

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Mit Vorschlag zur Einarbeitung der Stellungnahme von Schleswig-Holstein

LAWA - Unterausschuss

„Elimination von gefährlichen Stoffen“

Dr. Engelmann, Sachsen

Dr. Heidemeier, UBA

Jung, Rheinland-Pfalz

Dr. Mertsch, Nordrhein-Westfalen (Obmann)

Dr. Müller, Bayern

Müller, Hessen

Wizgall, Baden- Württemberg

1.	Einleitung	3
2.	Ziel und Vorgehensweise	6
3.	Vorkommen gefährlicher Stoffe in Kläranlagenabläufen, Gewässern und Klärschlamm	8
3.1	Betrachtete Stoffgruppen.....	9
3.1.1	Industriechemikalien	10
	Körperpflegemittelzusätze (“personal care products”)	12
3.1.2	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSM)	13
3.1.3	Arzneimittel	14
3.1.4	Hormone und sonstige endokrin wirksame Substanzen (EDCs)	16
3.2	Zusammenstellung und Bewertung kritischer Stoffe.....	18
4.	Verbesserung der Elimination gefährlicher Stoffe aus kommunalem Abwasser.....	23
4.1	Optimierung des Reinigungsprozesses.....	24
5.	Zusammenfassung	29
6.	Literatur	31
Anhang	37

1. Einleitung

Das Verbringen von gefährlichen Stoffen, wie Schwermetallen und organischen Schadstoffen in die Umwelt verlangt aus Gründen der Nachhaltigkeit und Vorsorge eine besondere Aufmerksamkeit. Diese Stoffe finden sich in der gesamten aquatischen Umwelt wieder. Die Wege dorthin verlaufen nach Ansicht des Sachverständigenrates für Umweltfragen primär über das Abwasser sowie über Bodenbelastungen aus der Landwirtschaft und Abfallablagerungen, die sich über Abschwemm- oder Auswaschvorgänge in Oberflächengewässer oder in das Grundwasser verlagern können.

Verschiedene Untersuchungen haben den Nachweis einer Vielfalt von Human- und Tierpharmaka sowie von Umweltchemikalien und ihrer Metaboliten in der aquatischen Umwelt geliefert.

Durch Fortschritte in der Abwasserreinigung von Städten und Gemeinden sowie bei der Industrie konnten in den vergangenen Jahren deutliche Qualitätsverbesserungen der deutschen Fließgewässersysteme erreicht werden. In seinem Umweltgutachten 2004 wies der Sachverständigenrat für Umweltfragen auf weiteren Handlungsbedarf bei Schwermetallen und bei organischen Schadstoffen sowie bei diffusen Einträgen aus der Landwirtschaft hin (SRU, 2004, Tz. 585).

Die relevanten gefährlichen Stoffe kommen in allen drei Umweltkompartimenten (Wasser, Boden, Luft) vor. Zum Teil sind sie biogenen Ursprungs, der größte Teil wird jedoch industriell für unterschiedliche Anwendungen des täglichen Lebens ebenso wie für gewerbliche und industrielle Zwecke hergestellt. Zu ihnen zählen Wasch- und Reinigungsmittel, Pharmaka, Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien sowie auch deren Metabolite. Nicht alle diese industriell erzeugten Produkte, die als Umweltchemikalien oder Arzneimittel in der Umwelt gefunden werden, sind das Ergebnis einer gezielten Synthese. Vielmehr gelangen insbesondere auch als Nebenprodukte entstandene organische Stoffe in die Umwelt und werden dort großflächig verteilt wiedergefunden.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Nach Ansicht des Sachverständigenrates ist von ca. 20 Mio. organischen chemischen Verbindungen anthropogenen wie biogenen Ursprungs auszugehen, von denen bis zu 5.000 Substanzen als potentiell umweltrelevant einzustufen sind. Dazu gehören:

- Stoffe, die sich in Organismen und in der Umwelt ablagern und toxisch wirken (PBT: persistent, bioakkumulativ und toxisch),
- Stoffe, die sich in Organismen und in der Umwelt ablagern, deren toxische Wirkung aber bisher noch nicht bekannt ist und
- Stoffe mit endokriner Wirkung.

Stoffe, die diese Kriterien erfüllen, werden hier als gefährliche Stoffe bezeichnet. Bei der Abwasserentsorgung erfolgen die Einträge von Umweltchemikalien und Humanarzneimitteln auf unterschiedliche Weise über (DOHMANN, 2003a):

- undichte Kanalisationssysteme,
- Mischwasserentlastungen in Kanalnetzen,
- kommunale Kläranlagen,
- industrielle Kläranlagen
- Versickerungsanlagen
- Kleinkläranlagen.

Die in Abwässern enthaltenen gefährlichen Stoffe gelangen also nicht ausschließlich über kommunale oder industrielle Kläranlagen in die Umwelt.

Durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) werden die bisherigen Regelungen zur Verminderung der Gewässerbelastung durch gefährliche Stoffe fortgeführt. Gefährliche Stoffe im Sinne der Richtlinie sind „Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die toxisch, persistent und bioakkumulierbar sind, und sonstige Stoffe und Gruppen von Stoffen, die in ähnlichem Maße Anlass zur Besorgnis geben“. Zu den gefährlichen Stoffen gehören neben Schwermetallen und einigen weiteren anorganischen und metall(oid)organischen Stoffen eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Wesentliches Ziel der Wasserrahmenrichtlinie ist es, eine Verschlechterung des Zustands der Oberflächengewässer zu vermeiden und bis Ende 2015 einen guten Zustand der Oberflächengewässer zu erreichen. Hierzu ist auch die Belastung der Gewässer durch gefährliche Stoffe zu bewerten und erforderlichenfalls zu vermindern.

Die EU-Kommission hat ein „Nichterschöpfendes Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe“ als Anhang VIII und eine erste Liste europaweit bedeutsamer Stoffe als „Liste prioritärer Stoffe“ als Anhang X in die Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen. Ein Teil der prioritären Stoffe wurde durch die EU-Kommission dabei als prioritär gefährlich eingestuft. Für die prioritären Stoffe wird die EU-Kommission in Kürze Qualitätsnormen für die Bewertung der Konzentration in den Gewässern (Immissionswerte) veröffentlichen. Dabei werden auch durch die EU bereits auf der Grundlage der Richtlinie 76/464/EWG festgelegte Immissionswerte aktualisiert. Ergänzend bereitet die EU-Kommission Vorgaben zur Emissionsbegrenzung für die prioritären Stoffe vor. Da die Emissionen prioritär gefährlicher Stoffe in die Gewässer beendet werden soll, wird für diese Stoffe ein besonders strenger Maßstab angesetzt („phasing out“).

Für weitere Schadstoffe der in dem Anhang VIII der Wasserrahmenrichtlinie aufgeführten Stoffgruppen sind durch die Mitgliedstaaten in eigener Zuständigkeit Qualitätsnormen festzulegen. Dies erfolgt durch Rechtsverordnungen der Länder auf der Grundlage einer in der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) abgestimmten Musterverordnung, in die auch die bereits zur Umsetzung des Artikels 7 der Richtlinie 76/464/EWG festgelegten Immissionswerte (Qualitätsziele) übernommen wurden. Erforderliche Regelungen zur Verminderung der Belastung sind ebenfalls durch die Mitgliedstaaten zu treffen.

2. Ziel und Vorgehensweise

Aus den bisherigen Untersuchungen der Länder ist bekannt, dass ein wesentlicher Teil der in Gewässern nachgewiesenen Konzentrationen von Schwermetallen sowie einer Reihe von organischen Spurenstoffen auf Einleitungen aus kommunalen Abwasseranlagen (Kläranlagen und Regenwasserentlastungsanlagen) zurückzuführen ist.

