

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt, Natur und Digitalisierung des Landes Schleswig-Holstein

Spurenstoffe und Multiresistente Bakterien in den Entwässerungssystemen Schleswig-Holsteins

Ableitung von Kennwerten zur Quantifizierung der Herkunft, der Ausbreitung und des Rückhaltes

Zusammenfassung und Ausblick

Projektbericht erarbeitet von:

Kai Wellbrock^{1,*}, Johannes K.-M. Knobloch², Malika Heim¹, Matthias Grottker¹

Unter Mitarbeit von:

Volker Brockmann³, Christine Lindner³, Frank Blöcker¹, Sebastian Schlauß¹, Crista Villatoro¹

Beauftragt vom:

Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt, Natur und Digitalisierung des Landes Schleswig-Holstein

Kiel/ Lübeck/ Hamburg, November 2019

¹ Technische Hochschule Lübeck, Fachbereich Bauwesen, Labor für Siedlungswasserwirtschaft, Mönkhofer Weg 239, 23562 Lübeck

² Universitätsklinikum Hamburg-Eppendorf (UKE), Institut für Medizinische Mikrobiologie, Virologie und Hygiene, Arbeitsbereich Krankenhaushygiene, Martinistraße 52, 20246 Hamburg

³ Limbach Analytics GmbH, Chemisches Laboratorium Lübeck, Hochofenstraße 23-25, 23569 Lübeck

*korrespondierender Autor: kai.wellbrock@th-luebeck.de

Volbericht verfügbar unter www.th-luebeck.de/priosh

1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Herkunft von Spurenstoffen im Abwasser ist ebenso vielfältig, wie die Mechanismen, die zu deren Rückhalt in der konventionellen mechanisch-biologischen Abwasserreinigung beitragen. Es bedarf daher einer detaillierten Betrachtung einzelner Spurenstoffe, um schließlich allgemeingültige Aussagen ableiten zu können. Generell, lässt sich feststellen, dass nur ein Teil der im Rohabwasser nachweisbaren Spurenstoffe (nahezu) vollständig entfernt werden. Die im Rahmen dieser Studie berücksichtigten 50 Spurenstoffen repräsentieren überdies nur einen geringen Anteil der rund 30.000 in Europa zugelassenen chemischen Substanzen.

Die **Quellen** der einzelnen Spurenstoffe sind divers. Nur im Einzelfall können bestimmte Indirekteinleiter oder Nutzungen im Einzugsgebiet identifiziert werden, die maßgeblich zur Gesamtfracht im Kläranlagenzulauf beitragen. So werden ggf. mit Niederschlagsereignissen vermehrt PAK auch in Trennsysteme eingetragen. Gleiches ist für Pflanzenschutzmittel zu vermuten. Ansonsten ist die **Zulauffracht** für viele Spurenstoffe ganzjährig konstant. Dieses gilt insbesondere für Arzneistoffe, die eine dauerhafte Gabe erfordern (Betablocker, Antidiabetika u. dgl.). Andere Arzneistoffe (Schmerzmittel, Antibiotika u.dgl.) weisen saisonal bedingt höhere Zulauffrachten auf. Ebenfalls saisonal ausgeprägt ist der Eintrag einiger Pflanzenschutzmittel, welches an der im Frühjahr stattfindenden Ausbringung im Vorauflauf liegt. Generell lässt sich an diesem Beispiel zeigen, dass mit einer z. T. nennenswerten Verdriftung von Pflanzenschutzmitteln in die urbanen Räume zu rechnen ist.

Das Verhalten von Spurenstoffen in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung kann bei Kenntnis der relevanten **Stoffeigenschaften** hinreichend genau prognostiziert werden. Da die Stoffe in erster Linie durch den biologischen Abbau oder durch Sorption zurückgehalten werden, genügen Kenntnisse hinsichtlich dieser beiden Mechanismen, um zu beurteilen, welches relevante Senken in der jeweiligen Kläranlage sind. Allerdings sind für die wenigsten der in dieser Studie untersuchten Stoffe diese Kennwerte (Sorptionskoeffizient k_d und Biodegradationskonstante k_{bio}) bekannt. Der biologische Abbau findet im Wesentlichen im Belebungsbecken statt. Der Klärschlamm stellt die relevante Senke für alle sorptionsaffinen Stoffe dar.

Die auf Basis der Ergebnisse vorliegender Studie definierten **Stoffgruppen** fassen Substanzen zusammen, die sich ähnlich verhalten und folglich auf vergleichbare Weise zurückgehalten werden können. Diese Stoffgruppen sind somit auch auf andere Stoffe übertragbar, die nicht in dieser Studie berücksichtigt wurden. Stoffe der Gruppen II, IV, V und VI werden größtenteils über Sorption oder biologischen Abbau zurückgehalten (Eliminationsrate meist > 90 %). Die Gruppe III schließt Stoffe ein, die häufig nur zum Teil aus dem Wasserpfad entfernt werden können. Besonders problematisch sind die Stoffe der Gruppe I, die weder durch Sorption noch durch Biodegradation zurückgehalten werden. Für Stoffe dieser Gruppe ist eine weitere Verfahrensstufe zusätzlich zur konventionellen Belebtschlammbehandlung notwendig, wenn sie zurückgehalten werden sollen. Stoffe mit hoher Sorptionsneigung (z. B. Schwermetalle oder viele PAK) werden der Stoffgruppe II zugeordnet. Zur Stoffgruppe IV werden Substanzen gezählt, die zugleich zur Sorption neigen und mäßig biologisch abbaubar sind (einige PAK). Die Eliminationsraten für beide Stoffgruppen betragen meist mehr als 80 %. Stoffe, die aufgrund der erforderlichen Eigenschaften nicht sorptionsaffin sind, gehören den Stoffgruppen I, III und V an (z. B. Arzneistoffe). Der Rückhalt dieser Stoffe hängt ausschließlich von deren biologischer Abbaubarkeit ab. Die Unterschiede der beiden Stoffgruppen III und V, die einen mäßigen oder guten biologischen Abbau wiedergeben, äußern sich in unterschiedlichen Gesamt-Eliminationsraten. So werden Wirkstoffe der Stoffgruppe V nahezu vollständig biologisch abgebaut (Medianwert der rechnerischen Eliminationsrate > 99 %). Die mäßig abbaubaren Substanzen der Stoffgruppen III unterliegen einer mittleren Eliminationsrate von 30 bis zu 94 %. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Eliminationsraten saisonal sehr variieren können und in den kälteren Wintermonaten häufig deutlich geringer sind. Dieses ist für Wirkstoffe der Stoffgruppe V nicht zu beobachten.

