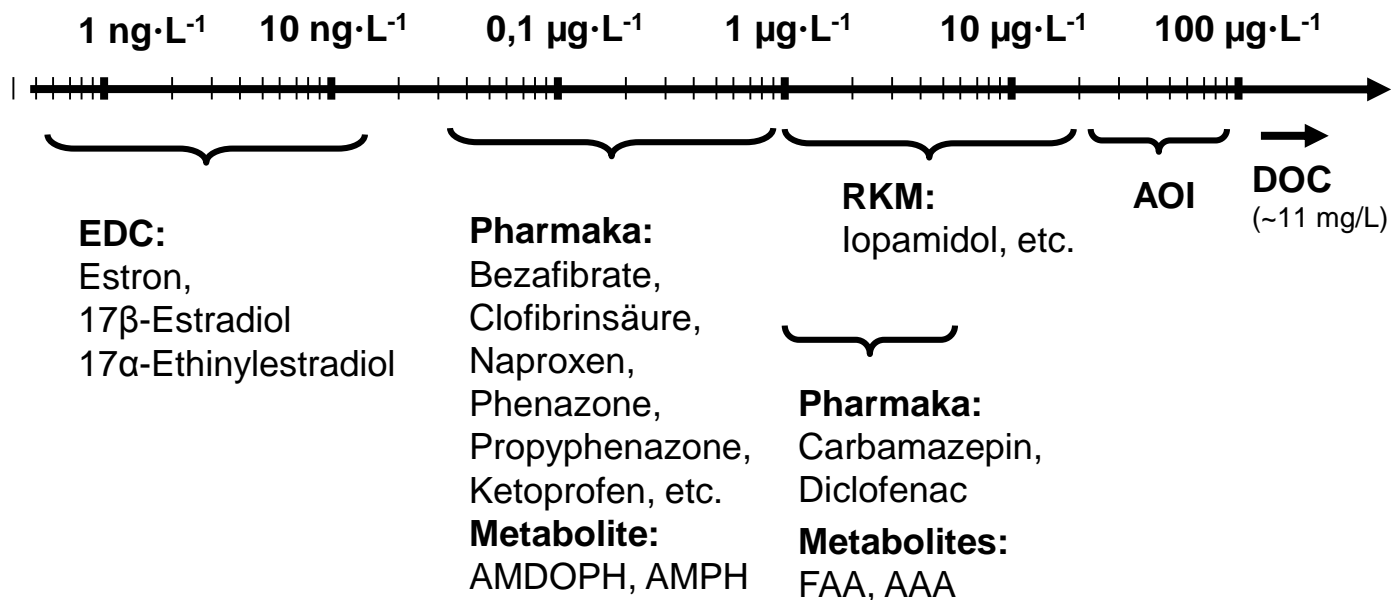
Organische Spurenstoffe

- Künstliche Stoffe (z.B. pharmazeutische Wirkstoffe und Stoffe des tägl. Gebrauchs) in geringen Konzentrationen („Spuren“), ng/l bis einigen $\mu\text{g/l}$
- Regelmäßige neue Befunde durch hochmoderne Analytik
- Human- und ökotoxische Langzeitwirkungen oft wenig oder nicht bekannt
- Intensive Forschung, u.a. in Berlin: BMBF-RiSKWa, ASKURIS und IST4R



Vorkommen von Medikamentenrückständen im Klarlauf

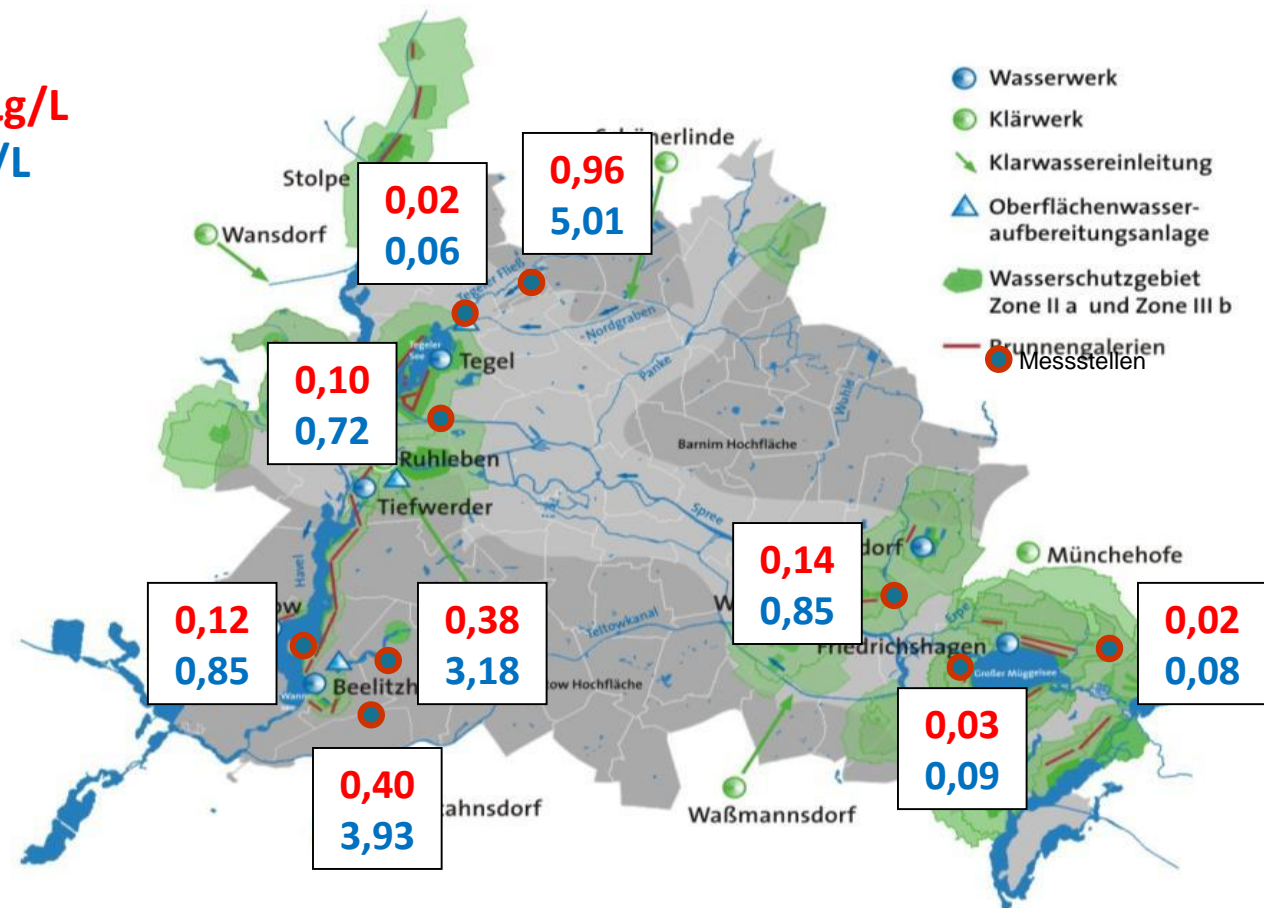
Mittelwerte, KW Ruhleben





Beispiel: Spurenstoffe im teilgeschlossenen Wasserkreislauf von Berlin

Carbamazepin bis 1 µg/L
Benzotriazol bis 5 µg/L



(Mittelwerte aus 5 Messkampagnen), BWB, Dünnbier



Grenzwerte für Spurenstoffe

- Erste Vorschläge in der Oberflächenwasserrichtlinie 2011:
- Carbamazepin 0,5 µg/l, Sulfamethoxazol 0,1 µg/l, Diclofenac mit 0,1 µg/l
- EU-Vorschlag der prioritären Stoffe: Diclofenac mit 0,05 µg/l, jetzt nur noch auf der Beobachtungsliste ohne Grenzwert.
- Neue Vorschläge des UBA vom Juni 2013 mit 16 Zielstoffen für Oberflächengewässer, inkl. des obigen ersten Vorschlags plus z.B. Ibuprofen mit 10 ng/l.
- Neue Liste zu Gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für Trinkwasser des UBA, 64 Stoffe