Aufgabe des LAWA-Unterausschusses ist es, eine Zusammenstellung und Auswertung der durchgeführten Untersuchungen zu gefährlichen (organischen) Stoffen in kommunalen Kläranlagen durchzuführen, mit dem Ziel der Bewertung der Relevanz gefährlicher Stoffe im Ablauf kommunaler Kläranlagen. **Da ausreichende Informationen zu Schwermetallen vorliegen, wurde die Auswertung auf gefährliche organische Schadstoffe eingegrenzt.**

Im Auftrag der LAWA werden in diesem Bericht die Ergebnisse von den in den Ländern durchgeführten Untersuchungen organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen zusammengestellt. Ergänzend wird auf Untersuchungen des Landes Baden-Baden-Württemberg zur Belastung des aus kommunalen Abwasseranlagen abgeschlagenen Niederschlagswassers hingewiesen, da dieser Eintragspfad von vorrangiger Bedeutung für an Schwebstoffe gebundene gefährliche Stoffe ist. Ziel ist es, die Bedeutung gefährlicher Stoffe im Ablauf kommunaler Abwasseranlagen zu bewerten.

Im Einzelnen beinhaltet der Bericht folgende Aspekte:

1. Zusammenstellung der von den Ländern zur Verfügung gestellten Daten zu organischen Spurenstoffen in kommunalen Abwasseranlagen,
2. Hinweise zum Abbauverhalten organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen auf der Grundlage verfügbarer Messwerte aus dem Zulauf und dem Ablauf der Anlagen,

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

3. Hinweise zur Herkunft der organischen Spurenstoffe,
4. Ermittlung der organischen Spurenstoffe, die zur Überschreitung von Immissionswerten führen können,
5. Anreicherung organischer Spurenstoffe im Klärschlamm,
6. Literaturangaben zur Elimination organischer Spurenstoffe durch biologische und chemisch-physikalische Verfahren zur Abwasserbehandlung.

Der Bericht greift auf die Ergebnisse von Messungen zurück, die in Bayern, Bremen, Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen, Rheinland – Pfalz, Schleswig-Holstein und Sachsen zwischen 1998 und 2004 durchgeführt wurden (Adler et al., 2001; BLAC, 2003; BLfW, 2004; HMULV, 2003; LAUBW, 2002; MUNLV, 2004; MUNLV, 2004; MUNLV, 2004a; MUVBW, 2000; MUVBW, 2001; MUVBW, 2003; Schäfer et al., 2004; STUA-Aachen, 2001; STUA-Aachen, 2003; STUA-Münster, 2004, LUWG 1996-2002). Ferner wurden bisher unveröffentlichte Messreihen, die von den Bundesländern Hessen, Bremen und Sachsen zur Verfügung gestellt wurden, einbezogen. Die Bezeichnungen der entsprechenden Messreihen und gegebenenfalls auch die zugehörigen Literaturquellen werden in den Übersichtstabellen A1-A12 für jeden Stoff einzeln angegeben.

Immissionswerte für Gewässer sowie PNEC-Werte entstammen den nachstehenden Quellen: (ARCEM, 2003; BLAC, 2003; EU, 2000; EU-RA-BPA, 2003; EU-RA-DBP, 2001; EU-RA-NP, 2002; HERA-LAS, 2004; LUA-Brandenburg, 2002; Lutzhoft et al., 1999; MUNLV, 2004a; OSPAR, 2000; RL-EC/QS, 2004;; UBA, 2004)

Bei der Bewertung der Analyseergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die eingesetzten Analysemethoden sehr unterschiedlich sind.

3. Vorkommen gefährlicher Stoffe in Kläranlagen- abläufen, Gewässern und Klärschlamm

Quellen für gefährliche Stoffe im kommunalen Abwasser sind die Herstellung und Anwendung von gefährlichen Stoffen und ihr Eintrag über indirekt einleitende Industrie- und Gewerbebetriebe, Haushalte (Haushaltschemikalien, Medikamente) und belastetes Niederschlagswasser (Straßen, Parkplätze, Dachflächen).

In Folge der Verbesserung der analytischen Nachweismöglichkeiten konnten in den letzten Jahren zahlreiche gefährliche Stoffe und Stoffgruppen wie beispielsweise Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt nachgewiesen werden. Das aus den neuen Erkenntnissen resultierende Problembewusstsein führt zu der Frage, inwieweit der Anfall gefährlicher Stoffe im Abwasser vermieden oder vermindert werden kann. Inzwischen liegen Forschungsarbeiten zu einer Vielzahl von Handlungsansätzen vor.

3.1 Betrachtete Stoffgruppen

Um die zahlreichen gefährlichen Stoffe sinnvoll zu unterteilen, werden sie in der vorliegenden Studie mehreren Hauptgruppen zugeordnet. Einzelne Stoffe können mehreren unterschiedlichen Stoffgruppen zugeordnet werden, weil sowohl Aussagen zur Herkunft der Belastung als auch zur Wirkung getroffen werden.

Die größte Gruppe bilden die **Industriechemikalien**. Darunter fallen synthetische Stoffe, die als Haupt- oder Nebenprodukte bei den industriellen Prozessen entstehen und oftmals persistente und bioakkumulative Eigenschaften aufweisen. Sie gelangen in industrielles, gewerbliches aber auch häusliches Abwasser und können somit über die Kläranlagenabläufe in Oberflächengewässer eingetragen werden. Im Folgenden werden auch die **PAK** als Industriechemikalien eingeordnet.

Eine weitere relevante Gruppe der **Industriechemikalien** umfasst die **Körperpflegemittel (personal care products)**. Manche Inhaltsstoffe dieser Gruppe sind ebenfalls persistent, toxisch und stark bioakkumulativ, was zur Anreicherung im Fettgewebe, Klärschlamm und Sediment sowie zu toxischen oder allergenen Effekten beim Menschen und bei aquatischen Lebewesen führen kann.

Eine weitere wesentliche Gruppe sind die Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (**PSM**), die in der Land- und Forstwirtschaft sowie in Haushalten zur Unkraut- und Schädlingsvernichtung eingesetzt werden. In Oberflächengewässer gelangen die PSM mit Regenwasserabläufen von landwirtschaftlich genutzten Flächen oder über kommunale Abwasseranlagen.

Auch solche **Arzneimittel**, die biologisch schwer abbaubare Substanzen sind, werden während der mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung schlecht eliminiert und in Gewässern nachgewiesen. Auch **Hormone** und **natürliche endokrin wirksame Substanzen (EDC)**, die meistens aus dem häuslichen Abwasser stammen, kommen in Oberflächengewässern vor. Sie können aquatische Organismen schädigen, indem sie ihr Endokrinsystem negativ beeinflussen. Für Arz-

neimittel, Hormone und natürliche EDCs gibt es zurzeit noch keine allgemein gültigen Immissionswerte für Gewässer.

3.1.1 Industriechemikalien

Eine Übersicht der Messreihen für abwasserrelevante Industriechemikalien ist Anlage A1 zu entnehmen. Die Gruppe der Industriechemikalien ist sehr heterogen zusammengesetzt und beinhaltet unter anderem Tenside, Weichmacher, Moschusduftstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Flammschutzmittel und PAK. Die bisher in Kläranlagenabläufen untersuchten und erfassten 205 Stoffe entsprechen jedoch nur einem kleinen Anteil der mehrere tausend synthetisch hergestellten Verbindungen.

Aus Anlage A1 wird ersichtlich, dass einige Verbindungen in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in mehreren der bereits durchgeführten Studien erfasst wurden. Deswegen sind die ermittelten Konzentrationen für diese Stoffe als weitgehend repräsentativ zu betrachten. Der Vergleich der Daten im Kläranlagenablauf mit Immissionswerten und PNEC-Werten wird in Anlage A5 durchgeführt. Dieser Vergleich dient lediglich dazu, zu ermitteln, bei welchen Stoffen Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen bei hohem Abwasseranteil an der Wasserführung im Gewässer zur Überschreitung von Immissionswerten und PNEC-Werten führen können. Im Folgenden und in den Tabellen werden Immissionswerte und PNEC-Werte als Zielwerte (für die Gewässer) zusammengefasst.