Für die meisten **Schwermetalle** stellt der Klärschlamm aufgrund der hohen Sorptionsneigung die wesentliche Senke dar. Da sie nicht abbaubar sind werden sie der Stoffgruppe II zugerechnet. Eine

Ausnahme davon stellt Nickel dar, welches in gebundener Form gut wasserlöslich ist, somit im Wasserpfad verbleibt und regelmäßig im Kläranlagenablauf nachweisbar ist. Ansonsten ist eine effektive fest-flüssig Trennung am Ende der Behandlung (meist Nachklärung) essentiell für einen umfassenden Rückhalt von Schwermetallen. In Schleswig-Holstein sind die im Kläranlagenzulauf festgestellten Frachten und Konzentrationen insgesamt sehr gering. Dieses ist vermutlich darin begründet, dass die Einzugsgebiete untersuchten Kläranlagen größtenteils im Trennsystem entwässert werden. Die ansonsten mit Niederschlagswasser aus Straßenverkehr eingetragenen Schwermetallfrachten sind daher relativ gering. Zudem gibt es in Schleswig-Holstein keine ausgeprägte Industrie, die im bundesweiten Vergleich eine erhöhte Belastung infolge diffuser Stoffeinträge begründen würde.

Arzneistoffe neigen aufgrund ihrer erforderlichen Wasserlöslichkeit meist nicht zur Sorption. Im Klärschlamm ließ sich folglich für keinen der untersuchten Arzneistoffe eine relevante Senke ausmachen. Der Rückhalt in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung hängt daher ausschließlich von der biologischen Abbaubarkeit ab. Einige Arzneistoffe werden sehr gut abgebaut und rechnerisch zu fast 100 % aus dem Wasserpfad entfernt (z. B. Coffein, Metformin, Stoffgruppe V). insichtlich des Gewässerschutzes sind hingegen v. A. Stoffe relevant, die nicht oder kaum abgebaut werden (Stoffgruppen I und III). Arzneistoffe dieser Stoffgruppen lassen sich regelmäßig im Ablauf der Kläranlagen nachweisen. Die Eliminationsraten für diese Stoffe sind sehr divers. So wird das Antiepileptikum Carbamazepin (Stoffgruppe I) in einigen Fällen praktisch gar nicht zurückgehalten oder es ist gar eine Zunahme der Frachten zwischen Zu- und Ablauf erkennbar. Eine mittlere Eliminationsrate von 28 % für diesen Stoff ist ggf. auf eine Umsetzung infolge der Photolyse in Belebungsbecken oder Nachklärung zurückzuführen. Für das mäßig abbaubare Antirheumatikum Diclofenac konnte regelmäßig eine sehr große Spanne zwischen minimaler und maximaler Eliminationsrate (4 bis 76 %, Median: 30 %) beobachtet werden. Dieses wird mit einem stark temperaturabhängigen Abbau begründet, der dazu führt, dass die biochemischen Stoffwechselforgänge in den Wintermonaten einer deutlich eingeschränkten Umsetzung dieses Stoffes unterliegen. Gleiches gilt für weitere Vertreter der Stoffgruppe III, die durch einen häufig nicht vollständigen biologischen Abbau gekennzeichnet ist. Es zeigt sich, dass eine Anpassung der Betriebsparameter innerhalb der in der Praxis anwendbaren Grenzen eine nur marginale verbesserte Elimination bewirken dürfte.

Die in den Kläranlagenzuläufen festgestellten Konzentrationen der Arzneistoffe sind im bundesweiten Vergleich relativ hoch. Die daraus abgeleiteten einwohnerspezifischen Frachten sind hingegen unauffällig. Dieses ist auf eine geringe Verdünnung im Trennsystem zurückzuführen, nicht auf einen generellen höheren Arzneimittelverbrauch. Die festgestellten Ablaufkonzentrationen und -frachten sind trotz hoher Zulaufkonzentrationen in den meisten Fällen vergleichsweise gering bzw. unauffällig. Dieses ist ebenfalls in der Entwässerung im Trennsystem begründet, was einen stabileren Betrieb der Belebungsstufe gewährleistet (z. B. Vermeidung des Austrags von Belebtschlamm infolge Starkregenereignissen).

Arzneistoffe unterscheiden sich hinsichtlich der erforderlichen Dauer der Gabe. Erkrankungen, die eine kontinuierliche Gabe erfordern (z. B. Diabetes), haben eine gleichmäßige Fracht im Rohabwasser zur Folge. Andere Arzneistoffe werden hingegen saisonal vermehrt verwendet (z. B. Schmerzmittel). Dieser Umstand wird dann problematisch, wenn hohe Zulauffrachten mit geringen Eliminationsraten zusammenfallen (z. B. Diclofenac während der Wintermonate).

Der Einsatzbereich der in dieser Studie als **Pflanzenschutzmittel** zusammengefassten Wirkstoffe ist sehr vielfältig. Folglich sind die Eintragungspfade sehr divers. Für einige Wirkstoffe kann eine saisonale Abhängigkeit des Stoffeintrages beobachtet werden, der offenkundig mit dem Einsatz in der Landwirtschaft in Verbindung steht. Andere Substanzen werden prinzipiell kontinuierlich in die Entwässerungssysteme eingetragen, wenn sie etwa als Algizid in Fassaden verarbeitet wurden und mit dem Niederschlagswasser gelöst werden. Diese Stoffe (Diuron und Terbutryn) konnten regelmäßig nachgewiesen werden.