Stakeholder-Dialog zu Spurenstoffen:

<https://www.dialog-spurenstoffstrategie.de/spurenstoffe/inhalte/policy-paper.php>



Vorsorgeoptionen

- Verbot oder Ersatz der Stoffe? (Ibuprofen für Diclofenac?)
- Separation von Urin und Behandlung, z.B. bei RKM's?
- Dezentrale Reinigung bei Abwässern der Krankenhäuser?
- Hotspots bei industriellen Indirekteinleitern?
- Oder die weitergehende Abwasserreinigung?

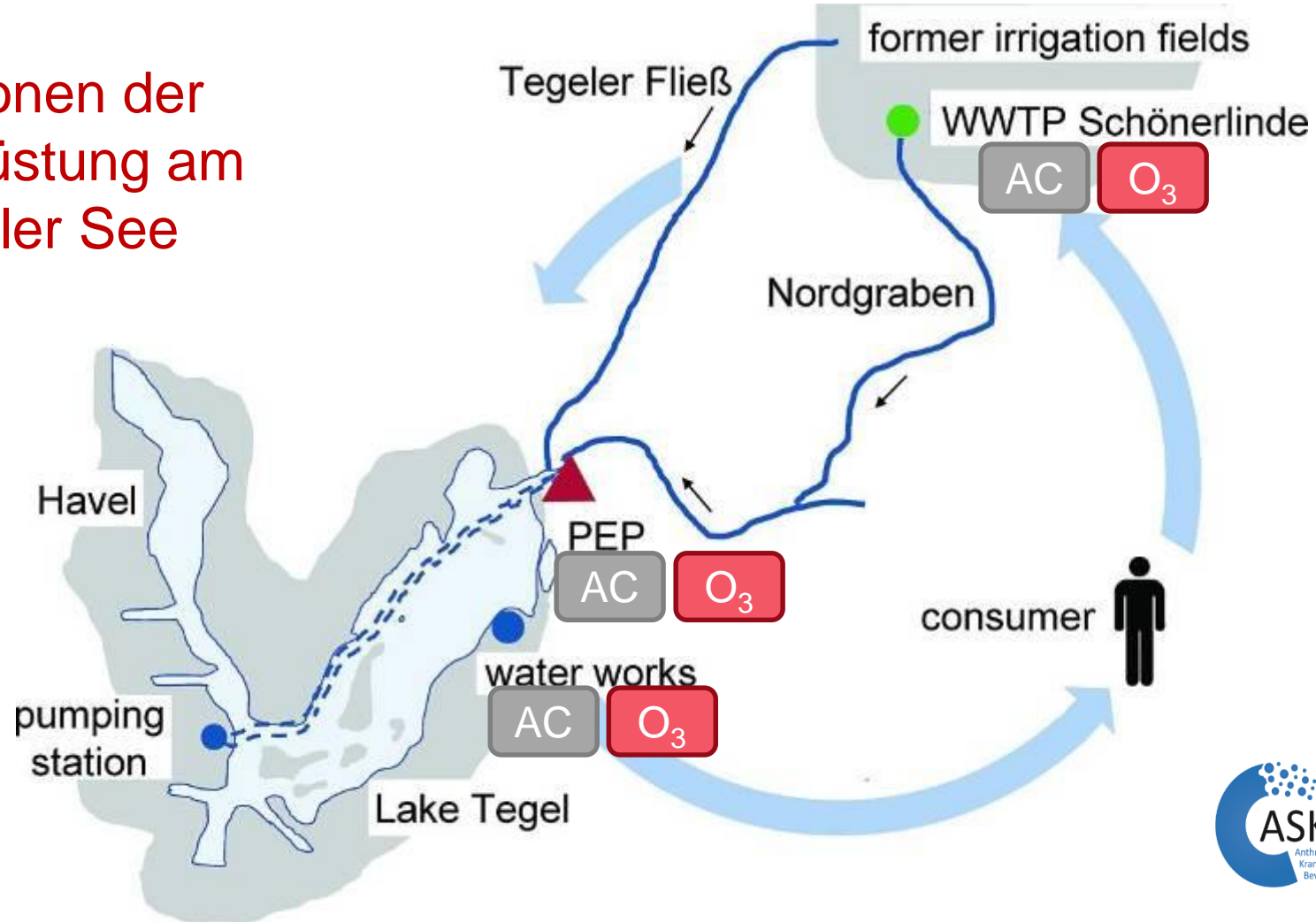


Was ist der Stand der Technik in der weitergehenden Abwasserreinigung (4. Stufe)?

- **Ozonung** mit einer biologischen Filterstufe
- Adsorption an **Pulveraktivkohle**, PAK, mit vielen unterschiedlichen Varianten der Abtrennung
- **Aktivkohlefilter** mit GAK als Schnellfilter-Varianten oder nachgeschaltet, mit biologischem Abbau
- **Kombination von Ozonung mit GAK-Filtern** (dann als Biologischer Aktivkohlefilter, BAK)
- Es sind die Techniken, wie seit mehr als 40 Jahren in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden

