

# Handlungsempfehlungen

zur Vergleichskontrolle und  
zur Betriebsüberwachung der  
4. Reinigungsstufe

# Impressum

## Herausgeber

**Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg**

c/o Universität Stuttgart

Bandtäle 2 · 70569 Stuttgart

Telefon: 0711. 685-65420

Fax: 0711. 685-63729

Mail: [info@koms-bw.de](mailto:info@koms-bw.de)

[www.koms-bw.de](http://www.koms-bw.de)

Stand 10/2014

© 2014 KomS, alle Rechte vorbehalten

## Vorwort

Durch den zunehmenden Einsatz unterschiedlichster chemischer Verbindungen im menschlichen Umfeld und aufgrund der Entwicklung von immer feineren Messmethoden kann in den Gewässern zwischenzeitlich eine Vielzahl an anthropogen bedingten Substanzen nachgewiesen werden. Obwohl diese sogenannten ›Spurenstoffe‹ nur in sehr geringen Konzentrationen, d. h. im Nanogramm- bis Mikrogramm-Bereich pro Liter, vorliegen, können für einige Stoffe nachteilige Wirkungen auf die aquatische Umwelt nicht ausgeschlossen werden.

Als ein bedeutender Eintragspfad für viele Spurenstoffe in die Gewässer werden kommunale Kläranlagen angesehen: Diese sind aufgrund der geschichtlichen Entwicklung der Abwasserreinigung technisch primär für den Rückhalt von Feststoffen, den biologischen Abbau von organischen Stoffen sowie die Elimination von Nährstoffen ausgelegt. Der überwiegende Anteil an Spurenstoffen wird jedoch mit diesen Reinigungsverfahren, auch wenn sie dem Stand der Technik entsprechen, nur in geringem Umfang oder gar nicht eliminiert. Um diese Substanzen gezielt aus dem Abwasser zu entfernen, bedarf es daher einer zusätzlichen Reinigungsstufe (sog. 4. Reinigungsstufe). Als geeignet und technisch umsetzbar haben sich bislang Verfahren mit Einsatz von granulierter oder pulverförmiger Aktivkohle als auch die Ozonung erwiesen.

Bislang existieren allerdings keine gesetzlichen Vorgaben, die den Betrieb einer 4. Reinigungsstufe zwingend erfordern und folglich Anforderungen an einzuhaltende Ablaufkonzentrationen bzw. eine Mindestentnahme an Spurenstoffen definieren. Bei den in Baden-Württemberg bislang geförderten und realisierten Vorhaben zur Spurenstoffelimination handelt es sich daher um Maßnahmen, die im Konsens zwischen Betreiber und Behörden umgesetzt worden sind.

Bei der Überwachung des Betriebs einer Stufe zur Spurenstoffelimination besteht die Schwierigkeit für einen Kläranlagenbetreiber u.a. darin, dass die Analyse von Spurenstoffen nicht im eigenen Betriebslabor erfolgen kann. Die vorhandene Entnahmeeistung hinsichtlich der Spurenstoffelimination in der 4. Reinigungsstufe kann folglich nicht zeitnah direkt vor Ort überprüft werden. Es bedarf daher der Festlegung von Ersatzparametern, die es dem Kläranlagenpersonal dennoch erlauben, den ordnungsgemäßen Betrieb dieser Reinigungsstufe zu dokumentieren und die Leistung des Reinigungsprozesses indirekt zu kontrollieren. Um Erkenntnisse zur Spurenstoffelimination im Dauerbetrieb zu gewinnen, sind in regelmäßigen Zeitabständen oder bei der Änderung von Randbedingungen Spurenstoffuntersuchungen unabdingbar.

Ergebnisse bisheriger Spurenstoffuntersuchungen können aufgrund einer uneinheitlichen Substanzauswahl sowie unterschiedlicher Vorgehensweisen bei der Probenahme und Probenaufbereitung oftmals nicht miteinander verglichen werden.