Von den in der Landwirtschaft derzeit zugelassenen Pflanzenschutzmittel sind nur einige regelmäßig nachweisbar (Glyphosat, Imidacloprid, Isoproturon). Dass die anderen Wirkstoffe, die

ebenfalls überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzt werden und im Zeitraum der Messkampagnen zugelassen waren (Aclonifen, Bifenox, Quinoxifen, Terbutylazin) nicht nachweisbar sind, kann an den geringen Einsatzmengen, guter biochemischer Umsetzung im Boden, zu hohen Bestimmungsgrenzen oder einer geringen Mobilität dieser Stoffe liegen. Grundsätzlich sollte ein Eintrag von Pflanzenschutzmitteln ins Trennsystem nur indirekt über das Fremdwasser möglich sein. Viele Wirkstoffe aus der Gruppe der Pflanzenschutzmittel konnten mit den zur Anwendung gebrachten Bestimmungsgrenzen nicht nachgewiesen werden. Fehlende Referenzwerte verhindern eine Beurteilung, inwieweit diese Stoffe unterhalb der Bestimmungsgrenzen zu erwarten wären.

Die Gruppe der **PAK** hat überwiegend diffuse Quellen, da die Stoffe bei der (unvollständigen) Verbrennung fossiler Energieträger entstehen. Als Hauptemittenten sind u.a. Diesel- und Ottomotoren zu nennen. Relevant können auch Kleinf Feuerungsanlagen oder Reifenabrieb sein. PAK werden mit dem Fremdwasser auch in Trennsysteme eingetragen. Besonders die höhermolekularen PAK mit vier und mehr Benzol-Ringen sind in Wasser praktisch unlöslich und haben eine hohe Feststoffaffinität. Mit geringerer Anzahl der Benzol-Ringe nimmt die Sorptionsneigung ab und die Stoffe sind zunehmend bioverfügbar, so dass für diese Substanzen auch ein biologischer Abbau relevant oder dominant sein kann. Die Stoffe sind daher unterschiedlichen Stoffgruppen zuzuordnen (Stoffgruppen II bis IV). Da entweder die Sorption oder der biologische Abbau überwiegt, lassen sich PAK in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung gut, obschon in vielen Fällen nicht vollständig zurückhalten. Mit zunehmender Zahl der Benzol-Ringe nimmt dabei der im Klärschlamm gebundene Anteil der Zulauffracht zu.

Im Vergleich zu bundesweiten Referenzwerten ist die Belastung des Rohabwasser für die Gruppe der PAK sehr divers. Einzelne Stoffe weisen vergleichsweise hohe Konzentrationen und Frachten auf. Andere sind hingegen im Vergleich relativ gering. Es sind daher die spezifischen Quellen der einzelnen PAK zu berücksichtigen, die eine solche Verschiebung gegenüber einer Referenzstudie erklären.

Die in der Gruppe der **sonstigen Industrie- und Haushaltschemikalien** zusammengefassten Stoffe zeigen naturgemäß ein nicht einheitliches Bild. Zu erwarten und nachweisbar ist der kontinuierliche Eintrag einzelner Stoffe, die durch einen dauerhaften Gebrauch (Süßstoffe, Weichmacher) gekennzeichnet sind. Bei Stoffen, die einen ausgeprägten saisonalen Gebrauch nahelegen (Frostschutzmittel, Kühlflüssigkeit), ist die Belastung des Rohabwasser sehr viel variabler. Es hängt von den spezifischen Stoffeigenschaften dieser Substanzen ab, ob sie in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung zurückgehalten werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass Stoffe die mäßig oder gut biologisch abbaubar sind (**Stoffgruppen** III, IV und V) relativ gut zurückgehalten werden. Dieser im Vergleich zu den Referenzstudien gute biologische Abbau hängt mit der Entwässerung im Trennsystem der untersuchten Kläranlagen zusammen. Die im Vergleich zu einem Mischsystem konstantere hydraulische und stoffliche Belastung befördert den biologischen Abbau, da sich die dafür erforderliche Belebtschlamm-Biozönose ausbilden und im Belebungsbecken halten kann. Überdies steigt die rechnerische Eliminationsrate, wenn das Rohabwasser nicht durch Niederschlagswasser oder anderes Fremdwasser verdünnt wird.

Die vergleichsweise hohen **Eliminationsraten** für diese Stoffe darf jedoch nicht dazu verleiten, von einer entsprechend geringeren Ablauffracht auszugehen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, dass die mit dem Kläranlagen-Ablauf emittierten Stofffrachten nicht zwangsläufig gering sind. Somit darf nicht allein die Eliminationsrate als Maß für eine Emissionsbetrachtung herangezogen werden. Stoffe mit im Vergleich zu anderen Spurenstoffen sehr hohen Zulaufkonzentrationen (z. B. Metformin mit 234 µg/L) erzielen aufgrund eines guten biologischen Abbaus eine rechnerische Eliminationsrate von 100 %. Die Ablauffracht liegt mit 0,290 mg/(EW*d) jedoch in der gleichen Größenordnung wie Carbamazepin (0,211 mg/(EW*d), das kaum zurückgehalten wird (mittlere Eliminationsrate 28 %). Für die Bewertung der **ökotoxikologischen Wirkung im Gewässer** ist allein die Ablauffracht, nicht die Eliminationsrate aussagekräftig.