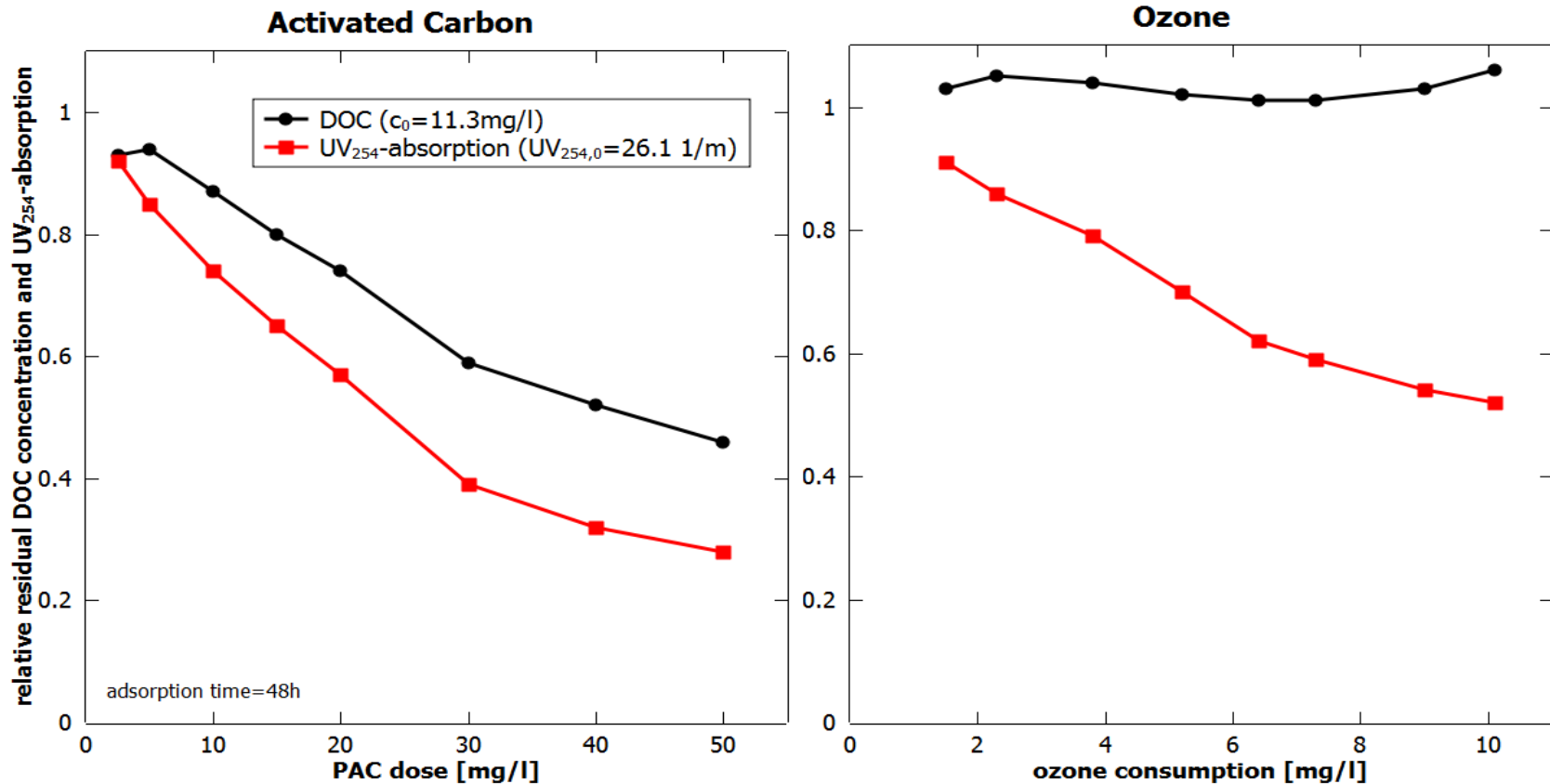


Optionen der Aufrüstung am Tegeler See





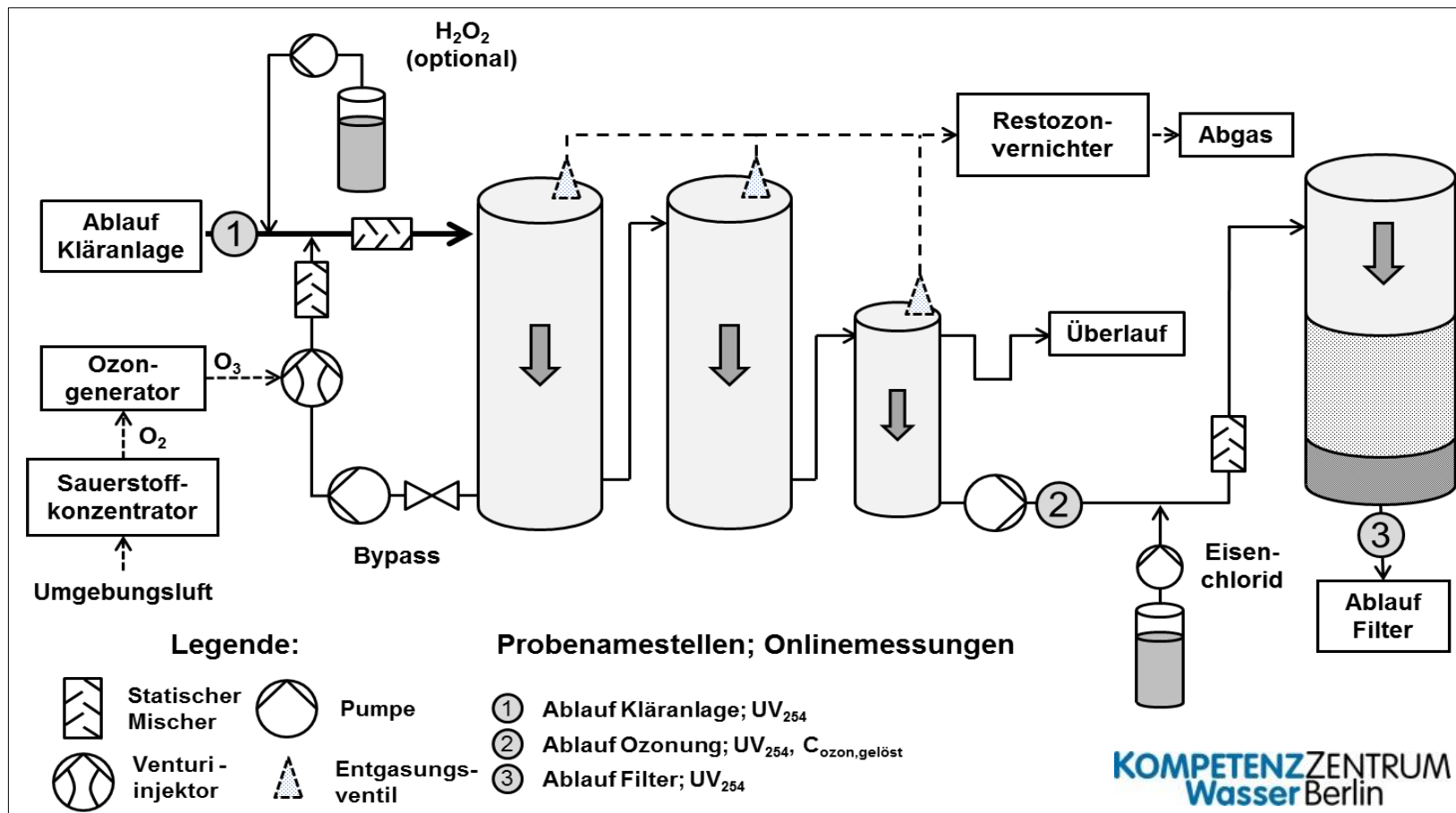
Vergleich der Summenparameter DOC und UV