In den Abläufen kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen liegen bereits die Konzentrationen der meisten erfassten Substanzen unter dem jeweiligen Zielwert für das Gewässer. Bei Alkylphenolen (**Nonylphenol, Oktylphenol**) und deren Vorläuferverbindungen (**NPEO, NPEC**), sowie **Bisphenol A**, und der **PAK** können Einleitungen aus Kläranlagen zu Überschreitungen der Zielwerte für die Gewässer führen. Es wird darauf hingewiesen, dass bis Ende 2004 NP und NPEO

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

europaweit in allen gewässerrelevanten Anwendungsbereichen zu ersetzen waren. (Richtlinie 2003/53/EG).

Für manche Industriechemikalien kann keine Bewertung durchgeführt werden, weil die jeweiligen Zielvorgaben niedriger als die Bestimmungsgrenzen sind oder keine Zielwerte vorliegen.

Auf Grund ihrer hohen Persistenz und ihrer Neigung zur Bioakkumulation sollten zukünftig auch die **Flammschutzmittel** (chlorierte **Organophosphate** und polybromierte Diphenylether (**PBDE**)) näher betrachtet werden. Für die meisten Organophosphate gibt es bisher keine Zielwerte. Bestimmte PBDE sind im Anhang X der WRRL als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft. Daher werden durch die EU-Kommission eine Qualitätsnorm für die Konzentration dieser Stoffe in den Gewässern sowie Regelungen zur Emissionsverminderung vorbereitet. Ziel der WRRL ist es, die Einleitung prioritär gefährlicher Stoffe zu beenden.

Über Herkunft von Bisphenol A (BPA) im Abwasser ist wenig bekannt, obwohl es eine der meist produzierten Chemikalien ist (BUA, 1995). Es wird vermutet, dass BPA mit Toilettenpapier (häusliches Abwasser) und Reifenabrieb (Regenwasser) zur Kläranlage kommt (Gehring et al., 2002). PAK können sowohl industrieller aber auch natürlicher Herkunft sein und kommen, z.B. aus Verbrennungsvorgängen, ubiquitär in Schmutzwasser und Regenwasser vor. Der überwiegende Eintrag in die Gewässer dürfte nach unveröffentlichten Untersuchungen in Hessen und Baden-Württemberg vorwiegend aus kommunalen Regenwasserentlastungsanlagen erfolgen. Wegen der weitgehenden Anwendungsverbote für PAK-haltige Produkte sind Einleitungen aus der Industrie für die Abwasserbelastung nur von nachrangiger Bedeutung.

Die geringen Konzentrationen einer Reihe von Industriechemikalien in Kläranlagenabläufen lassen sich auf eine gute Vorbehandlung des Industrieabwassers vor der Einleitung in das Kanalnetz oder auf eine gute Leistung kommunaler Kläranlagen zurückführen. Der Großteil dieser Stoffe wird jedoch über den Klärschlamm-pfad ausgetragen.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Die Messreihen zu Industriechemikalien in deutschen Klärschlämmen sind in Anlage A9 zusammengestellt.

Körperpflegemittelzusätze (“personal care products”)

Manche Bestandteile von Kosmetika und Körperpflegeprodukten sind persistent sowie bioakkumulativ und besitzen toxische Wirkungen in Bezug auf aquatische Organismen. Beispielsweise wird Triclosan, ein Desinfektions- und Konservierungsmittel, oft in Produkten wie Zahnpasta zugesetzt, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen und eine antibakterielle Wirkung zu erzeugen. Triclosan wurde in Kläranlagenabläufen in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/L nachgewiesen, obwohl dieser Stoff in Kläranlagen bis 97 % eliminiert wird (Anlage A1, Anlage A5). Triclosan reichert sich im Schlamm an und überschreitet dabei den PNEC-Wert für Bodenorganismen (Anlage A11 und Anlage A15). Über das Vorkommen in Gewässer liegen keine Daten vor.

Moschusverbindungen werden in Waschmittel sowie Parfums als Duftstoffe eingesetzt. Wegen ihrer Persistenz und Neigung zur Bioakkumulation stellen sie ebenfalls eine mögliche Gefahr für die aquatische Umwelt dar. Die Konzentrationen in Kläranlagenabläufen liegen allerdings unter den PNEC-Werten für Oberflächengewässer (Anlage A1, Anlage A5). Die Konzentrationen von **Galaxolid** und **Tonalid** im Klärschlamm überschreiten die PNEC-Werte für Kompartiment „Boden“ (Anlage A9, Anlage A13).

Phthalate werden auch bei der Herstellung von Kosmetika verwendet. Außer rein toxischen Effekten können sie auch Störungen des endokrinen Systems hervorrufen. In Kläranlagenabläufen liegen die Messwerte knapp unter dem Zielwert (Anlage A1, Anlage A5). Im Klärschlamm werden sie allerdings stark aufkonzentriert. (Anlage A9, Anlage A13).

3.1.2 Pflanzenschutzmittel (PSM)

Die Messreihen für **PSM** in Kläranlagenabläufen sind in Anlage A2 zusammengestellt. Insgesamt wurden 149 Verbindungen analysiert. Für die meisten erfassten Einzelstoffe sind ausreichend Daten vorhanden. Eine Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationen mit den Immissionswerten für Gewässer ist in Anlage A6 enthalten. Dieser Vergleich dient lediglich dazu, zu ermitteln, bei welchen Stoffen Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen bei hohem Abwasseranteil an der Wasserführung im Gewässer zur Überschreitung von Immissionswerten führen können.

Durch Verdünnung werden in Gewässern die entsprechenden Konzentrationen verringert, sodass im Gewässer nur ein Teil der Wirkstoffe nachweisbar ist. In manchen Fällen übersteigt die jeweilige Bestimmungsgrenze den Immissionswert um mehrere Zehnerpotenzen. Deswegen ist eine abschließende Bewertung für diese PSM nicht möglich. Bezüglich der PSM-Elimination auf Kläranlagen liegen nur wenig Daten vor. Aus Schleswig-Holstein liegen für die Mehrzahl der dort aktuelle untersuchten 81 PSM Langzeituntersuchungen des Abbauverhaltens in Flusswasser unter definierten Bedingungen vor. Diese Daten erlauben eine Gliederung der Stoffe in unterschiedliche Stabilitätsbereiche.

Die Datenlage hinsichtlich des PSM-Vorkommens in Klärschlämmen (Anlage A10 und Anlage A14) ist auf 35 Einzelsubstanzen begrenzt. Es ist allerdings ersichtlich, dass Organozinnverbindungen in erheblichen Konzentrationen im Schlamm akkumuliert werden können.

Eine Studie der PSM-Vorkommen in niedersächsischen Fließgewässern für die Jahre 1994 bis 2001 zeigt zusätzlich, dass viele von den oben genannten Stoffen (Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, MCPA, MCPP, Mevinphos, Simazin, Trifluralin etc.) in Oberflächengewässern eine sehr hohe Relevanz besitzen und die zugehörigen Grenzwerte oft überschritten werden (Schäfer et al., 2004). In dem hessischen Fluss Nidda wurden im Jahr 2002 die Immissionswerte für 2,4-DP, MCPA, Mecoprop (MCPP) und Diuron überschritten (HMULV, 2003).

Für die Mehrheit dieser Stoffe kann der Eintragungspfad bis zur kommunalen Kläranlage zurückverfolgt werden. Ein Statusbericht über gefährliche Stoffe in hessischen Oberflächengewässern kommt zu dem Schluss, dass der überwiegende Teil der Gewässerbelastung mit PSM durch die Einleitungen aus landwirtschaftlichen Betrieben über öffentliche Kläranlagen zustande kommt (HMULRV, 2003). Dabei handelt es sich hauptsächlich um Reinigungsabwässer der Ausbringungsgeräte und um die in den Geräten noch enthaltenden Reste der Spritzlösungen. Durch einen kleinen Teil der Anwender werden die Regelungen und Empfehlungen zur Verminderung der Abwasser- und Gewässerbelastung bei der Entleerung und Reinigung der Geräte nicht ausreichend beachtet. Die beobachteten Überschreitungen könnten weitgehend durch die Umsetzung der Regelungen und Empfehlungen zur sachgerechten Entleerung und Reinigung der Pflanzenschutzgeräte vermieden werden. Abwassereinleitungen aus der Herstellung der PSM spielen eine untergeordnete Rolle.