Bezüglich der **multiresistenten Keime** zeigten sich im Rohabwasser vergleichbare Menge von 3GCREC mit 1,6 bis $3,3 \times 10^6$ KBE/l auf allen Kläranlagen. Die Reduktion von 3GCREC über den gesamten Klärprozess ist in den einzelnen Kläranlagen deutlich unterschiedlich mit einem mehr als 70-fachen Unterschied in der relativen Reduktion zwischen Zulauf und Ablauf der jeweiligen Kläranlagen. Die Reduktion von 3GCREC über den gesamten Klärprozess variiert stark zwischen den einzelnen Kläranlagen. Zwischen Zu- und Ablauf der jeweiligen Anlage unterscheidet sich die relative Reduktion um mehr als das 70-fache. Auch die relative Reduktion der 3GCREC in den einzelnen Prozessstufen zeigte signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Kläranlagen. Auch in den einzelnen Prozessstufen zeigte die relative Reduktion der 3GCREC signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Kläranlagen. Zusammenfassend konnte jedoch in allen Kläranlagen eine Reduktion von multiresistenten Erregern um mindestens 99,9 % erreicht werden. Es verbleiben dennoch rund 10^3 KBE/l im Kläranlagenablauf. Als relevante Senke für die (multiresistenten) Erreger ist der Klärschlamm zu vermuten, der in dieser Studie nicht untersucht wurde.

Es wird deutlich, dass **Trennsysteme** hinsichtlich des Rückhaltes von Spurenstoffen vorteilhaft sind, da sie einerseits hohe Konzentrationen im Rohabwasser (v. A. von Arzneistoffen) gewährleisten und andererseits hydraulische Spitzenlasten vermeiden. Beides ist zuträglich für einen verbesserten biologischen Abbau. Eine gesonderte Behandlung von Krankenhausabwässern (o. dgl.) ist indes nicht zielführend, da nur vergleichsweise geringe Frachten emittiert werden. Es bleibt aber zu prüfen, inwieweit eine gezielte Desinfektion von Krankenhausabwässern sinnvoll sein kann, um die Ausbreitung von multiresistenten Keimen über das Entwässerungssystem und die Kläranlagen zu minimieren. Hier wird ein aktuelles Forschungsdesiderat erkannt.

Für eine weitere Vereinheitlichung des Kläranlagenzulaufs (stofflich und hydraulisch) sind Misch- und/ oder **Ausgleichsbehälter** vor dem Belebungsbecken sinnvoll. Dieses haben zum Ziel, die biologische Stufe möglichst gleichmäßig zu beschicken und sind somit wiederum dem biologischen Abbau zuträglich. Zudem werden infolge der Retentionswirkung hydraulische Spitzen minimiert, was den Austrag von Biomasse über die Nachklärung (Schlammabtrieb) minimiert. Durch ausreichend lange Aufenthaltszeiten in der Belebung einschließlich der Nachklärung kann schließlich gewährleistet werden, dass der Rückhalt von Spurenstoffen auch hinsichtlich der sorptionsaffinen Stoffe maximiert wird.

Die Art der **Belebungsstufe** (vorgeschaltete oder intermittierende Denitrifikation, Kaskaden-denitrifikation, SBR-Verfahren) hat keinen erkennbaren, relevanten Einfluss auf den biologischen Abbau und die Sorption am Belebtschlamm. Es führen allerdings ein hohes Schlammalter und eine geringe Schlammbelastung zu einem verbesserten biologischen Abbau der Spurenstoffe. Dieses lässt sich insbesondere für die in dieser Stufe als mäßig abbaubare Stoffe zusammengefassten Stoffe (Stoffgruppe III) feststellen. Diese Beobachtung stellt heraus, dass die Belebungsstufe in keinem Fall unterdimensioniert sein sollte. Es bleibt zu prüfen, inwieweit eine veränderte Struktur der Belebtschlammflocken bei höheren Schlammalter und geringer Schlammbelastung möglicherweise auch eine verbesserte Sorption zur Folge hat. Ein höherer Trockensubstanzgehalt in der Belebungsstufe bewirkt prinzipiell einen verbesserten Rückhalt aller sorptionsaffinen Stoffe.

Im Rahmen üblicherweise in der Praxis umsetzbarer **Betriebsparameter** der Belebungsstufe (Trockensubstanzgehalt, Schlammalter, Schlammbelastung) kann nur ein marginal verbesserter Spurenstoffrückhalt erreicht werden. Inwieweit eine Anpassung der SBR-Zyklen oder die Anordnung eines anaeroben Beckens zur biologischen Phosphor-Elimination einen Einfluss auf den Spurenstoffrückhalt hat, konnte im Rahmen dieser Studie nicht geklärt werden. Es wird allerdings erwartet, dass sich auch hierdurch nur marginale Unterschiede ergeben.

Eine gute fest-flüssig Trennung nach der Belebungsstufe, d. h. im Regelfall eine gut funktionierende **Nachklärung**, ist essentiell für den Rückhalt aller am Belebtschlamm sorbierten

Spurenstoffe. Der Rückhalt suspendierter Stoffe ist indes auch vorteilhaft für den Rückhalt der feststoffgebundenen (multiresistenten) Keime. Eine ausreichend geringe Oberflächenbeschickung hilft, Schwimmschlamm zurückzuhalten (Schlammabtrieb). Die Vermeidung von Schwimmschlamm wird auch über eine geringe Schlammbelastung sichergestellt, was wiederum vorteilhaft für den biologischen Abbau ist. Eine effiziente fest-flüssig Trennung ließe sich durch einen Membran-Bioreaktor (MBR-Verfahren) erreichen. Bei diesem Verfahren wird die Nachklärung durch eine Membran ersetzt. Es ermöglicht deutlich höhere Trockensubstanzgehalte und dadurch in der Belebungsstufe ggf. einen verbesserten Spurenstoffrückhalt.

Eine **weitergehende Behandlung**, die für eine verbesserte Stickstoff- und/ oder Phosphor-Elimination konzipiert ist (Festbettreaktoren, Tropfkörper oder Filtrationsstufen), hat einen nur marginalen Einfluss auf den Rückhalt von Spurenstoffen im Vergleich zur Eliminationsleistung der Belebungsstufe. Dieses liegt nicht daran, dass diese Stufen grundsätzlich nicht geeignet wären. Da aber bereits in der Belebungsstufe ein weitgehender Rückhalt von Spurenstoffen durch biologischen Abbau oder Sorption erfolgt, werden die nachgeschalteten Verfahren nur mit verhältnismäßig geringen Frachten beschickt. Da vergleichbare Prozesse stattfinden, kann es nur zu einer geringen absoluten Frachtreduktion kommen.