Das vorliegende Dokument beinhaltet daher Empfehlungen für die Vorgehensweise zur Erhebung der Spurenstoffsituation als auch zur Betriebsüberwachung der Spurenstoffelimination bei der Erweiterung einer Kläranlage um eine 4. Reinigungsstufe in Baden-Württemberg. Die Vereinheitlichung der Vorgehensweise soll dazu dienen, Messdaten besser miteinander vergleichen zu können, um aus diesem ›Wissen‹ weiterführende Erkenntnisse abzuleiten.

Stuttgart, im Oktober 2014  
Dr. Steffen Metzger

## Hinweise

Die vorliegenden Handlungsempfehlungen richten sich vorrangig an Kläranlagenbetreiber, Behörden und Ingenieurbüros.

Das Dokument wurde vom Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg in Zusammenarbeit mit dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg sowie verschiedener Experten auf dem Gebiet der Spurenstoffe erarbeitet.

Die Autoren behalten sich vor, die Handlungsempfehlungen gemäß den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen sowie gemäß dem Stand der Realisierung von Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination in Baden-Württemberg anzupassen.

Für Rückfragen zu den Handlungsempfehlungen steht Ihnen das Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg zur Verfügung.

Telefon: 0711 / 685-65420 · [www.info@koms-bw.de](mailto:www.info@koms-bw.de)

# Inhaltsübersicht

Vorwort	1
Hinweise	2
<b>1</b> Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination	4
<b>2</b> Zielsetzungen und Anwendung der Handlungsempfehlungen	6
<b>3</b> Allgemeingültige Hinweise zur Durchführung der einzelnen Handlungsempfehlungen	7
3.1 Zeitpunkte zur Anwendung der einzelnen Handlungsempfehlungen	7
3.2 Probenahme, Probenaufbereitung und -aufbewahrung	9
3.3 Spurenstoffanalytik	10
<b>Anhang 1</b> Handlungsempfehlung zur Vergleichskontrolle	15
<b>Anhang 2</b> Handlungsempfehlungen zur Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe und zur Überprüfung der Spurenstoffelimination	23
>>> Anwendung von Pulveraktivkohle (PAC)	
> PAC1: Nachgeschaltete Adsorptionsstufe	25
– Eigenkontrolle	26
– Überprüfung der Spurenstoffelimination	28
> PAC2: Direktdosierung vor einen Filter	
> PAC3: Simultane Dosierung in die biologische Stufe	
>>> Anwendung von granulierter Aktivkohle (GAC)	
>>> Anwendung von Ozon (Ozon)	
Notizen	32

# 1 Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination

Im Nachfolgenden werden mögliche, derzeit von der Fachwelt als realisierbar eingestufte Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination beschrieben. In Abbildung 1 wird zudem die Anordnung als auch der »Wirkungsraum« dieser sogenannten 4. Reinigungsstufe innerhalb des Klärprozesses aufgezeigt.

Derzeit wird für kommunale Kläranlagen sowohl die Anwendung von Aktivkohle als auch der Einsatz von Ozon als Möglichkeit angesehen, um gelöste Spurenstoffe gezielt aus dem Abwasser zu entfernen.