Untersuchungen aus Schleswig-Holstein deuten darauf hin, dass diffuse Einträge aus Abschwemmungen und Interflow sowie Dränung landwirtschaftlicher Flächen den Hauptanteil der PSM-Belastung der dortigen Fließgewässer verursachen.

3.1.3 Arzneimittel

In den letzten Jahren konnten wegen der Fortschritte bei der chemischen Analytik in zunehmender Maße Arzneimittelwirkstoffe in den Gewässern nachgewiesen werden. Als die Hauptquelle konnte das kommunale Abwasser identifiziert werden, wobei Deponiesickerwässer und Abwässer aus der Tierhaltung ebenfalls zur Gewässerbelastung beitragen können.

Die Messreihen in Kläranlagenabläufen (Anlage A3 und Anlage A7) berücksichtigten mehr als 90 Wirkstoffe und zeigten auf, dass die Konzentrationen der meisten Arzneimittelwirkstoffe in oberen ng- oder unteren µg/l-Bereich liegen und bei einem wesentlichen Teil der Wirkstoffe während der Abwasserbehandlung nur in sehr geringem Umfang eliminiert werden.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Eine Risikoabschätzung zur Bedeutung der Arzneimittel für den Gewässerschutz wurde auf EU-Ebene noch nicht durchgeführt, weil bisher nur wenige Studien zur Ermittlung der Einflüsse dieser Stoffe auf die aquatische Umwelt vorliegen. Nur einzelne PNEC-Werte für aquatische Organismen sind bekannt. Als auffällige Stoffe in Kläranlagenabläufen wurden Carbamazepin, Ciprofloxazin, Clarithromycin, Clofibrinsäure und Propranolol identifiziert.

Untersuchungen des Klärschlamm zeigen, dass keine bedeutende Akkumulation von Arzneimittelwirkstoffen im Klärschlamm stattfindet. Dies ist dadurch bedingt, dass die meisten Arzneimittel sehr hydrophil sind und nicht am Schlamm adsorbieren.

Auf der Grundlage eines umfangreichen Untersuchungsprogramms von Bund und Ländern hat die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19.-20. November 2003 folgenden Beschluss gefasst:

1. Die UMK nimmt den Bericht des Bund-/Länder-Ausschusses Chemikaliensicherheit zu "Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse" zur Kenntnis. Arzneimittel haben ein produktinhärentes toxikologisches Potential und gelangen mit Kommunal- oder Krankenhausabwässern ganzjährig und flächendeckend in die aquatische Umwelt. Besorgniserregend ist, dass bislang nur sehr wenig vermarktete Arzneimittel auf ihre Umweltwirkungen untersucht sind. Die UMK hält es daher für notwendig, dass zukünftig Arzneistoffe in Untersuchungsprogrammen der Länder und des Bundes zur Überwachung der Umwelt erheblich stärker berücksichtigt werden.
2. Die Umweltministerinnen, -minister und -senatoren der Länder bitten die Bundesregierung, darauf hinzuwirken,
 - dass auf europäischer Ebene ein Altarzneimittelprogramm aufgenommen wird, das auch die Umweltaspekte umfasst.
 - dass zukünftig im europäischen Zulassungsverfahren für neue Arzneimittel eine Bewertung möglicher Auswirkungen auf die Umwelt nach gesetzlich festgelegten Ausführungsbestimmungen erfolgt. Wenn bei Tierarzneimitteln im Zulassungsverfahren erhebliche negative Umweltauswirkungen erkenn-

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

- bar sind, soll dies zu Maßnahmen bis hin zur Versagung der Zulassung führen können.
- dass eine EU-weite fachliche Plattform zum Thema Umweltbewertung von Arzneimitteln installiert wird.
3. Die Umweltministerinnen, -minister und -senatoren der Länder bitten den Bundesumweltminister, das UBA zu beauftragen, Arzneistoffe, die in relevanten Mengen, auch als stabile Metaboliten, in die Umwelt gelangen können, zu identifizieren und ggf. neue Testmethoden insbesondere für chronische Arzneistoffexpositionen zu entwickeln. Arzneimittel und Metaboliten mit hohem toxischem Potenzial sowie mit hoher Persistenz und starkem Akkumulationsverhalten sind auch dann zu berücksichtigen, wenn sie in nur relativ geringen Mengen in die Umwelt gelangen können.
 4. Die UMK bittet das BLAC-Vorsitzland, den Bericht und den Beschluss der GMK und der AMK mit der Bitte um Kenntnisnahme und Unterstützung zuzuleiten.
 5. Die UMK bittet die GMK, die Möglichkeit des Auftretens von Arzneistoffen aus der Verwendung von Human- und Tierarzneimitteln sowie pharmakologisch wirksamen Futtermittelzusatzstoffen im Trinkwasser zu prüfen und gegebenenfalls Untersuchungen zu erwägen und in ihrem Zuständigkeitsbereich auf Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Arzneistoffen in die Umwelt hinzuwirken und die UMK hierüber zu informieren.
 6. Die UMK bittet die AMK zu prüfen, welche Maßnahmen ergriffen werden können, um den Eintrag von Tierarzneimitteln in die Umwelt, insbesondere von Tetracyclinen in Böden, zu minimieren und die UMK hierüber zu informieren.
 7. Der Bund wird gebeten, bis zur 64. UMK über die bis dahin ergriffenen Maßnahmen zu berichten.

3.1.4 Hormone und sonstige endokrin wirksame Substanzen (EDCs)

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

In einigen Gewässern, die durch kommunale Abwassereinleitungen stark geprägt sind, wurden Geschlechtveränderungen und andere Entwicklungsstörungen bei aquatischen Lebewesen nachgewiesen (Sumpter, 2002). In den meisten Fällen wird eine Verweiblichung männlicher Fische beobachtet. Stoffe mit östrogenen Wirkung können sich in vielen Fällen auch frühzeitig durch den Anstieg des Biomarkers Vitellogenin bemerkbar machen (Sumpter and Jobling, 1995). Vitellogenin ist ein Dotterprotein, welches essentiell bei der Bildung der Eier in Fischweibchen ist. Als Ursache für die Bildung bei männlichen Fischen wurden Störungen des endokrinen Systems durch Hormone und hormonähnliche Substanzen genannt. Es gibt auch hormonwirksame Substanzen mit androgener Wirkung, z.B. TBT.

Es wurden auch Einzelsubstanzen bestimmt, deren hormonelle Wirkung besonders ausgeprägt ist. In der Regel sind dies natürliche und synthetische Hormone. Bei den Hormonen handelt es sich meistens um Estrogene, die vom menschlichen Körper ausgeschieden werden und über Kläranlagenabläufe in die Gewässer gelangen. In Kläranlagenabläufen (Anlage A4 und Anlage A8) liegen Konzentrationen von **17- β -Estradiol**, **17- α -Ethinylestradiol**, **Estriol** und **Estron** im unteren ng/L-Bereich vor und können die PNEC-Werte überschreiten. Außerdem wurde für manche Stoffe pflanzlicher Herkunft eine endokrine Wirkung nachgewiesen (Anlage A4 und Anlage A8). Zurzeit liegen allerdings für diese Stoffe keine PNEC-Werte vor.

Die schon erwähnten Industriechemikalien wie Alkylphenole, Phthalate und Bisphenol A (Punkt 2.3) sowie manche PSM (DDT, Organozinnverbindungen) (Punkt 2.4) sind ebenfalls endokrin wirksam, wobei die Wirkung um mehrere Potenzen schwächer ist als die von den Hormonen. Die Konzentrationen von Bisphenol A (**BPA**), **Nonylphenol (NP)**, **Octylphenol (OP)**, **NPEC**, **NPEO** und **Tributylzinn** in Kläranlagenabläufen überschreiten teilweise die Zielwerte für Gewässer.