Gleiches gilt prinzipiell für alle Verfahrenseinheiten der **Schlammbehandlung**. Alle sorptionsaffinen Stoffe werden entweder mit dem Primärschlamm oder mit dem Sekundärschlamm (Überschussschlamm) aus dem Abwasser entfernt und akkumulieren sich schließlich im Klärschlamm. Biologisch abbaubare Stoffe werden entweder im Belebungsbecken oder im Faulbehälter abgebaut. Da die Faulbehälter quantitativ überwiegend mit Überschussschlamm beschickt werden, ist die Fracht der abbaubaren Stoffe vergleichsweise gering. Folglich kann auch die absolute Frachtreduktion nur vergleichsweise gering sein. Auf die Gesamteliminationsrate von Kläranlagen hat die Schlammbehandlung somit einen nur geringen Einfluss. Einen Vorteil können die anaeroben, mesophilen Faulbehälter nur dann gegenüber einer Belebungsstufe nur auf den Rückhalt von Spurenstoffen haben, die in genau diesem Milieu besser abbaubar sind. Es ist im Einzelfall zu prüfen, ob ein bestimmter Spurenstoff diese Neigung aufweist. Im Rahmen der vorliegenden Studie konnte kein Stoff festgestellt werden, auf den dieses zutrifft.

Die mit dem **Trübwasser** transportierten Stofffrachten sind im Vergleich zur Fracht im Rohabwasser vergleichsweise gering. Sie umfassen im Wesentlichen alle Stoffgruppen, die nicht zur Sorption neigen und die nicht vollständig abgebaut werden. Um wenigstens einen Teil dieser mäßig bis schwer biologisch abbaubaren Stoffe zu eliminieren, sollten Trübwasser möglichst zu Beginn der Belebungsstufe, ggf. bereits in Vorklärung, in den Abwasserreinigungsprozess zurückgeführt werden. Gleiches trifft auf alle weiteren **interne Kreislaufströme** zu, zu denen z. B. Spülabwässer aus einer nachgeschalteten Filtration oder einer Rechengutwäsche zu zählen sind. Insbesondere stoßweise auftretenden Betriebsabwässer (z. B. bei Betrieb einer Kammerfilterpresse oder Spülung eines Filters) sollte eine möglichst gleichmäßige Rückführung in die Belebung erfolgen, um stoffliche Belastungsspitzen zu vermeiden. Es wäre daher zunächst die Rückführung in einem Misch- und/ oder Ausgleichsbehälter (s. o.) vorteilhaft, aus dem diese Stoffe dann sukzessive abgeben werden. Diese Strategie wäre mit Blick auf die infolge der Methanogenese im Faulbehälter freiwerdenden Ammonium-Verbindungen, die im Trübwasser gelöst sind, auch sinnvoll in Hinblick auf die Stickstoff-Elimination.

Alle Stoffe, die nicht oder nicht vollständig biologisch abgebaut werden und die nicht zur Sorption neigen (hier Stoffgruppen I und III), werden mit den konventionellen Methoden der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung nicht vollständig aus dem Abwasser entfernt. Sollen die emittierten Stofffrachten für diese Stoffe aus gewässerökologischer Sicht reduziert werden, kommt nur eine weitere Verfahrensstufe infrage, die die Stoffe abiotisch umsetzt (Ozonung, UV-Behandlung o.dgl.) oder einen weitergehenden physikalischen Rückhalt erlaubt (Aktivkohle,

Membranfiltration, o. dgl.). Eine flächendeckende Einführung dieser als **Vierte Reinigungsstufe** bezeichneten Verfahren wird seit vielen Jahren von der Fachwelt gefordert.

Zwingend erforderlich für die Entscheidung, welche Kläranlagen am dringendsten mit einer entsprechenden Verfahrensstufe ausgestattet werden müssen, ist daher eine **immissionsorientierte Betrachtung der Gewässer**. Die im Rahmen dieser Studie ermittelten Emissionsfrachten stellen dafür eine wesentliche Grundlage dar. Es wäre dann zu prüfen, in welchen Gewässerabschnitte kumulativ und unter Berücksichtigung möglicher Abbauprozesse in den Gewässern die höchsten Stoffkonzentrationen zu erwarten wären. Nach Abgleich mit ökotoxikologischen Schwellenwerten sowie ggf. geltender Umweltqualitätsnormen und der Identifikation problematischer oder zu entfernender Spurenstoffe müsste dann die Auswahl der weitergehenden Behandlung erfolgen. Dieses Vorgehen wäre sehr systemisch und stoffbezogen. Langfristig wird vor diesem Hintergrund wenigstens die punktuelle Ausrüstung vieler Kläranlagen mit einer vierten Reinigungsstufe kaum zu vermeiden sein.

Davon unbenommen lässt sich feststellen, dass die mit den konventionellen Verfahren der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung viele Spurenstoffe nur ungenügend zurückgehalten werden. Eine nicht ausschließlich stoffbezogene Betrachtung der Vorflutgewässer bezieht die Wechselwirkung aller (auch diffus) in die Gewässer eingetragenen Stoffe ein und versucht deren **Summenwirkung auf das Ökosystem** zu beurteilen. Derzeit lässt sich nicht seriös abschätzen, wie diese Summenwirkung sich auswirkt, obschon einige wenige Studien eine entsprechende Kreuzkorrelation einzelner Substanzen belegen. Im Sinne des Vorsorgegedankens wäre daher umgehend die Ausstattung der Kläranlagen mit entsprechenden Verfahrensstufen zu fordern. Diese Ausführungen gelten gleichermaßen für den Rückhalt von Spurenstoffen, aber auch von multiresistenten Geninformationen.