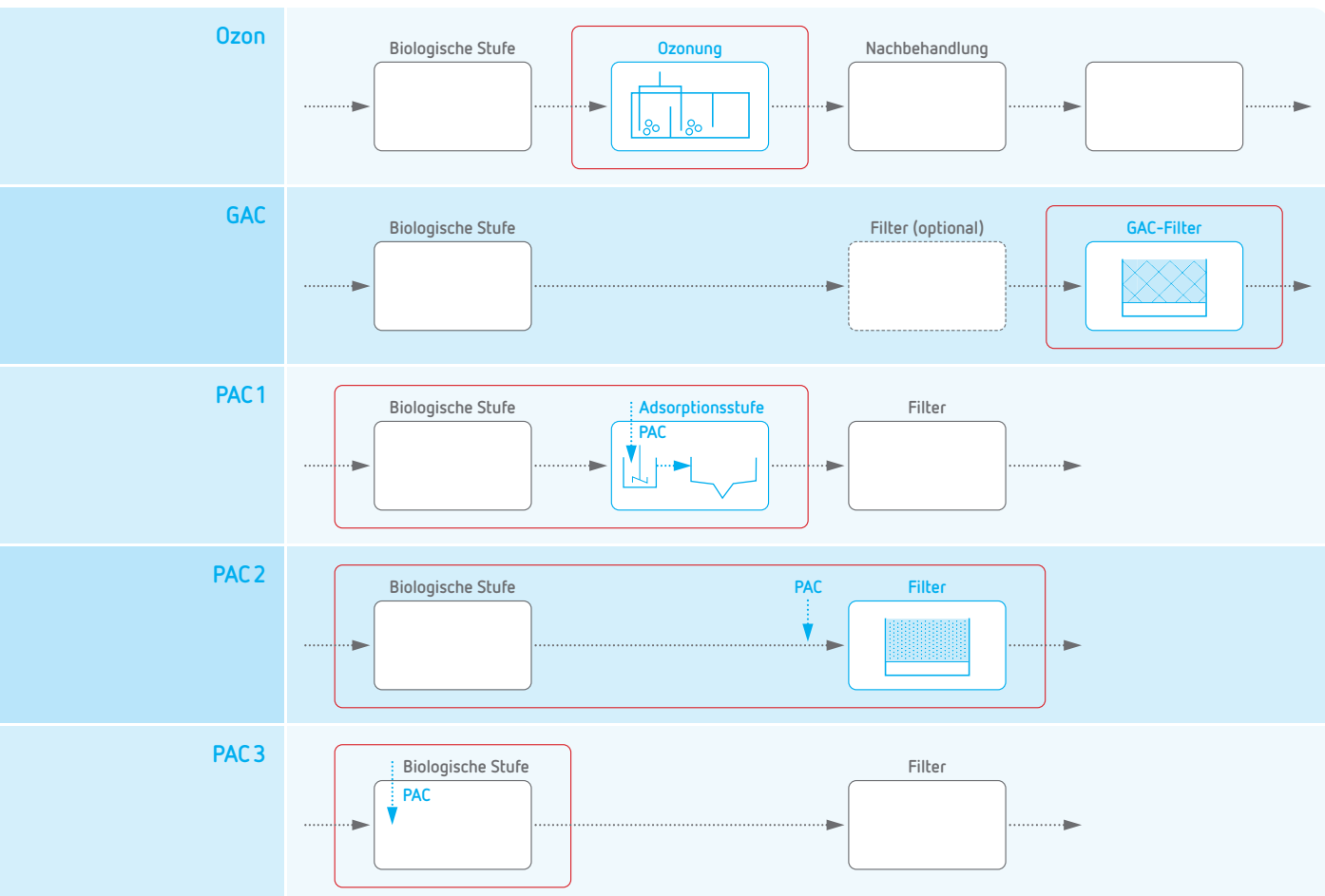


Abbildung 1: Mögliche Verfahrenstechniken der 4. Reinigungsstufe

○ »Wirkungsraum« der 4. Reinigungsstufe

Die verfahrenstechnische Anwendung von **Ozon** erfolgt in der Regel nach der biologischen Stufe in einem gesonderten Ozonreaktor. Um die durch den Prozess der Ozonung bioverfügbar gemachten Stoffe abzubauen, wird nach derzeitigem Kenntnisstand empfohlen, einer Ozonung eine biologisch aktive Stufe (meist ein Sandfilter) nachzuschalten.

Zum Einsatz von Aktivkohle bestehen mehrere verfahrenstechnische Möglichkeiten. Primär gilt es bei der Anwendung von Aktivkohle zwischen pulverförmiger und granulierter Aktivkohle zu unterscheiden.