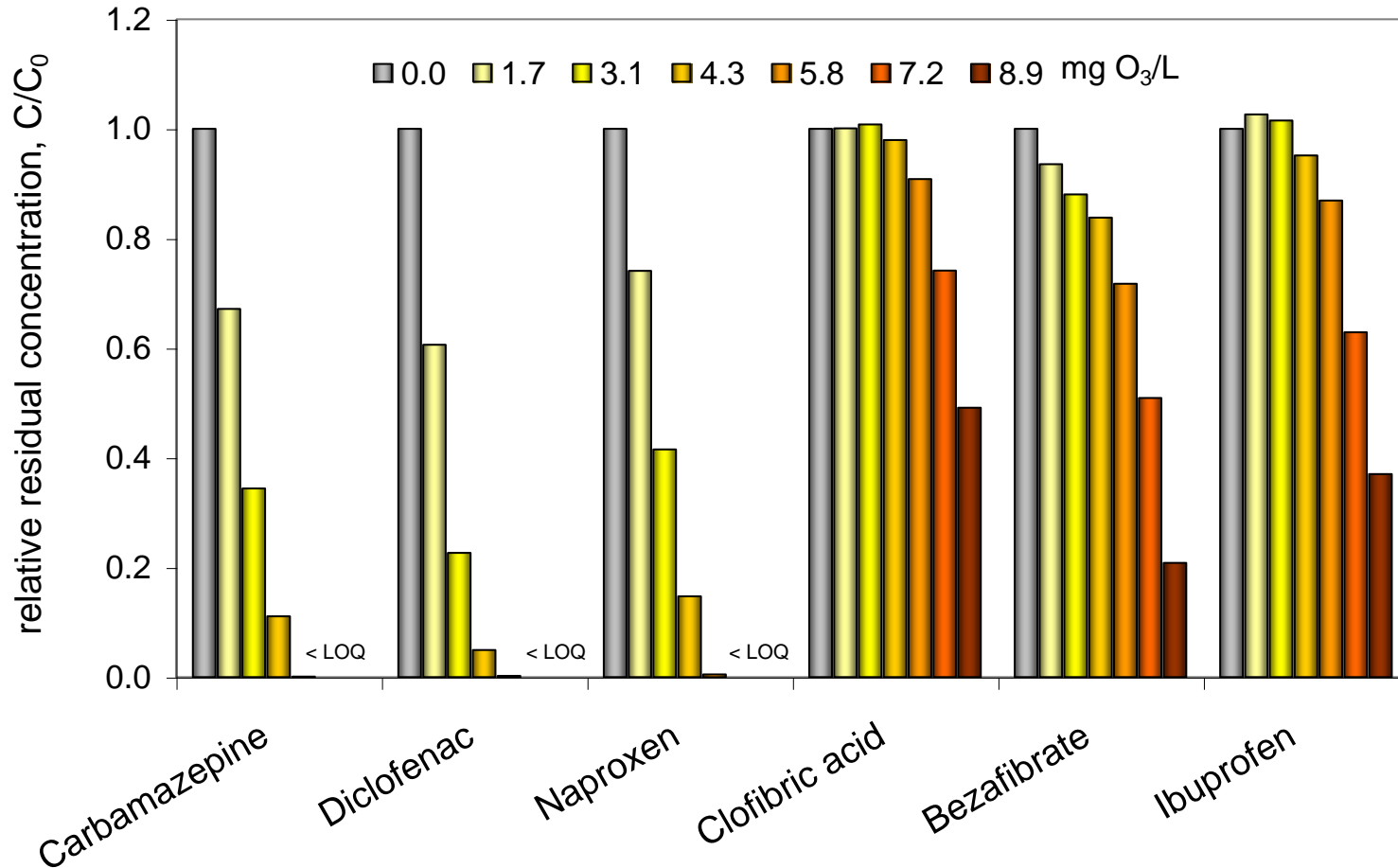


Abtrennung der Spurenstoffe bei Aktivkohle,
chemische Transformation zu Metaboliten bei Ozonung



Ozonung von Abwasser





Oxidation der Spurenstoffe, Ruhleben, DOC 12 mg/l (Pilotox-project, TUB/KWB)



Effekt der Nachbehandlung

bei 0,7 mg O₃ pro mg DOC

	Ozonung	Ozonung + BAK	Ozonung + ZSF	Ozonung + ZSF + LSF
Amidotrizoesäure (ATS)	Red	Red	Red	Red
Iopromid (IOP)	Red	Red	Yellow	Yellow
Gabapentin (GAB)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Acesulfam (ACE)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Primidon (PRI)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Benzotriazol (BTA)	Yellow	Green	Yellow	Yellow
Bezafibrat (BEZ)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Mecoprop (MEC)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Metoprolol (MET)	Yellow	Green	Green	Green
Sulfamethoxazol (SMX)	Green	Green	Green	Green
FAA	Green	Green	Green	Green
Carbamazepin (CBZ)	Green	Green	Green	Green
Diclofenac (DCF)	Green	Green	Green	Green

0 - < 40%



40 - < 80%



≥ 80%



ZSF = Zweischichtfilter

LSF = Langsamsandfilter

BAK = Biol. Aktivkohlefilter,
Adsorptionskapazität
bereits weitgehend
erschöpft



Leitfaden

Polare organische Spurenstoffe
als Indikatoren im anthropogen
beeinflussten Wasserkreislauf

Ergebnisse des Querschnittsthemas
„Indikatorsubstanzen“

Martin Jekel, Berlin; Wolfgang Dott, Aachen



Ozonungsindikatoren

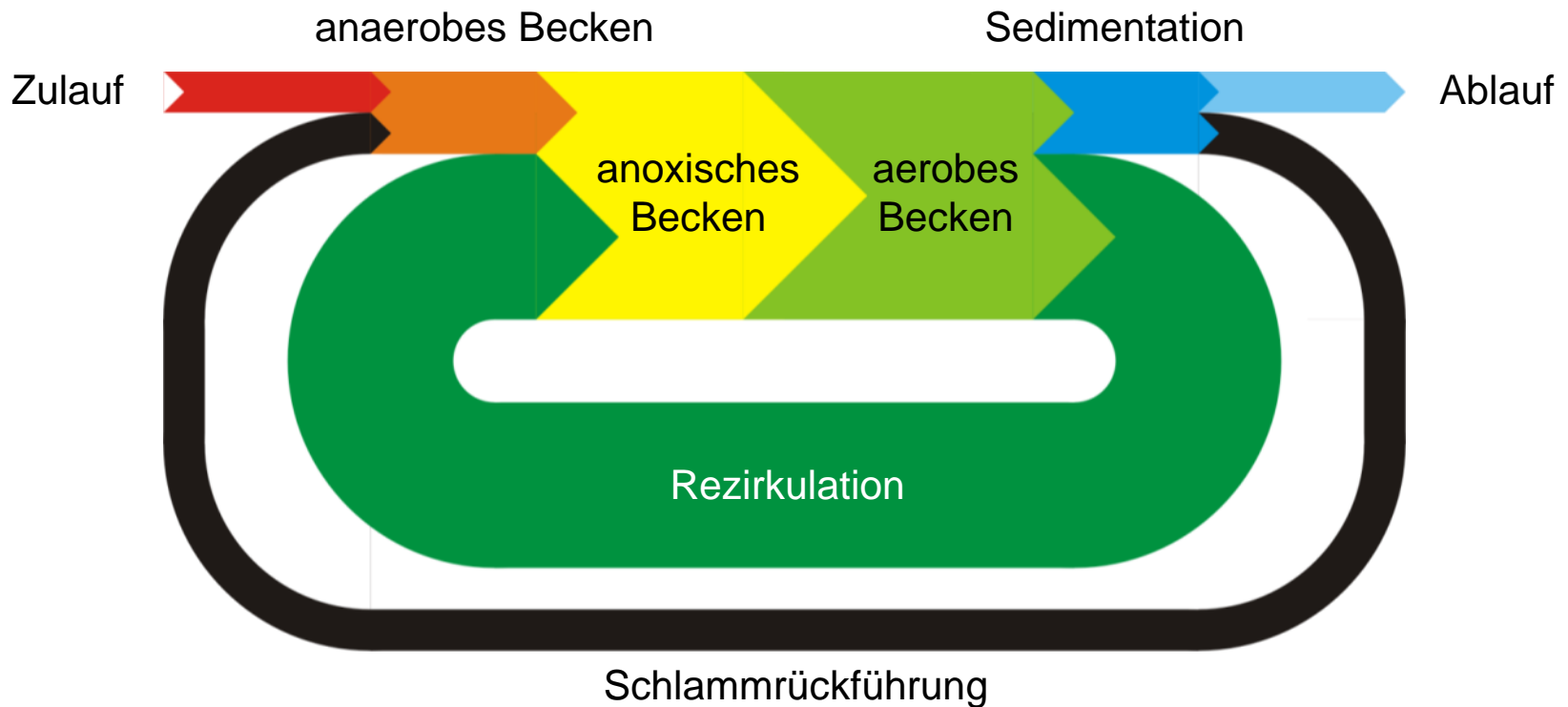
Bereich Reaktionskon- -stante k_{O_3} [M ⁻¹ s ⁻¹] bei pH 7	Indikator	Beispiele für andere Spurenstoffe mit vergleichbarer Reaktivität	Spezifische Zehrung [mg O ₃ /mg DOC] bzw. ΔSAK_{254nm} [%] für > 80 % Transformation
$> 10^4$ (hoch)	Carbamazepin (Diclofenac)	Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Clindamycin, Estron, Ethinylestradiol, Erythromycin, iso- Nonylphenol, Roxithro- mycin, Trimethoprim	$Z = \sim 0,3$ $\Delta SAK_{254nm} = 30 - 40$ %
$10^2 - 10^4$ (mittel)	Benzotriazol (Acesulfam)	Atenolol, Bezafibrat, Isoproturon, Mecoprop, Metoprolol, Sotatol	$Z = 0,7 - 0,8$ $\Delta SAK_{254nm} = 50 - 60$ %
$< 10^2$ (niedrig)	Nicht erforderlich	Röntgenkontrastmittel , Atrazin, Clofibrinsäure, Diuron, Ibuprofen	