Auf Basis vorliegender Studie lässt sich somit ein **Forschungsdesiderat** formulieren, dass folgende Aspekte einschließt:

- Die Ausbreitung, die Akkumulation und die Neubildung von multiresistenten Keimen im Kanalnetz sind weitgehend unbekannt. Es wäre prüfen, inwieweit der Eintrag multiresistenter Keime sich tatsächlich im Wesentlichen auf einzelne Punktquellen (Krankenhäusern) einschränken lässt oder ob weitere Quelle zu erkennen sind.
- Die zur Beurteilung des möglichen Rückhaltes von Spurenstoffen in der Belebungsstufe erforderlichen Stoffkennwerte (Sorptionskennwert und Biodegradationskonstante) sind für die meisten Substanzen unbekannt und müssen empirisch bestimmt werden.
- Zugleich können die Stoffkennwerte eine Grundlage für die modulare Modellierung einzelner Verfahrensstufen darstellen, mit Ziel der Abschätzung von Emissionsfrachten auf weiteren Kläranlagen. Diese wäre sinnvoll hinsichtlich einer Immissionsbetrachtung.
- Eine Immissionsbetrachtung der Gewässer ist zwingend erforderlich. Hinsichtlich humanmedizinischer Stoff wäre die Berücksichtigung der Kläranlagen als Punktquellen wohl ausreichend. Für weitere Stoffgruppen (z. B. PAK oder Pflanzenschutzmittel) müssen aber auch Regenwassereinleitungen und die oftmals diffusen Stoffeinträge der Landwirtschaft berücksichtigt werden.

2. Empfehlungen und Ausblick

2.1 Risikoanalyse

Wie im Kapitel 12 zusammenfassend dargestellt wurde, konnten einige der untersuchten Stoffe im Kläranlagenablauf gefunden werden. Im folgenden Kapitel soll die Relevanz der Funde mittels einer Risikoanalyse herausgearbeitet werden.

Von den in Europa zugelassenen ca. 30.000 chemischen Substanzen wurden in dieser Studie 51 Spurenstoffe untersucht. Sie wurden ausgewählt, da sie bereits bei vorherigen Untersuchungen in Schleswig-Holsteins Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern nachgewiesen wurden oder in bundesweiten Untersuchungen als relevant identifiziert wurden. Die untersuchten Stoffe können als Indikator für eine anthropogene Verschmutzung der Wasserkörper angesehen werden und repräsentieren den Großteil der 30.000 zugelassenen Chemikalien.

Nahezu alle untersuchten Spurenstoffe werden über diffuse Quellen in die Entwässerungssysteme eingetragen. Da der Großteil der 30.000 Stoffe im Haushalt, der Industrie oder im Außenbereich angewendet werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Stoffe in Kontakt mit Wasser kommen und somit auch über die Kläranlage oder diffus in die Gewässer eingebracht werden. Durch den weit gestreuten Einsatz und die vielen Eintragswege ist eine eindeutige Rückverfolgung zur Quelle und damit eine Steuerung der Stoffflüsse nicht möglich. Selbst bei einem Verbot der Stoffe ist über Jahre ein weiterer Eintrag ins Entwässerungssystem zu erwarten, bis alle in Verkehr gebrachten Frachten dieses Stoffes den Weg ins Entwässerungssystem gefunden haben.

Risiko Eintrag ⇔ Es besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die Anzahl der in ein Entwässerungssystem eingetragenen Spurenstoffe mit unbekanntem Eintragspfaden und unbekanntem Stofffrachten um ein Vielfaches größer ist, als die hier untersuchten Spurenstoffe.

Die ins Entwässerungssystem eingetragenen Spurenstoffe werden über das Kanalnetz zur Kläranlage transportiert. Aufgrund des hohen entwässerungstechnischen Standards in Deutschland gibt es nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem Kanalnetz und der Umwelt. Diese begrenzt sich z. B. auf die Exfiltration von Schmutzwasser oder die Interaktion von Ratten mit dem urbanen Umfeld. Bei letzterem besteht das Problem weniger in dem Austrag von Spurenstoffen, sondern vielmehr in der Gefahr der Übertragung von Krankheiten oder resistenten Krankheitserregern. Spurenstoffausträge durch Exfiltration werden durch die kontinuierliche Instandhaltung von Kanalisationen minimiert. Weiterhin können über Mischwasserüberläufe Spurenstoffe ins Gewässer gelangen. Aufgrund des weit verbreiteten Trennsystems in Schleswig-Holstein begrenzt sich diese Gefahr auf die wenigen Einzugsgebiete, die im Mischsystem entwässert werden.

Risiko Transport ⇔ Das Risiko einer unkontrollierten Ausbreitung der Spurenstoffe beim Transport im Kanalnetz wird außer bei Mischwasserüberläufen, die in Schleswig-Holstein nur eine untergeordnete Rolle spielen, als vergleichsweise gering eingeschätzt.

Die in die Kläranlage eingetragenen Spurenstoffe können dort durch Abbaumechanismen z. T. umgewandelt oder vollständig zurückgehalten werden. Dominant sind dabei die Mechanismen des biologischen Abbaus sowie der Sorption. Die Mechanismen der Verflüchtigung, der Hydrolyse und der Photolyse sind in den überwiegend betriebenen Belebtschlammanlagen für die meisten Spurenstoffe von untergeordneter Bedeutung. Von den untersuchten Spurenstoffen waren einige Stoffe gut bis sehr gut sorbierbar und/oder abbaubar, andere Stoffe ließen sich weniger gut bis gar nicht zurückhalten. Folglich verbleiben Stoffe bei denen ein unbefriedigender Rückhalt in der Kläranlage erfolgt. Darüber hinaus können bei einigen Stoffen beim biologischen oder abiotischen Abbau Sekundärstoffe entstehen (Metaboliten), die in dem hier vorgestellten Projekt nicht betrachtet werden konnten. Diese Sekundärstoffe können eine vergleichbare oder gar höhere

Umweltrelevanz aufweisen, wie die Ausgangsstoffe. Da die hier untersuchten Spurenstoffe Indikatoren für viele weitere der ca. 30.000 chemischen Substanzen sind, wird erwartet, dass trotz der Reinigungsleistung der Kläranlagen ein erheblicher Anteil dieser Chemikalien in die Gewässer gelangt. Die ökotoxikologische Wirkung vieler Stoffe in den Vorflutgewässern ist unbekannt. Vollkommen unklar ist die ökotoxikologische Wirkung auf die Biozönose und die aquatische Umwelt bei Vorhandensein mehrerer Spurenstoffe. Vereinzelt weisen Studien beispielsweise auf eine erhöhte Gefahr bezüglich einer Verweiblichung der Fische, unnatürliche Ausbildung von Kiemen oder Flossen oder Resistenzbildung von Bakterien hin.