**Granulierte Aktivkohle** findet in der Regel Anwendung in einem Festbettfilter, der nach der biologischen Reinigung angeordnet ist. Meist wird diesem eine Filtereinheit zum Rückhalt von partikulären Abwasserinhaltsstoffen vorgeschaltet, um einer Belegung des granulierten Aktivkohlefilterbettes mit Feststoffen vorzubeugen. Folglich kann die Anzahl der Spülzyklen reduziert sowie die Art der Spülung gezielt auf das Filtermedium der granulierten Aktivkohle angepasst werden.

**Pulveraktivkohle** wird in unterschiedlichen Verfahrensvariationen in der kommunalen Abwasserreinigung eingesetzt, welche sich im Wesentlichen in der Art der Adsorbensführung innerhalb des Reinigungsprozesses (Gleich- oder Gegenstrom) als auch in Bezug auf die Art der Mehrfachbeladung innerhalb einer Reinigungsstufe unterscheiden. Bei der Anwendung von Pulveraktivkohle ist ein weitestgehender Adsorbensrückhalt sicherzustellen, nach derzeitigem Stand z. B. durch die Nachschaltung einer Filteranlage. Die einfachste Art Pulveraktivkohle einzusetzen, stellt die simultane Dosierung in die biologische Reinigungsstufe (PAC3) dar. Baulich und verfahrenstechnisch aufwändiger gestaltet sich die Anwendung von Pulveraktivkohle im Gegenstromprinzip: Hierbei wird das Adsorbens dem Abwasser zunächst nach der biologischen Reinigung zugegeben und im Anschluss daran zur besseren Ausnutzung in die biologische Stufe zurückgeführt. Für die Ausbildung der eigentlichen, nachgeschalteten adsorptiven Reinigungsstufe stehen nach derzeitigem Stand sowohl die Direktdosierung von Pulveraktivkohle vor einen Filter (PAC2) als auch die Dosierung in eine separate Adsorptionsstufe (PAC1), bestehend aus einem Kontaktreaktor und einem Sedimentationsbecken, zur Verfügung. Beide Verfahren zeichnen sich durch die Entkopplung der Aufenthaltszeit des Abwassers von der Aufenthaltszeit der Pulveraktivkohle im System aus: Bei der Direktdosierung von Pulveraktivkohle vor einen Filter erfolgt die Mehrfachbeladung durch die im Filterbett eingelagerte Aktivkohle, wohingegen beim System der Adsorptionsstufe der im Sedimentationsbecken abgesetzte »Aktivkohleschlamm« zur Mehrfachbeladung wieder in das Kontaktbecken zurückgeführt wird. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Verfahren besteht darin, dass bei der Direktdosierung die gesamte Adsorbensmenge durch den Filter zurückgehalten werden muss, wohingegen es beim Betrieb einer Adsorptionsstufe nur noch einer Abtrennung der aus dem Sedimentationsbecken abtreibenden Aktivkohlepartikel bedarf.

Für die Ermittlung der Entnahmeleistung als auch für den Vergleich zwischen den Leistungen unterschiedlicher Verfahrenstechniken gilt es zu beachten, dass sich das Prozessdesign einzelner Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination nicht zwangsläufig auf eine baulich abgegrenzte Reinigungsstufe beschränkt. Dies erschwert oftmals die Bestimmung der eigentlichen Reinigungsleistung der 4. Reinigungsstufe.

## 2 Zielsetzungen und Anwendung der Handlungsempfehlungen

Die Empfehlungen zur **Vergleichskontrolle** dienen dazu, den Umfang der Belastung einer Kläranlage mit unterschiedlichen Spurenstoffen sowie deren Spurenstoffemission vor dem Ausbau zu ermitteln und die Verbesserung der Reinigungsleistung einer Kläranlage bezüglich der Spurenstoffelimination nach der Erweiterung um eine 4. Reinigungsstufe festzustellen. Die Vorgehensweise zur Durchführung der Probenahme sowie der Umfang der zu analysierenden Spurenstoffe sind dabei verfahrensunabhängig. Die Beschreibung zur Durchführung der Vergleichskontrolle sowie die Protokolle zur Dokumentation der einzelnen Messkampagnen sind in Anhang 1 enthalten.