Weitergehende Abwasserbehandlung mit Aktivkohle

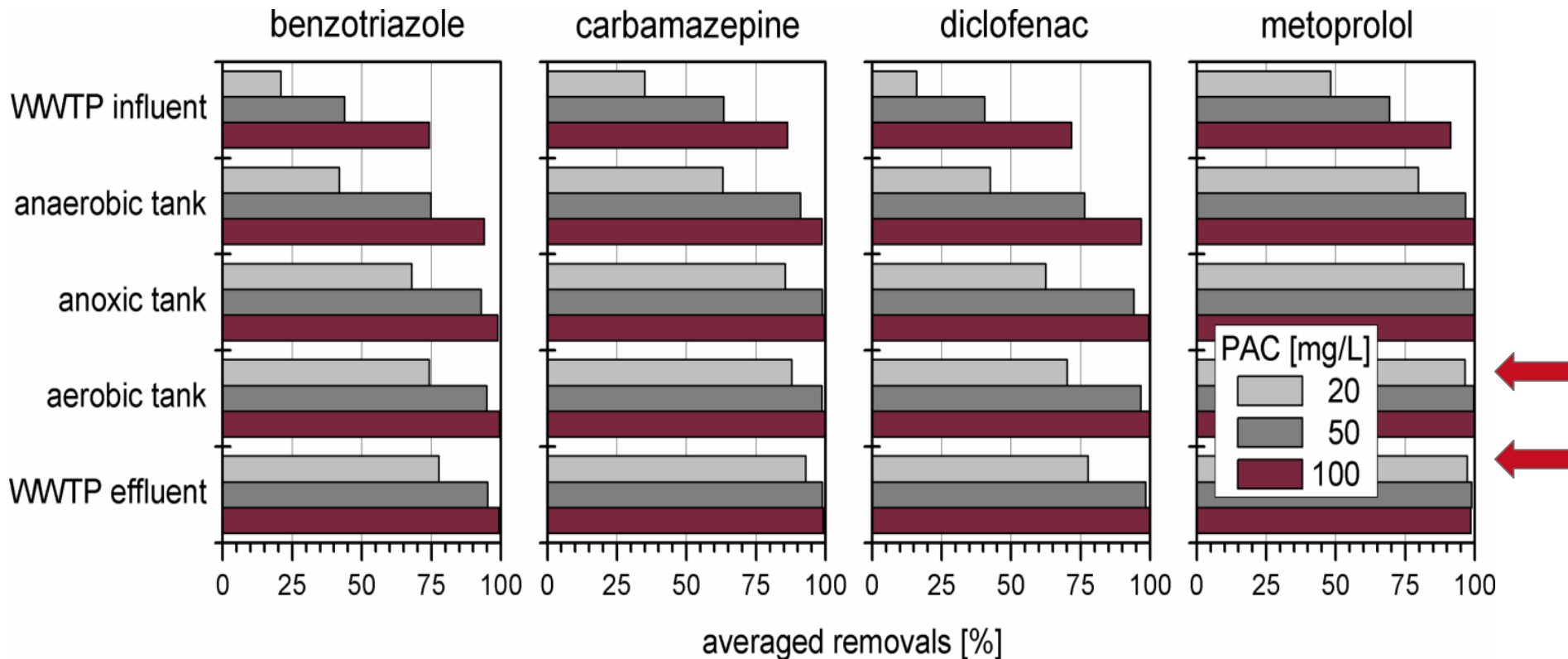


Dosierung von Pulveraktivkohle in Kläranlage - Simultanverfahren



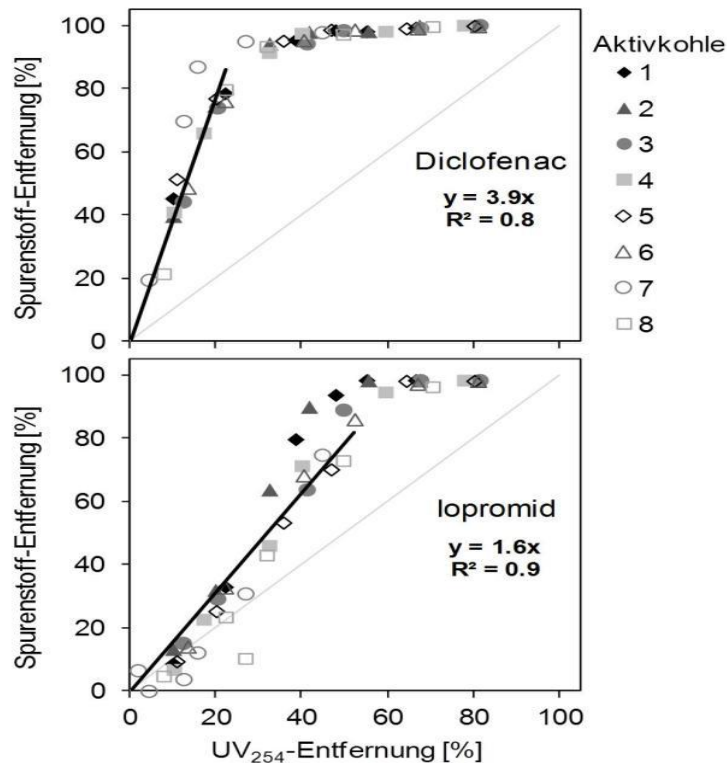


Ergebnisse der Simultandosierung von PAK





Korrelationen der Spurenstoffentfernung mit der UV-Entfernung



- Unabhängig von der Aktivkohlesorte
- Abhängig vom Spurenstoff wegen dessen Adsorbierbarkeit
- Steuerung über Abnahme der UV-Absorption