EDCs werden auch in Klärschlamm nachgewiesen (Anlage A12 und Anlage A16).

Die von endokrin wirksamen Substanzen ausgehende Gefahr resultiert aus der Möglichkeit einer additiven oder sogar einer synergistischen Wirkung (Kortenkamp and Altenburger, 1999; Kortenkamp et al., 2003). Dies bedeutet, dass für die Bewertung des Kläranlagenablaufs ein Summenparameter wie „das estrogene Potenzial des Wassers“ oder **Estradiol-Äquivalent (EEQ)** besser geeignet wäre als PNEC-Werte für Einzelsubstanzen.

3.2 Zusammenstellung und Bewertung kritischer Stoffe

Die vorliegende Literaturstudie zeigt auf, dass es eine Reihe von gefährlichen organischen Stoffen (vgl. Tab. 1) gibt, bei denen die Konzentrationen im Ablauf kommunale Abwasseranlagen über den Immissionswerte oder PNEC-Werte liegen können. Ebenso ist die Akkumulation gefährlicher Stoffe in Schlämmen der Abwasserreinigung (Anlage A9 - A12 und Anlage A13 - A16) festzustellen.

In den Tabellen A5 bis A8 sind für jeden Einzelstoff die Daten aus allen hier ausgewerteten Untersuchungsreihen zusammengefasst. Es wird jeweils (soweit bekannt) die Bandbreite der Eliminationsraten in Kläranlagen angegeben, die sich bei Betrachtung aller hier berücksichtigten Untersuchungen ergibt. Außerdem wurde ein Vergleich der Kläranlagenablaufwerte mit den Zielwerten für Gewässer durchgeführt. Hierbei wurden die jeweiligen Randbedingungen für die Einhaltung von Zielwerten (Maximal-, 90 Perzentil- und Mittelwert) berücksichtigt. Dieser Vergleich soll darstellen, bei welchen Stoffen Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen bei hohem Abwasseranteil im Gewässer zu einer Überschreitung der entsprechenden Gewässerzielwerte führen können. Bei derartigen Stoffen ist der in diesem Sinne überschrittene Zielwert jeweils gekennzeichnet.

Bei diesem Vergleich wurden Messungen in Schwebstoffen nicht berücksichtigt.

Zusätzlich wird angemerkt, dass für bestimmte Industriechemikalien und PSM die Bestimmungsgrenzen teilweise über den zugehörigen Gewässerzielwerten liegen, so dass keine Aussagen über deren Relevanz möglich war, wenn sämtliche Messwerte die Bestimmungsgrenze unterschritten.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Bei der Auswertung der Ergebnisse für Arzneimittelwirkstoffe sowie Hormone und EDC's war eine derartige Differenzierung nicht erforderlich. Hier lag bei allen Stoffen mit einer Bestimmungsgrenze über dem Gewässerzielwert mindestens ein Maximalwert vor, der die Bestimmungsgrenze, und damit auch den Gewässerzielwert, überschritt.

Zusammenfassend resultiert auf dieser Grundlage das in den folgenden Tabellen zusammengefasste Bild:

Tabelle 1: Stoffe, die in Kläranlagenabläufen in Konzentration oberhalb der Zielwerte für Gewässer gemessen wurden

a) Industriechemikalien mit Maximalwert KA-Ablauf > Gewässerzielwert	
Gruppe	Einzelstoff
Alkylphenole	NP
	NP1EC
	NP2EC
	NP2EO
	NPEO
	OP
Bisphenole	Bisphenol A
Phthalate	DEHP
PAK	Benzo(a)pyren

b) Pflanzenschutzmittel (PSM) mit Maximalwert KA-Ablauf > Gewässerzielwert
2,4-D
2,4-DP
Bentazon
Chloridazon
Chloridazon (i)
Chloridazon (n)
Chlorpyrifos
Chlortoluron
Dimethoat
Diuron
Isoproturon
MCPA
MCPP
Metazachlor
Parathion-methyl
Pentachlorphenol
Simazin
Terbuthylazin

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

c) Arzneimittelwirkstoffe mit Maximalwert KA-Ablauf > Gewässerzielwert
Carbamazepin
Ciprofloxacin
Clarithromycin
Clofibrat
Clofibrinsäure
Propranolol

d) Hormone und EDCs mit Maximalwert KA-Ablauf > Gewässerzielwert
Estradiol (17-beta)
Estriol
Estron
Ethinylestradiol (17-alpha)
Estradiol-Äquivalent

Im Rahmen dieses Berichtes wurden auch Daten zum Vorkommen der hier betrachteten gefährlichen Stoffe in Oberflächengewässern gesichtet. Dies war jedoch nicht unmittelbarer Gegenstand des Bearbeitungsauftrages. Da nur ein Teil der von den Bundesländern z.B. im Vollzug der Richtlinien 76/464/EWG und der WRRL (Einstufung des ökologischen Zustandes) erhobenen Daten vorlag, werden sie hier nicht dargestellt. Dennoch können daraus folgende Erkenntnisse angeführt werden:

1. Bei Industriechemikalien gibt es z. B. für Bisphenol A und für einzelne PCB-Kongeneren Überschreitungen der Gewässerzielwerte.
2. Bei PSM lagen Untersuchungen mit Überschreitungen von Immissionswerten oder von Umweltqualitätsstandards (EQS) des Entwurfs für eine Richtlinie zu Art. 16 WRRL z.B für folgende Stoffe vor: 2,4-D, 2,4-DP (Dichlorprop), Alachlor, Atrazin, Chloridazon, Chlortoluron, Dichlorvos, Dimethoat; Diuron, HCH (delta), MCPA, Mecoprop, Pentachlorphenol, Propazin, Simazin, Terbutylazin.
3. Bei Arzneimittelwirkstoffen lagen z. B. Untersuchungen mit Überschreitungen von PNEC-Werten für folgende Stoffe vor: Ciprofloxacin; Clarithromycin; Clofibrinsäure; Propranolol.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

4. Bei Hormonen und EDC's lagen z.B. Untersuchungen mit Überschreitungen von PNEC-Werten für folgende Stoffe vor: Estradiol (17-beta); Estriol; Estron; Ethinylestradiol (17-alpha).

Obwohl somit Informationen zum Vorkommen und zur grundsätzlichen Relevanz bestimmter Einzelstoffe in Kläranlagenabläufen (und Klärschlamm) vorliegen, sind diese keinesfalls ausreichend, um einen Gesamtüberblick über die Problematik zu erlangen. So fehlen Informationen bezüglich weiterer grundsätzlich kritischer Stoffe und Substanzgruppen, wie z. B. UV-Schutzmittel. Für viele Stoffe gibt es außerdem derzeit keine Zielwerte für Gewässer.

Dennoch lassen sich bei Betrachtung der hier als relevant identifizierten Stoffe allgemeine Zusammenhänge erkennen:

Ein Teil der relevanten Stoffe wird in mechanisch biologischen Kläranlagen weder nennenswert abgebaut noch adsorptiv eliminiert; hierzu gehören z.B. die oben genannten Arzneimittelwirkstoffe und bestimmte PSM (z.B. Diuron, Isoproturon, Simazin).

Ein weiterer Teil der betrachteten Stoffe wird zwar signifikant eliminiert, in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration können die Restbelastungen im Kläranlagenablauf höher sein, als die betrachteten Gewässerzielwerte. Beispiele sind die Alkylphenole, Organozinnverbindungen, Bisphenol A, sowie PAK.

Eine abschließende Bewertung ist derzeit für jene Stoffe nicht möglich, bei denen zwar oft aufgrund guter Elimination keine Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze im Kläranlagenablauf gefunden werden, die Bestimmungsgrenze aber über dem jeweiligen Gewässerzielwert liegt. Hierzu gehört z.B. eine Reihe von PSM.

Stoffe mit überwiegend hydrophobem Charakter unterliegen zwar einer signifikanten Elimination, jedoch auf Kosten einer Anreicherung im Klärschlamm (z.B. Alkylphenole, Organozinnverbindungen).