Anhang 2 beinhaltet sowohl Empfehlungen zur **Eigenkontrolle** der **4. Reinigungsstufe** als auch zur **Überprüfung** der **Spurenstoffelimination**. Die im Rahmen der Eigenkontrolle durchzuführenden Messungen und Maßnahmen dienen primär dem Nachweis eines ordnungsgemäßen Betriebs der 4. Reinigungsstufe. Anhand der Bestimmung von konventionellen Kläranlagenparametern gilt es sowohl die ›Stabilität‹ des Betriebszustandes als auch den Umfang der Reinigungsleistung zu überprüfen.

Der quantitative Umfang der Spurenstoffentnahme lässt sich aus den im Rahmen der Eigenkontrolle durchzuführenden Messungen allerdings nicht ableiten. Daher ist zusätzlich in regelmäßigen Abständen die Spurenstoffeliminationsleistung anhand weniger Einzelstoffe zu überprüfen. Die Vorgehensweisen der Handlungsempfehlungen zur Eigenkontrolle als auch zur Überprüfung der Spurenstoffelimination sind verfahrensabhängig. Die Beschreibungen zur Durchführung sowie die entsprechenden Protokolle zur Dokumentation der einzelnen Messkampagnen enthält Anhang 2.

Für die Umsetzung der einzelnen Handlungsempfehlungen sind neben den Einzelbeschreibungen die in Kapitel 3 aufgeführten allgemeingültigen Hinweise zu beachten.



## 3 Allgemeingültige Hinweise zur Durchführung der einzelnen Handlungsempfehlungen

### 3.1 ZEITPUNKTE ZUR ANWENDUNG DER EINZELNEN HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN

Die Zeitspanne von der Planung bis zum Dauerbetrieb der 4. Reinigungsstufe unterteilt sich dabei in sechs einzelne Phasen. Je Phase sind unterschiedliche Handlungsempfehlungen anzuwenden. Tabelle 1 beinhaltet eine Übersicht über die Zeitpunkte zur Anwendung der jeweiligen Handlungsempfehlung.

Im Rahmen der Planungsphase gilt es mit der Durchführung von Messungen gemäß der Handlungsempfehlung ›Vergleichskontrolle‹ die Spurenstoffbelastung einer Kläranlage als auch den bisherigen Eliminationsumfang dieser Substanzen in der Kläranlage vor deren Ausbau zu bestimmen. Diese Messungen können je nach zeitlichem Fortschritt bei der Umsetzung der 4. Reinigungsstufe auch noch während der Bauphase durchgeführt werden.

Im Anschluss daran erfolgt die Inbetriebnahme der 4. Reinigungsstufe mit einer gemäß den bisherigen Erfahrungen auf anderen Kläranlagen typischen Hilfsstoffdosiermenge. Während dieses Zeitabschnitts ist die Funktionsfähigkeit der für den Betrieb der 4. Reinigungsstufe notwendigen Dosieranlagen, Aggregate oder Messgeräte zu testen, um für die anschließende Optimierungsphase einen reibungslosen Betrieb der 4. Reinigungsstufe gewährleisten zu können.

Die Optimierungsphase untergliedert sich in zwei Abschnitte. Zunächst ist ein sicherer Betriebszustand der 4. Reinigungsstufe ohne Variation der Hilfsstoffdosiermenge einzustellen. Während dieses Zeitraums ist der Betrieb sowie die Reinigungsleistung der 4. Reinigungsstufe gemäß den Vorgaben der Handlungsempfehlung ›Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe‹ für eine erste Bestandsaufnahme zu dokumentieren. Bei Bedarf ist während dieses Abschnitts zudem die für die Optimierung der Reinigungsstufe notwendige Maschinen- und Messtechnik nachzurüsten. Der anschließende zweite Teil der Optimierungsphase hat zur Aufgabe, den Umfang der Eliminationsleistung durch die neue Verfahrenstechnik zu bestimmen. Hierzu ist die Hilfsstoffdosiermenge zu variieren. Zur Dokumentation der Reinigungsleistung während dieses Zeitraums sind entsprechende Messungen gemäß den Handlungsempfehlungen ›Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe‹ und ›Überprüfung Spurenstoffelimination‹ durchzuführen. Bei Bedarf ist für eine ausreichende Interpretierbarkeit der Messdaten die Häufigkeit der Messungen während dieses Zeitraums zu erhöhen. Am Ende der Optimierungsphase werden auf Basis der vorliegenden Ergebnisse zum bisherigen Betrieb der Stufe vorläufige Vorgaben zur Betriebsweise definiert.