Risiko Gewässereintrag ⇔ Der Eintrag von Spurenstoffen in Oberflächengewässer ist trotz Reinigung in den Kläranlagen, die derzeit nach dem Stand der Technik betrieben werden, als relevant zu bewerten. Da die Umweltrelevanz vieler eingetragener Stoffe weitgehend unbekannt ist, kann eine Gefährdung für den Lebensraum Gewässer nicht ausgeschlossen werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch das Vorkommen von resistenten Bakterien in den Entwässerungssystemen untersucht. Es wurden Reduktionen von resistenten Bakterien von > 99% in den Kläranlagen nachgewiesen. Dennoch passieren zwischen 10^1 bis 10^3 resistente Bakterien pro Liter die Kläranlagen. Darüber hinaus wird auch in abgestorbenen Bakterien die in den Zellen gespeicherten Resistenzinformationen in die Umwelt ausgetragen. Die Ausbreitungspfade und Wechselwirkungen der resistenten Bakterien bzw. der Bakterienzellen in der Umwelt sind weitgehend unbekannt. Es besteht die Gefahr, dass die Resistenzinformationen in die Nahrungskette gelangen und dann mittelfristig zu einer Ausbreitung der Resistenzen in der Bevölkerung und in den Krankenhäusern führen.

Risiko Ausbreitung Resistenzen ⇔ Der Eintrag von resistenten Bakterien (inkl. abgestorbener Bakterienzellen) in Oberflächengewässer ist trotz der hohen Reinigungsleistung in den Kläranlagen als relevant zu bewerten. Die Ausbreitungspfade und Wechselwirkungen sind bisher unbekannt. Hier kann ein erhebliches Risiko für den immungeschwächten Menschen nicht ausgeschlossen werden.

Die in der Kläranlage durch Sorption gebundenen Spurenstoffe sowie vergleichbar reagierende Stoffe der ca. 30.000 chemischen Substanzen werden über den Klärschlammweg aus der Kläranlage ausgetragen. Zudem ist der Klärschlamm als die relevante Senke für alle Keime, ggf. mit ihren Resistenzinformationen, anzusehen, da sie in erster Linie an Feststoffen gebunden im Abwasser vorkommen.

In Schleswig-Holstein ist die Nutzung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen zwar rückläufig, jedoch wird nach wie vor eine signifikante Fracht auf diese Flächen aufgebracht. Damit ist die Anreicherung in der Nahrungskette von Spurenstoffen sowie der multiresistenten Geninformationen prinzipiell möglich. Aufgrund der Milieuänderungen (aquatisch ⇔ terrestrisch) und z. B. der UV-Einstrahlung sind andere Wirkmechanismen dominant, deren Auswirkungen hier nicht beurteilt werden können.

Risiko Klärschlammausbringung ⇔ Das Risiko für die Ausbreitung von Spurenstoffen und multiresistenten Geninformationen über den Klärschlammweg wird als hoch eingestuft.

2.2 Empfehlungen für den Gewässerschutz hinsichtlich des Rückhaltes von Spurenstoffen

Das Gewässerschutzkonzept in Deutschland bezogen auf Siedlungsabflüsse basiert im Wesentlichen auf der „*End-of-Pipe-Technologie*“. Das bedeutet, dass die über die Entwässerungssysteme eingeleiteten Wassermengen und Stofffrachten überwiegend aufgrund von Emissionsbetrachtungen begrenzt werden. Der Zustand der Gewässer wird bislang nur pauschal berücksichtigt.

Zwar wird in Schleswig-Holstein überwiegend das Trennsystem eingesetzt, so dass eine Vermischung von Stoffströmen verschiedener Herkunft ein untergeordnetes Problem darstellt. Dennoch konnten in den hier aufgeführten Untersuchungen verschiedene Stoffgruppen (z. B. Pflanzenschutzmittel) regelmäßig im Schmutzwasser nachgewiesen werden, die dort nicht zu erwarten waren. Die Ausbreitungspfade vieler Spurenstoffe sind diffus und im Wesentlichen unbekannt und damit kaum beeinflussbar.

Eine Verbesserung des Gewässerschutzkonzeptes wird in der Regel nur nach dem Verursacherprinzip bei Defiziten im Gewässer angestoßen. Das bedeutet, dass zusätzliche Maßnahmen zum Schutz der Gewässer in der Vergangenheit nur bei eindeutigem Nachweis von Schäden und deren Ursache-Wirkung-Beziehungen ergriffen wurden. Das Gewässerschutzkonzept in Deutschland basiert damit überwiegend auf der Nachsorge von Schäden.

Jeder Schaden an der Gewässerbiozönose birgt das Risiko, dass die Population der Gewässerlebewesen dezimiert wird bzw. Arten unwiederbringlich verloren gehen, dass also die Gewässerschäden nicht reversibel sind. Der jüngste Living Planet Report des WWF (Grooten und Almond 2018) und eine wissenschaftliche Interpretation dazu (Reid et al. 2019) belegen, dass der *Living Planet Index* (LPI) im Zeitraum von 1970 bis 2012 weltweit um 81% im Bereich der Süßwasserarten gesunken ist, davon allein in den Jahren 2008 bis 2012 um mehr als 40%. Reid et al. (2019) nennen zwölf Ursachen für diese Entwicklung. Sieben Ursachen hängen direkt mit der Belastung des Schmutzwassers und dem fehlenden oder unvollständigen Rückhalt in Kläranlagen zusammen (z. B. Ausbreitung von Infektionskrankheiten, Belastung mit Nanopartikeln, Mikroplastik oder anthropogenen Spurenstoffen).