Indikatoren für die Adsorbierbarkeit

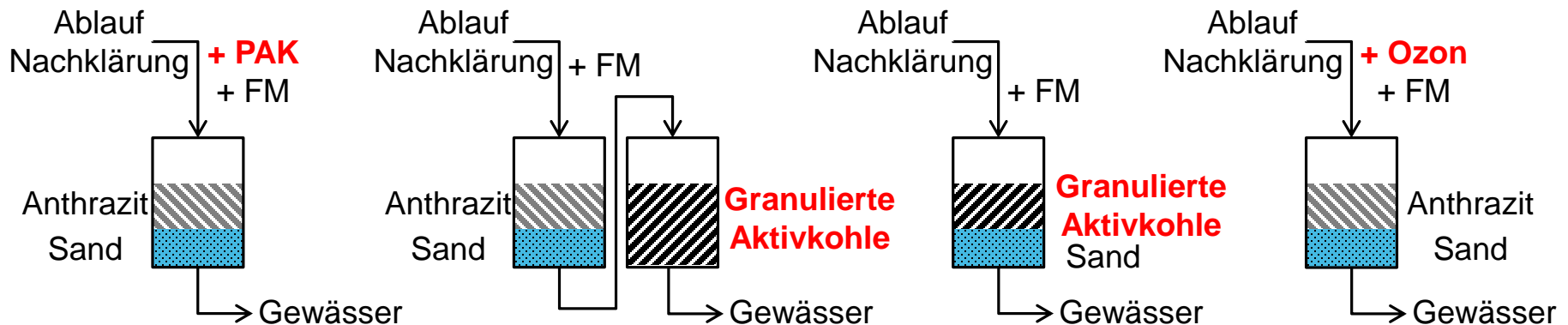
Adsorbierbarkeit an Aktivkohle	Indikator	Weitere Spurenstoffe
Sehr gut bis gut	Benzotriazol	Carbamazepin, Diclofenac
Mittel bis schlecht	Acesulfam	Sulfamethoxazol, Röntgenkontrastmittel, Primidon
Nicht adsorbierbar	EDTA¹⁾	MTBE, ETBE

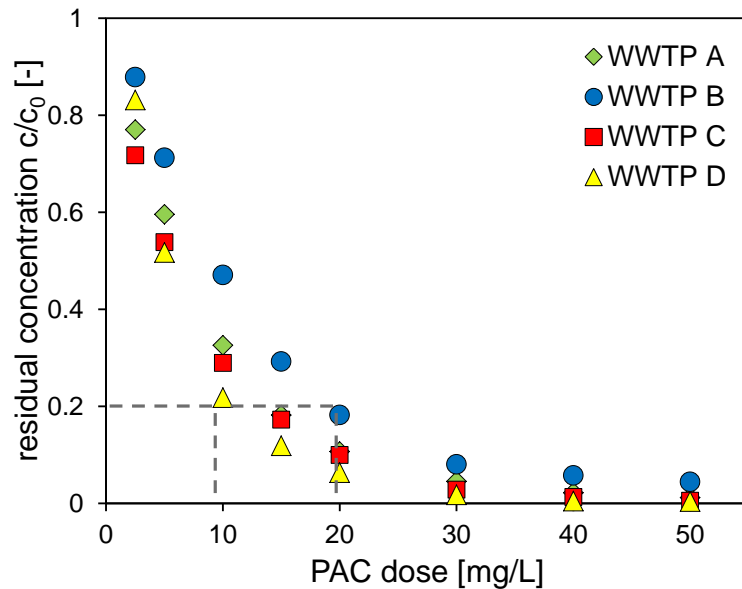
¹⁾ Messungen zu EDTA sind nicht erforderlich zur Kontrolle der Aktivkohleanwendung



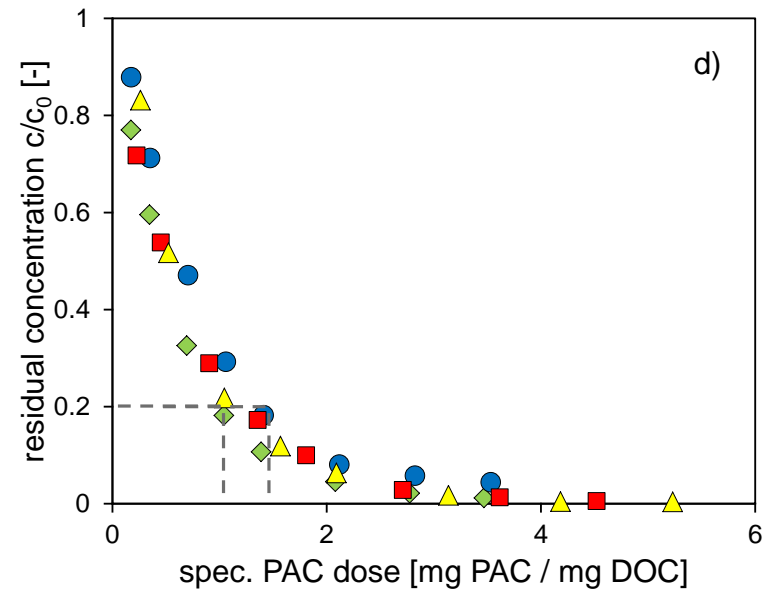
Verfahrensoptionen zur Spurenstoff- und Phosphorentfernung

- Verfahrensvarianten:
 - Flockungsfiltration mit Pulveraktivkohledosierung
 - Aktivkohlefiltration (nachgeschaltet oder als zusätzliche Filterschicht)
 - Flockungsfiltration mit vorheriger Ozonung





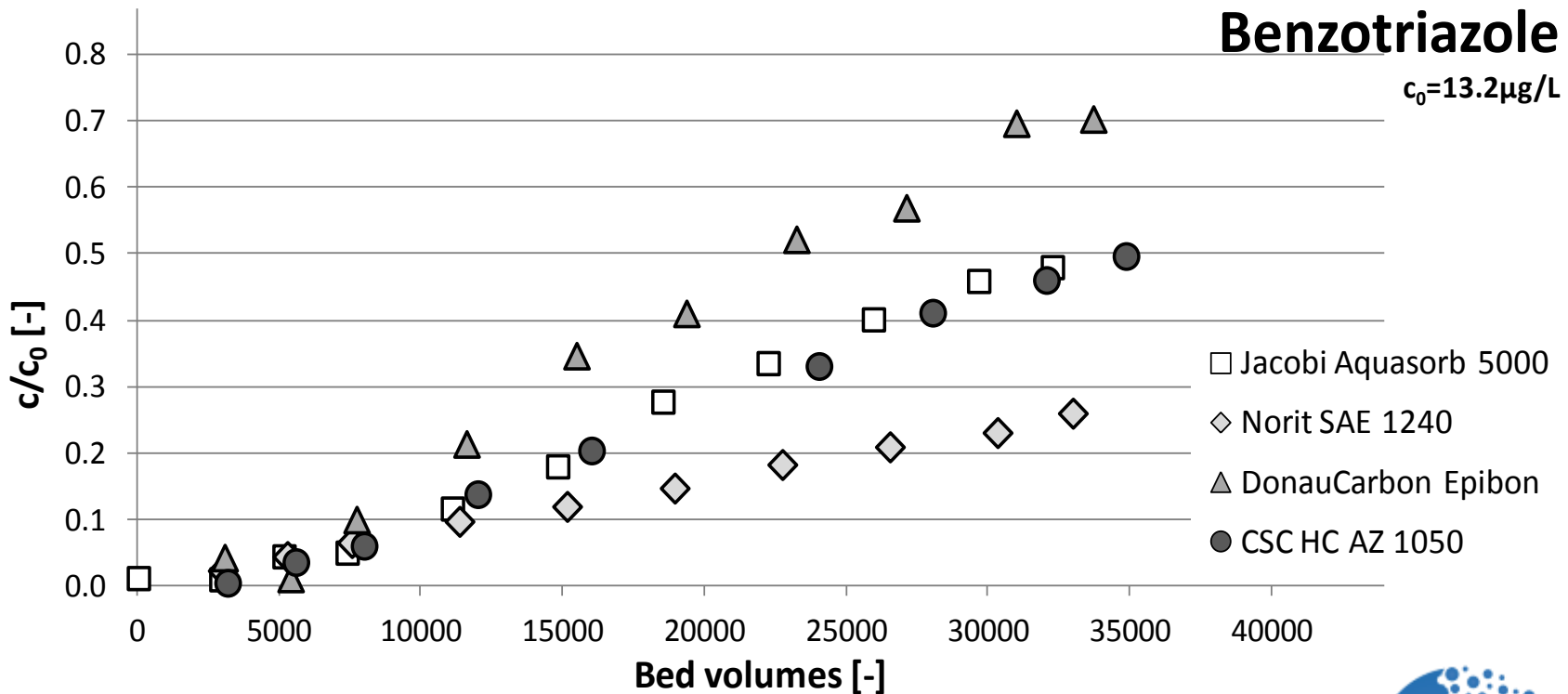
	DOC [mg/L]
WWTP A	14,4
WWTP B	14,2
WWTP C	11,1
WWTP D	9,6