Hinsichtlich der Herkunft der wesentlichen Frachtanteile sind zu unterscheiden:

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

- Stoffe, die im Wesentlichen über die aktuelle Herstellung und Anwendung bei Industrie- und Gewerbebetrieben einschließlich landwirtschaftlichen Betrieben in das kommunale Abwasser gelangen, wie z.B. PSM.
- Stoffe, die im Wesentlichen aufgrund ihrer ubiquitären Anwendung, Freisetzung oder Entstehung in das kommunale Abwasser gelangen, wie z.B. Arzneimittelwirkstoffe, Hormone, Bisphenol A und PAK.

Eine Reihe der aus kommunalen Abwasseranlagen in die Gewässer eingetragenen Stoffe sind prioritäre Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie, z.B. Octyl- und Nonylphenol, PAK und bestimmte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Die Liste prioritärer Stoffe wird regelmäßig fortgeschrieben. Für diese Stoffe sind neben Immissionswerten auch Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen festzulegen. Für bisher nicht in der Liste prioritärer Stoffe enthaltene gewässerrelevanter gefährliche Stoffe haben die Mitgliedstaaten in eigener Zuständigkeit Anforderungen an die Verminderung der Einträge festzulegen.

Da Vermeidungsmaßnahmen vorrangig außerhalb des Wasserrechts erforderlich sind, sollten besonders bedeutsame Stoffe nach den Erkenntnissen dieser Studie der EU zur Übernahme in die Liste prioritärer Stoffe vorgeschlagen werden. Unter diesem Gesichtspunkt sind die in der Tabelle (Kap. 3.2) aufgeführten Stoffe zu prüfen soweit es sich nicht bereits um prioritäre Stoffe bzw. nicht mehr zulässige PSM Wirkstoffe handelt.

4. Verbesserung der Elimination gefährlicher Stoffe aus kommunalem Abwasser

Kommunales Abwasser wird in Deutschland üblicherweise in Kläranlagen mittels mechanisch-biologischer Reinigungsverfahren behandelt. Die Auswertungen innerhalb dieser Studie verdeutlichen, dass mit dieser Verfahrenstechnik einige gefährliche Stoffe nur in begrenztem Maße im Zuge der Behandlung eliminiert werden und im Ablauf der Anlagen noch in erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden können (siehe Tab. 1).

Eine Verbesserung der Elimination gefährlicher Stoffe bei der Abwasserbehandlung kann einerseits durch die Optimierung des bestehenden Reinigungsprozesses oder andererseits durch die Nachbehandlung der Abläufe (Nachschaltung weiterer Behandlungsstufen) erfolgen. Im Vordergrund muss jedoch die die Verminderung des Eintrags in das kommunale Abwasser stehen.

4.1 Optimierung des Reinigungsprozesses

Zur Optimierung der Elimination gefährlicher Stoffe innerhalb bestehender mechanisch biologischer Behandlungseinrichtungen sind nach Literaturangaben verschiedene Untersuchungen durchgeführt worden. Im Rahmen dieses Berichts wurden Literaturangaben zu Untersuchungen aus dem Bereich der Vorbehandlung des Abwassers, der biologischen Behandlung sowie aus der Schlammbehandlung zusammengestellt. Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der Maßnahmen sowie der jeweils erzielten Wirkung wieder. Die Ergebnisse sind, insbesondere wegen der Abwasserzusammensetzung, teilweise nicht auf kommunale Kläranlagen übertragbar.

Tab.2: Maßnahmen zur Elimination gefährlicher Stoffe

Prozessschritt	Maßnahme	Untersuchungsergebnisse
Mechanische Abwasservorbehandlung	Zugabe von Metallsalzen und Polymeren	Erwartung einer erhöhten Elimination hydrophober gefährlicher Stoffe in der Vorklärung durch die verbesserte Abtrennung suspendierter Stoffe (MUVBW, 2003a)
	Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle (PAC)	15-95% Elimination von NP und BPA; 85-99% - von E2 und EE2 aus dotiertem Leitungswasser (ARCEM, 2003)
Biologische Abwasserbehandlung	Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle (PAC)	Elimination (>99%) von Organophosphor-, Organochlor- und Carbamatpestiziden aus Abwasser der agrarchemischen Produktion durch PAC-Zugabe ins Belebungsbecken (Dietrich et al., 1988)
	Erhöhung des Schlammalters	Bei höherem Schlammalter ergibt sich eine verbesserte Elimination von Nonylphenolverbindungen, BPA, E2, EE2, Bezafibrat, Diclofenac, Galaxolid und Tonalid (Kreuzinger et al., 2003).

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Prozessschritt	Maßnahme	Untersuchungsergebnisse
	Kaskadierung des Belebungsbeckens	Erhöhter Abbau von E1 und E2 wird erwartet (Joss et al., 2004).
	kontinuierliche Zugabe von spezifischen Mikroorganismen ins Belebungsbecken (Bioaugmentation)	Steigerung der Elimination von 3-Chloranilin in einem Bioreaktor von 10 auf 90% durch die Zugabe von spezialisierten Bakterienstamm (Boon et al., 2002)
Schlammbehandlung	Kompostierung des anaerob stabilisierten Schlammes	Abbau von Nonylphenol, das unter anaeroben Bedingungen persistent ist (Hesselsoe et al., 2001; Tschui and Brunner, 1985)
	Wahl der Schlammkonditionierungsmittel zur Entwässerung	Erhöhter Verbleib von BPA im Klärschlamm (ca. 75%) bei Konditionierung mit Polymeren, gegenüber einer Konditionierung mit Eisen(III)chlorid und Kalkmilch (ca. 8%) (Ivashechkin et al., 2004a).

Die aufgeführten Untersuchungsergebnisse ermöglichen hinsichtlich des Spektrums der jeweils untersuchten Stoffe keine umfassenden Aussagen. Erkennbar ist, dass

- a) teilweise nur Stoffe mit bestimmten Eigenschaften durch die jeweiligen Verfahren eliminiert werden,
- b) die erzielbaren Eliminationsgrade begrenzt sind und
- c) die Ergebnisse nur teilweise auf kommunale Kläranlagen übertragbar sind.

Eine vollständige Entfernung sämtlicher gefährlicher Stoffe erscheint mit den genannten Maßnahmen nicht möglich.

4.2 Weitergehende Behandlungsverfahren

Zur Elimination gefährlicher Stoffe; die aus kommunalen Abwasseranlagen in die Gewässer gelangen, durch in biologische Abwasserbehandlungsverfahren integ-

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

rierte oder diesen nachgeschaltete Verfahren liegen folgende Literaturangaben vor (Tab.3).

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Tab. 3 Weitergehende Verfahren zur Elimination gefährlicher Stoffe

Verfahren	Wirkung
Sandfiltration	Erhöhte Elimination hydrophober Stoffe mit $\text{Log } K_d > 3$ (Nonylphenol, PAK, manche PSM) um 5-15% durch den Rückhalt suspendierter Stoffe (Kroiß et al., 2003)
Biofiltration	Verbesserte Elimination (0-80%) von NP, BPA sowie Hormonen (ATV-Arbeitsbericht, 2001)
Mikrofiltration und Ultrafiltration (Membranbelebungsverfahren)	Erhöhte Elimination hydrophober Stoffe mit $\text{Log } K_d > 3$ (um 5-15%) durch den Rückhalt aller suspendierten Stoffe (Kroiß et al., 2003). Kein Rückhalt der Moleküle gefährlicher Stoffe (Ivashechkin et al., 2004b; MUNLV, 2003)
Nanofiltration	Indifferenter Rückhalt von EDCs bei Versuchen mit klarem Wasser (3-99,8% für E2; 22-99,6% für E1; 10-82% für EE2; 95-100% für Mestranol; 41-100% für Diethylstilbestrol; 68-100% für Progesteron; 96-100% für Sitosterin; 2-94% für NP) in Abhängigkeit von Transmembrandruck und Membranmaterial (Weber et al., 2003)
	Rückhalt von 70-97% für NP und 65-100% für BPA durch verschiedenen Membranen bei Versuchen mit klarem Wasser (Wintgens et al., 2002)
Umkehrosiose	Elimination von Arzneimitteln aus Deponiesickerwasser: 40-98% Phenacetin; 71-88% Carbamazepin; 90-97% Pentoxifyllin; 66-77% Clofibrinsäure; 5-84% Ibuprofen; 45-72% Gemifibrozil; 82-100% Ketoprofen; 97-98% Diclofenac (BLAC, 2003)
Aktivkohlefiltration	Elimination von Arzneimitteln aus Deponiesickerwasser: 99% Phenacetin; 94-95% Carbamazepin; 90-97% Pentoxifyllin; 99-100% Clofibrinsäure; 81-87% Ibuprofen; 92-98% Gemifibrozil; 100% Ketoprofen; 42-98% Diclofenac (BLAC, 2003)
	Erhöhte Elimination von NP (54%) und BPA (32%) aus Deponiesickerwasser (Wintgens et al., 2003)