Es ist zu erwarten, dass der Verlust an Diversität aufgrund des hohen Standards in der Entwässerungs- und Klärtechnik in Deutschland geringer ausfällt. Dennoch belegt die Studie, dass ein fehlender oder ein auf die Nachsorge von Schäden basierender Gewässerschutz zu einem Verlust der Populationen bzw. der Artenvielfalt in unseren Gewässern beiträgt.

Darüber hinaus birgt das Konzept der Nachsorge das Risiko, dass bei kurzfristigen Änderungen von Randbedingungen die Schäden in so kurzem Abstand auftreten, so dass Maßnahmen des Gewässerschutzes chronisch „hinterherhinken“ bzw. ihre Wirksamkeit verpufft, bevor sie implementiert sind (z. B. Zulassung neuer chemischer Substanzen). Wie oben beschrieben, sind für diffuse Einträge von Spurenstoffen nur wenige bzw. keine eindeutigen Ursache-Wirkung-Beziehungen bekannt, so dass die Gewässer mit diesem Ansatz grundsätzlich nicht ausreichend vor den diffusen Einträgen von Spurenstoffen geschützt werden können.

Unter diesen Randbedingungen und den oben genannten Risiken ist ein nachhaltiger Gewässerschutz hinsichtlich der Wirkung von Spurenstoffen ausgeschlossen.

Ein nachhaltiger Gewässerschutz gegen Spurenstoffe ist für eine intakte Gewässerökologie extrem wichtig, so dass hier ein **Paradigmenwechsel** vorgeschlagen wird.

1. Der Gewässerschutz sollte ausschließlich nach dem **Vorsorgeprinzip** (im Sinne eines vorbeugenden Gewässerschutzes) durchgeführt werden. Die zu ergreifenden Gewässerschutzmaßnahmen sind derart zu gestalten, dass sich langfristig nur minimale Abweichungen vom potenziell naturnahen Gewässerzustand in der Kulturlandschaft einstellen.
2. Hinsichtlich der Spurenstoffeinträge in Gewässer sollte ein **Multibarrierenkonzept** eingeführt werden. Dieses umfasst die Einführung von Barrieren bei (a) der Herstellung, (b) in Verkehr bringen und Anwenden sowie (c) entlang von Ausbreitungspfaden insbesondere

für alle betroffenen Gesellschaftsbereiche der Siedlungswasserwirtschaft, Landwirtschaft, Verkehrswirtschaft und Industrie.

3. Anwendung der **Technologie mit maximalem Stoffrückhalt** (TmS) in den o. g. Barrieren. Im Bereich der Siedlungswasserwirtschaft sind Technologien zum Rückhalt von Spurenstoffen gemäß dem Stand der Technik / Wissenschaft bekannt, die aber aus wirtschaftlichen Gründen nicht eingesetzt werden. Aus der o. g. Erkenntnis sollte der maximale Rückhalt von Stoffen mit der verfügbaren Technologie nach dem Stand der Technik / Wissenschaft angestrebt werden. Dazu gehört eine deutliche Erhöhung der (finanziellen) Aufwendungen für den Gewässerschutz, um diesem eine dringend benötigte, erhöhte Wertschätzung zukommen zu lassen. Weiterhin ist eine deutlich schnellere Umsetzung aller Maßnahmen erforderlich, um den sich schnell ändernden Randbedingungen gerecht zu werden. Dies würde auch eine Reduzierung des Bestandschutzes erfordern.

Zur Einführung dieses Paradigmenwechsels ist eine umfassende Informationskampagne in allen Bereichen Schleswig-Holsteins erforderlich, um das Wasserbewusstsein in der Bevölkerung zu schärfen.

Die oben beschriebenen Risiken und das vorgeschlagene neue Gewässerschutzkonzept erfordern Änderungen in mehreren Fachgebieten. In diesem Abs. werden ausschließlich die Empfehlungen im Fachgebiet der Siedlungswasserwirtschaft vorgestellt.

Aus den o. g. Risiken und den neuen Eckpunkten des Gewässerschutzes lässt sich ableiten, dass eine möglichst sofortige und vollständige Konzentration aller diffus ins Entwässerungssystem eingeleiteten Spurenstoffe sowie aller Mikroorganismen sinnvoll ist. Für diesen Stoffstrom ist eine weitere Aufbereitung in der Weise anzustreben, dass die Spurenstoffe und Mikroorganismen in eine Senke geführt werden, in der sie nahezu keine Umweltrelevanz haben (z. B. Klärschlamm-Verbrennung). Das Abwasser dagegen sollte einen derart kleinen Restgehalt an Spurenstoffen und Mikroorganismen aufweisen, dass negative Auswirkungen auf die Gewässerbiozönose nicht zu befürchten sind (naturnaher Referenzzustand).

Es wird folglich empfohlen, alle Maßnahmen zur Reduzierung der Einträge von Spurenstoffen und resistenten Bakterien in Entwässerungssysteme auszuschöpfen. Die einmal in die Entwässerungssysteme eingetragenen Spurenstoffe und resistenten Bakterien sollten kontrolliert einer Behandlung zugeführt werden. Mit Hilfe der Technologie zum maximalen Stoffrückhalt (TmS) könnten auch gleichzeitig Mikroplastiken aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Die Definition der TmS hängt jeweils von der schon vorhandenen Klärtechnik der jeweiligen Kläranlage ab und sollte individuell definiert werden. Die beim Einsatz der TmS erzeugten Klärschlämme sollten entwässert, getrocknet und verbrannt werden. Details zur Technologie mit maximalem Stoffrückhalt sowie Verfahren zur Rückgewinnung von Nährstoffen sind nicht Gegenstand dieser Studie und müssen separat definiert werden.

Kontakt:

TH Lübeck, Labor für Siedlungswasserwirtschaft, Dr.-Ing. Kai Wellbrock

kai.wellbrock@th-luebeck.de