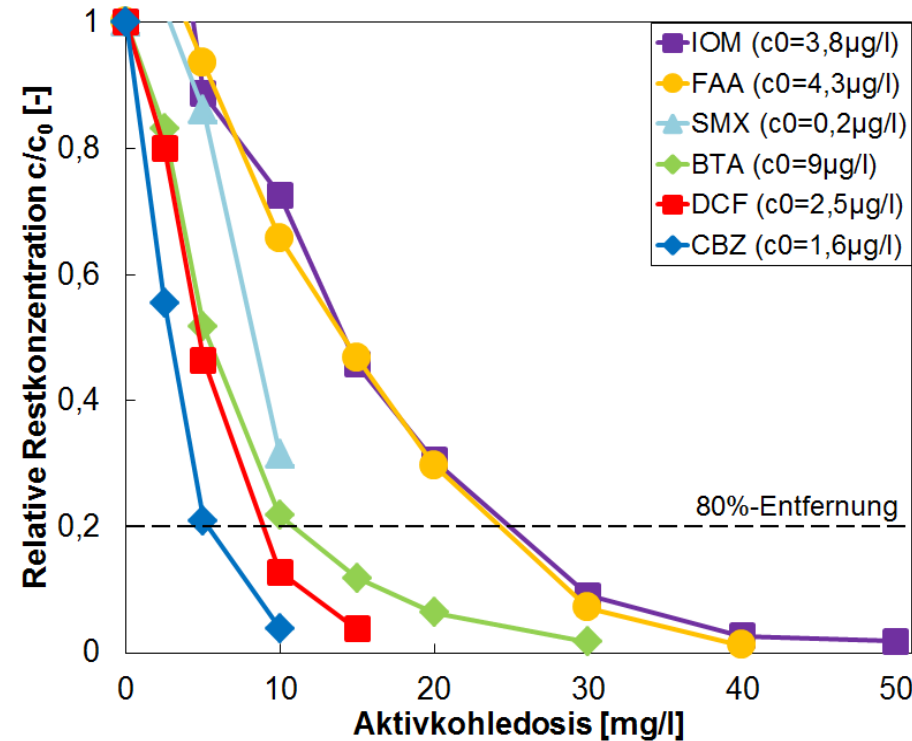
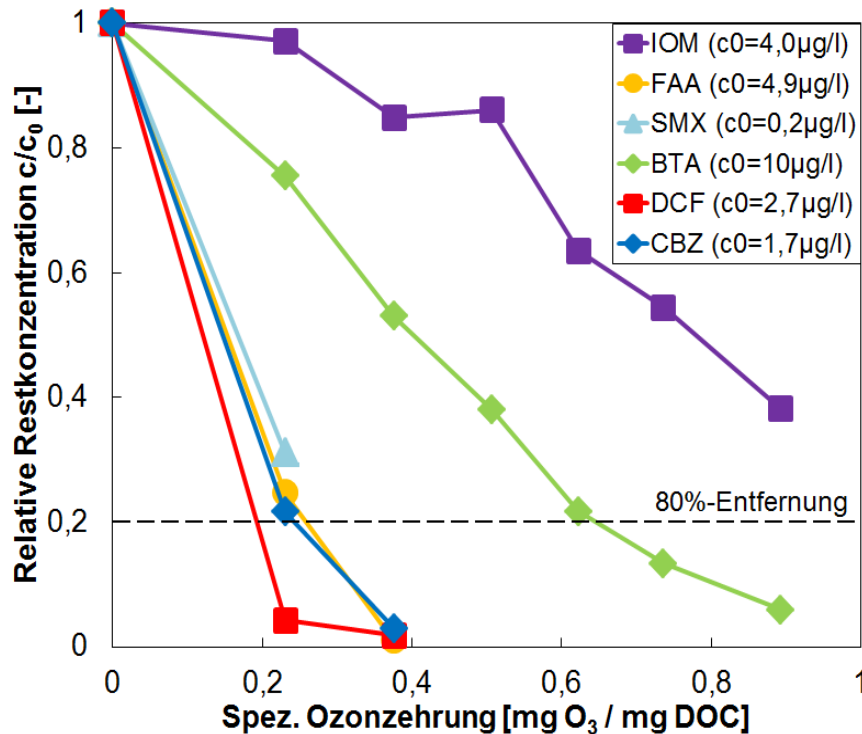
- PAK-Dosierung bezogen auf DOC-Konzentration zeigt vergleichbare relative Spurenstoff-Entfernungen



Durchbruchskurven bei GAK in Kleinsäulenversuchen (RSSCT)



Verfahrensvergleich Ozon - PAK

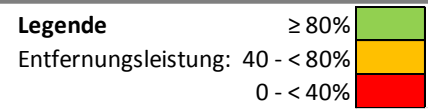


Jedes Verfahren hat eine unterschiedliche Selektivität gegenüber den Spurenstoffen