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Verfahren	Wirkung
Oxidation	Elimination von 17 Arzneimitteln, 2 Moschusverbindungen, E1 und Koffein aus Ablauf einer kommunaler Kläranlage (CSB=30 mg/L) nach Behandlung mit 10 mgO ₃ /L bis unterhalb der Bestimmungsgrenze. Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iopromid, Diatrizoat und Iomeprol konnten mit 15 mgO ₃ /L sowie mit AOPs (Advanced Oxidation Process) (O ₃ +H ₂ O ₂ ; O ₃ +UV) nicht vollständig eliminiert werden (Ternes et al., 2003).
	Bei der Ozonisierung dotierten Leitungswassers mit 1,4 mg O ₃ /L wurde > 98% BPA (0,5-20 µg/L), > 96% NP (1-200 µg/L) und > 82% EE2 (100 ng/L) eliminiert (ARCEM, 2003).

Es ist zu verzeichnen, dass keine Technik zur Verfügung steht, die für alle Stoffgruppen geeignet ist (.Die Umkehrosmose scheidet bereits aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gründen als Verfahren zur Behandlung von kommunalem Abwasser im technischen Maßstab aus) Es ist darauf hinzuweisen, dass die anderen genannten Verfahren teilweise auch bei kommunalen Abwasseranlagen erprobt sind, jedoch über den Stand der Technik nach § 7a WHG hinausgehen. Ein flächendeckender Einsatz dieser Verfahren ist heute nicht gegeben. Dies schließt nicht aus, dass in Einzelfällen der Einsatz eines dieser Verfahren an kommunalen Kläranlagen zweckmäßig und durchsetzbar ist.

5. Zusammenfassung

Die in Deutschland, in den Bundesländern gemessenen Konzentrationen gefährlicher organischer Stoffe in Kläranlagenabläufen und Klärschlämmen sind zusammengestellt worden. Eine Gegenüberstellung der Messwerte mit den Zielwerten für Gewässer ermöglichte es, die Stoffe zu ermitteln, bei denen Einleitungen aus kommunalen Abwasseranlagen zu Überschreitungen von Zielwerten in Gewässern führen können. Es handelt sich dabei um Stoffe aus den folgenden Stoffgruppen (einzelne der Stoffe lassen sich verschiedenen Stoffgruppen zuordnen):

- Industriechemikalien, die bei ihrer Anwendung im gewerblichen und privaten Bereich in das Abwasser gelangen, wie z.B. Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln und Körperpflegemittel wie Oktyl- und Nonylphenole sowie bei der Textilausrüstung verwendete Stoffe,
- Stoffe, die als Verunreinigungen von verwendeten Stoffen auftreten und Stoffe, die bei Verbrennungsvorgängen entstehen wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),
- Pflanzenschutzmittelwirkstoffe,
- Medikamentenwirkstoffe,
- Hormone und sonstige endokrin wirksame Stoffe.

Bestimmte Stoffe aus den o. g. Stoffgruppen werden z. Zt. nicht (z.B. bestimmte Arzneimittel) oder nur teilweise mit der konventionellen mechanisch-biologischen Abwasserreinigung zurückgehalten. Durch betriebliche Optimierung lässt sich bei manchen Stoffen eine begrenzte Erhöhung der Elimination erreichen.

Es gibt kein spezifisches Abwasserverfahren, mit dem die ganze Bandbreite dieser Stoffe eliminiert werden kann. Spezifische Verfahren zur Verminderung der Konzentration einzelner Stoffe im kommunalen Abwasser stehen allerdings zur

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Verfügung. Durch den Einsatz von Verfahren, die über den in der Abwasserordnung (AbwV) nach § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes festgelegten Stand der Technik hinausgehen, lässt sich die Konzentration bestimmter gefährlicher organischer Stoffe vermindern. Der Einsatz solcher Verfahren kann nach Einzelfallprüfung fachlich sinnvoll und verhältnismäßig sein.

Im Hinblick auf den Einsatz von weitergehenden Abwasserbehandlungsverfahren ist zu berücksichtigen, dass auch Einleitungen aus Regenwasserentlastungsanlagen wesentlich zu der durch kommunale Abwasseranlagen verursachten Belastung der Gewässer mit Schwermetallen und adsorbierbaren gefährlichen organischen Stoffe beitragen. Bei der Prüfung noch möglichen Verbesserungen an kommunalen Abwasseranlagen sind daher Regenwassereinleitungen einzubeziehen.

Grundsätzlich sind zunächst Vermeidungsmaßnahmen zu prüfen. Vor allem kommt es darauf an, entsprechend dem Verursacherprinzip den Eintrag gefährlicher Stoffe in das kommunale Abwasser schrittweise weiter zu vermindern.

In Fortführung der bisherigen Vorgehensweise sind hierzu auch Regelungen in anderen Rechtsbereichen als dem Wasserrecht (z.B. dem Chemikalien-, dem Pflanzenschutz-, dem Arbeitsschutz und dem Arzneimittelrecht) fortzuschreiben und umzusetzen. Dies dient auch der Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft sowie der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG.

Für bestimmte Stoffgruppen ist wegen ihres ubiquitären Vorkommens dieser Weg nur eingeschränkt gangbar. Sofern für diese Stoffe (z.B. bestimmte Medikamente) eine Vermeidung des Eintrags in Gewässer angestrebt werden sollte, sind zusätzlich Maßnahmen im Bereich der Abwasserbehandlung zu prüfen.

6. Literatur

Adler, P., Steger-Hartmann, T., and Kalbfus, W. (2001): Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 29, 227-241.

ARCEM (2003): Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern - ein Risiko? www.arcem.at. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien.

ATV-Arbeitsbericht (2001): "Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen. Vorkommen, Verbleib und Wirkung" DVWK-AG IG 5.4.

BLAC (2003): Arzneimittel in der Umwelt. Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC).

BLfW (2004): Arzneimittel in der Umwelt. F+E-Vorhaben 2000-2002, Kennnummer 73e 040100 49, Materialien Nr.114, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, August 2004.

Boon, N., De Gelder, L., Lievens, H., Siciliano, S. D., Top, E. M., and Verstraete, W. (2002): Bioaugmenting bioreactors for the continuous removal of 3-chloroaniline by a slow release approach. *Environmental Science & Technology* 36, 4698-4704.

BUA (1995): Bisphenol A. BUA-Stoffberichte 203.

Dietrich, M. J., Copa, W. M., Chowdhury, A. K., and Randall, T. L. (1988): Removal of Pollutants from Dilute Waste-Water by the Pact Treatment Process. *Environmental Progress* 7, 143-149.

EU (2000): Working document on sludge. 3rd draft of the 27th of April 2000. ENV.E.3/LM. Brussels.

EU-RA-BPA (2003): European Union risk assessment report "Bisphenol A CAS No: 80-05-7; EINECS No: 201-245-8", 2003, Italy.

EU-RA-DBP (2001): Risk assesment of dibutylphthalate. Final version, June 2001.