Verfahrensvergleich

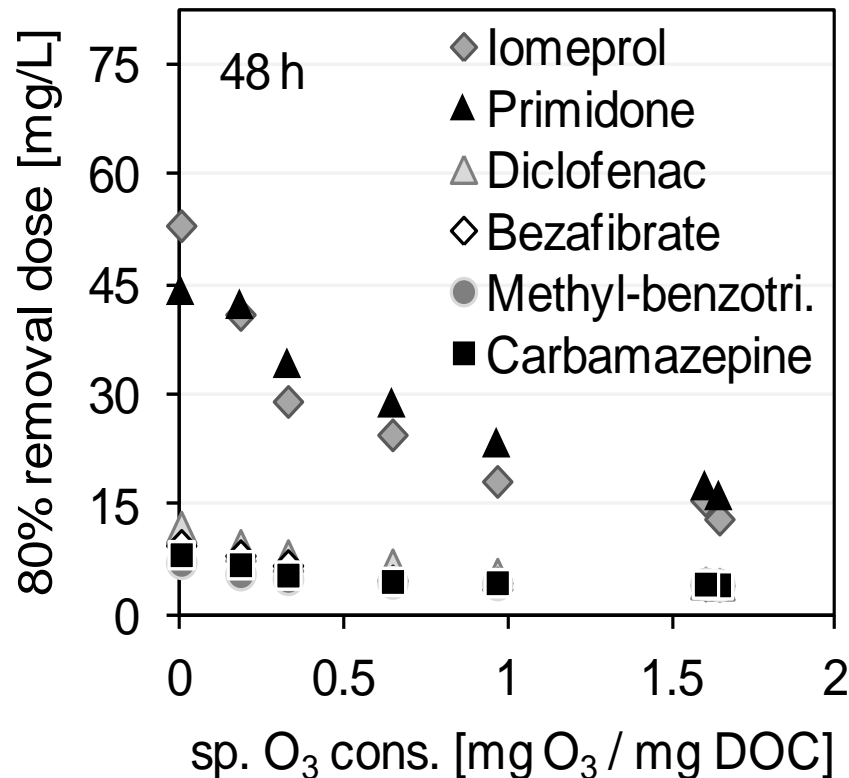
		Labor		Pilot		„Kosten“		durchschnittlicher Eliminationsgrad [%]															
						g CO ₂ /m ³ _{OWAAb.}	cent/m ³ _{OWAAb.}	ATS	GAB	IOP	ACE	PRI	BEZ	BTA	MET	SMX	FAA	DCF	CBZ				
KW SCHÖ	Ozon		X	4,8 mg/L		47		2.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green			
				8,4 mg/L		79		3.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	
				12 mg/L		111		4.1	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Ozon +Filter		X	4,8 mg/L		67		4.8	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	
				8,4 mg/L		99		5.8	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
				12 mg/L		131		6.8	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	PAK +Filter	X	12 mg/L		128		4.9	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			30 mg/L		290		7.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			48 mg/L		448		9.3	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
	PAK Simultan	X	12 mg/L		106		2.0	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			30 mg/L		264		4.0	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			48 mg/L		422		6.0	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
OWA TEGEL	Ozon		X	4 mg/L		68		3.0	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow		
				7 mg/L		114		4.4	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
				10 mg/L		160		5.7	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
	PAK	X	8 mg/L		131		2.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			20 mg/L		326		4.7	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			32 mg/L		521		7.1	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
	GAK	X	50.000 BV		67		2.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			20.000 BV		135		4.5	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
			8.000 BV		306		11.8	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
	GAK (2.Schicht)		X	50.000 BV		48		0.9	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
20.000 BV					116		2.2	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
8.000 BV					287		5.5	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	

1 Pilotversuch, ungeeignete Kohle





Synergie von Ozonung und Adsorption



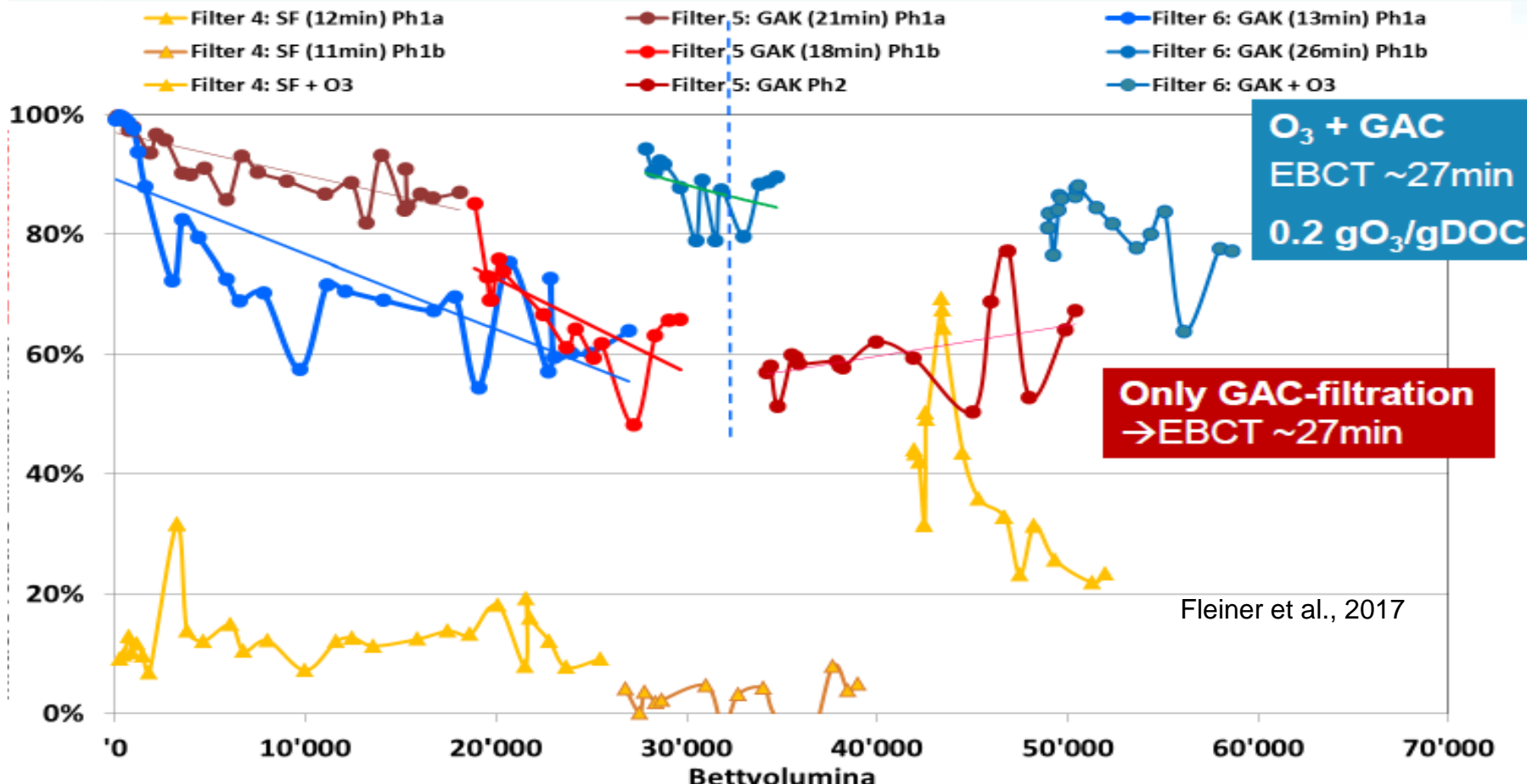
Die Ozonung vermindert den AK-Bedarf für Spurenstoffe: Synergie

Zusätzlich: biologischer Abbau in GAK-Filtern



Entfernung von 12 Schweizer Indikatoren in GAK-Filtern

Overview since start of experiments





Forschungsbedarf

- Weitergehende Aufklärung des Stoffinventars in Abwässern
- Ist die biologische Abwasserreinigung aufrüstbar?
- Gibt es umsetzbare Vermeidungsoptionen an den Quellen?
- Wie und wann kommen wir zu den Grenzwerten für Gewässer?
- Welche Vorteile hat die Kombination von Ozon und Aktivkohlefilter?
- Wie entscheiden wir zwischen den diversen Varianten in einem konkreten Fall?
- Welche Kostenmodelle sind hier umsetzbar? Siehe Schweizer Modell.



Wir danken dem BMBF, der EU, dem Berliner Senat und den BWB für die Förderung der Vorhaben



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



RiSKWa

Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



EUROPÄISCHE UNION
Europäischer Fonds für
regionale Entwicklung
Investition in Ihre Zukunft



...eine Chance durch Europa!



Partner



Zweckverband
Landeswasserversorgung



Umwelt
Bundesamt



KOMPETENZ ZENTRUM
Wasser Berlin