EU-RA-NP (2002): 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol. CAS No. 84852-15-3 and 25154-52-3. EINECS No. 284-325-5 and 246-67-0 - EUR 20387/EN. European Union Risk Assessment Report.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Weltin, D., and Bilitewski, B. (2002): Altpapier und Kunststoffe als Quelle für Bisphenol A im kommunalen Klärschlamm. Workshop "Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik" 22-23. April 2002 in Dresden. TU Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 23, S. 160-171.

HERA-LAS (2004): HERA – Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS), www.heraproject.com, Mai 2004.

Hesselsoe, M., Jensen, D., Skals, K., Olesen, T., Moldrup, P., Roslev, P., Mortensen, G. K., and Henriksen, K. (2001): Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. *Environmental Science & Technology* 35, 3695-3700.

HMULRV (2003): Statusbericht AGS 6-4: Gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie und der Richtlinie 76/464/EWG in hessischen Oberflächengewässern. Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz.

Ivashechkin, P., Corvini, P., and Dohmann, M. (2004a): Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Science and Technology* 50 (5).

Ivashechkin, P., Corvini, P., Fahrbach, M., Hollender, J., Konietzko, M., Meesters, R., Schröder, H. F., and Dohmann, M. (2004b): Comparison of the elimination of endocrine disrupters in conventional wastewater treatment plants and membrane bioreactors. *Water Environment Management Series (WEMS)*, IWA Publishing (in press). Proceedings of the 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, 1.-4.06.2004 in Prague, Czech Republic.

Jobst, H. (1998): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil II: Hat die Belastung mit Pentachlorphenol und Nonylphenolen abgenommen? *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26, 344-348.

Joss, A., Andersen, H., Ternes, T. A., Richle, P. R., and Siegrist, H. (2004): Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental Science & Technology* 38, 3047-3055.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Kortenkamp, A., and Altenburger, R. (1999): Approaches to assessing combination effects of oestrogenic environmental pollutants. Science of the Total Environment 233, 131-140.

Kortenkamp, A., Rajapakse, N., and Silva, E. (2003): Something from nothing? - combination of multi-component mixtures of estrogenic chemicals. SETAC Europe meeting. 31.03-1.04.2003.

Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., and Kroiss, H. (2003): Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for waste water treatment plants for the removal of endocrine disrupters and pharmaceuticals from waste water. Eco-hazard 2003, the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. 14-17.09.2003 in Aachen, Germany.

Kroiß, H., Strenn, B., Clara, M., and Kreuzinger, N. (2003): VALIUM: Verhalten von bestimmten Arzneimittelrückständen, Industrie- und Umweltchemikalien in Membranbioreaktoren, TU Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft., Wien.

LAUBW (2002): Vorkommen von Pharmaka und Hormonen in Grund-, Oberflächenwässern und Böden in Baden-Württemberg. Abschlussbericht. Projekt-Nr. U33-00.01. Laufzeit 01.06.2000-30.06.2002. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.

LUA-Brandenburg (2002): Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Studien und Tagungsberichte Band 39, 2002. Landesumweltamt Brandenburg.

Lutzhof, H. C. H., Halling-Sorensen, B., and Jorgensen, S. E. (1999): Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 36, 1-6.

MUNLV (200X): Untersuchung zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

MUNLV (2003): Abwasserreinigung mit Membrantechnik: Membraneinsatz im kommunalen und industriellen Bereich. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

MUNLV (2004): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

MUNLV (2004a): Erfassung organischer Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung - Ableitung von Anforderungen an die landwirtschaftliche Verwertung. Abschlussbericht P2011086, Juni 2004. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

MUVBW (2000): Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser. Abschlussbericht. Projektleiter: Prof. Metzger. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.

MUVBW (2001): Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser. Abschlussbericht für das Anschlussvorhaben. Projektleiter: Prof. Metzger. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.

MUVBW (2003): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt. Abschlussbericht für Projekt UVM ONr 53-00.01. Projektleitung: Prof. Metzger. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.

MUVBW (2003a): Untersuchung und Optimierung der Abwasserreinigung zur Eliminierung von organischen Spurenstoffen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Aspekten. Literaturstudie. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.

OSPAR (2000): OSPAR Background Document on Musk Xylene and Other Musks. OSPAR Commission, 2000.

RL-EC/QS (2004): Direktive of the European Parliament and of the Council on the environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC. (Draft).

RL-EUR2003/53/EG Risikominderungsstrategie Nonylphenol. EU Richtlinie vom 18.6.2003.

Schäfer, R., Palm, W. U., Steffen, D., and Ruck, W. (2004): Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in niedersächsischen Fließgewässern von 1994 bis 2001. HW 48. 2004, H. 3.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

STUA-Aachen (2001): Arzneimittel in der Umwelt. Ergebnisse Untersuchungsprogramm Kläranlagenabläufe 2000. Staatliches Umweltamt Aachen.

STUA-Aachen (2003): Pflanzenschutzbehandlungsmittel in Kläranlagenabläufen und Gewässern. Untersuchungsbericht Messprogramm 2003. Staatliches Umweltamt Aachen.

STUA-Münster (2004): Untersuchungen zum Verbleib von Carbomazepin und anderen Arzneimittelwirkstoffen in Gewässersystem des Münsterlandes. Staatliches Umweltamt Münster.

Sumpter, J. P. (2002): Endocrine disruption and feminization in fish. *Toxicology* 178, 39-40.

Sumpter, J. P., and Jobling, S. (1995): Vitellogenesis as a Biomarker for Estrogenic Contamination of the Aquatic Environment. *Environmental Health Perspectives* 103, 173-178.

Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., and Teiser, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res* 37, 1976-82.

Tschui, M., and Brunner, P. H. (1985): Die Bildung von 4-Nonylphenol aus 4-Nonylphenolmono- und -diethoxylat bei der Schlammfäulung. *vom Wasser* 65, 9-19.

UBA (2004): Übersicht der Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgemeinschaft und der LAWA für organische Umweltchemikalien, Schwermetalle und Pestizide. Verordnungen der Bundesländer zur Verringerung der Gewässerverschmutzung und zur Umsetzung der Anhänge II und V der EG-Wasserrahmenrichtlinie. www.umweltbundesamt.de.

Weber, S., Gallenkemper, M., Melin, T., Dott, W., and Hollender, J. (2003): Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Ecohazard 2003*, the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. 14-17.09.2003 in Aachen, Germany.

Wintgens, T., Gallenkemper, M., and Melin, T. (2002): Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146, 387-391.

„Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“

Wintgens, T., Gallenkemper, M., and Melin, T. (2003): Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. *Water Science and Technology* 48, 127-134.

Anhang

Anlage A1. Industriechemikalien in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Übersicht.

Anlage A2. PSM in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Übersicht.

Anlage A3. Arzneimittel in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Übersicht

Anlage A4. Hormone und EDCs natürlichen Ursprungs in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Übersicht.

Anlage A5. Industriechemikalien in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Konzentrationen im Kläranlagenablauf und Zielwerte für Gewässer.

Anlage A6. PSM in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Konzentrationen im Kläranlagenablauf und Zielwerte für Gewässer.

Anlage A7. Arzneimittel in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Konzentrationen. im Kläranlagenablauf und Zielwerte für Gewässer.

Anlage A8. Hormone und EDCs natürlichen Ursprungs in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland. Konzentrationen. im Kläranlagenablauf und Zielwerte für Gewässer.

Anlage A9. Industriechemikalien in deutschen Klärschlämmen. Übersicht.

Anlage A10. PSM in deutschen Klärschlämmen. Übersicht.

Anlage A11. Arzneimittel in deutschen Klärschlämmen. Übersicht.

Anlage A12. Hormone und EDCs natürlichen Ursprungs in deutschen Klärschlämmen. Übersicht.

Anlage A13. Industriechemikalien in deutschen Klärschlämmen. Konzentrationen und Grenzwerte.

Anlage A14. PSM in deutschen Klärschlämmen. Konzentrationen und Vergleichswerte.

Anlage A15. Arzneimittel in deutschen Klärschlämmen. Konzentrationen und Vergleichswerte.

Anlage A16. Hormone und EDCs natürlichen Ursprungs in deutschen Klärschlämmen. Konzentrationen und Vergleichswerte