Die Praxistauglichkeit zur Einhaltung als auch zum Nachweis dieser Vorgaben ist in der sich anschließenden Testphase, welche sich über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren erstreckt, zu überprüfen. Zu Beginn und am Ende dieser Testphase sind jeweils Messungen gemäß der Handlungsempfehlung ›Vergleichskontrolle‹ durchzuführen. Zur Betriebskontrolle der 4. Reinigungsstufe sind während dieser Phase die Handlungsempfehlungen ›Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe‹ und ›Überprüfung Spurenstoffelimination‹ anzuwenden. Bei Bedarf sind die Vorgaben entsprechend anzupassen. Am Ende der Phase stehen somit umfangreiche Erkenntnisse zur Betriebskontrolle der 4. Reinigungsstufe zur Verfügung. Gleichzeitig ist die zur weiteren Überwachung des Betriebs der 4. Reinigungsstufe durchzuführende Analytik festzulegen.

Die Messungen zum Nachweis des Erfolgs der Maßnahme gemäß Förderbescheid sind während der Optimierungsphase durchzuführen. Hierauf wird in diesem Leitfaden nicht näher eingegangen.

TABELLE 1: HANDLUNGSABFOLGE

PHASE			ÜBERWACHUNGSKONZEPTION			
Abk.	BEZEICHNUNG // Zielsetzung	Dauer	Handlungsempfehlung			Bescheid
			Vergleichskontrolle	Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe	Überprüfung Spurenstoffelimination	Erfolgskontrolle Förderbescheid
<b>A</b>	<b>PLANUNG</b> Voruntersuchungen Ermittlung der Spurenstoffbelastung/-elimination einer Kläranlage		X			
<b>B</b>	<b>BAU</b>		↓			
<b>C</b>	<b>INBETRIEBNAHME</b> Einfahrbetrieb (typische Hilfsstoffdosiermenge) Anfahren der 4. Reinigungsstufe; Funktionskontrolle der technischen Komponenten, bei Bedarf Mängelbeseitigung					
<b>D</b>	<b>OPTIMIERUNG</b> Betriebliche Optimierung (ohne Variation der Hilfsstoffdosiermenge) ca. 6 Monate Einstellung eines dauerhaft-sicheren Betriebs der 4. Reinigungsstufe und Bestandsaufnahme Variation der Hilfsstoffdosiermenge ca. 4 – 6 Monate Festlegung der Hilfsstoffdosiermenge zur Erreichung einer bestimmten Eliminationsleistung → Definition von Vorgaben für den weiteren Betrieb			X	X	X
<b>E</b>	<b>TEST DES ›NORMAL-BETRIEBS‹</b> Überprüfung der Handhabung und Praxis-tauglichkeit der festgelegten Vorgaben zur Einhaltung einer dauerhaft stabilen Spurenstoffelimination → ggf. Anpassung der Vorgaben Beginn der Testphase innerhalb des Zeitraums der Testphase ca. 2 Jahre Ende der Testphase → endgültige Festlegung der Vorgaben für den Dauerbetrieb		X	X	X	
<b>F</b>	<b>DAUERBETRIEB</b>		– Analytik gemäß Ergebnis der Phase E –			

Hinweis: Hilfsstoff = Aktivkohle oder Ozon

## 3.2 PROBENAHE, PROBENAUFBEREITUNG UND -AUFBEWAHRUNG

### HINWEIS:

Die nachfolgenden Ausführungen gelten nur für die Untersuchung von Spurenstoffen gemäß der beiden Stofflisten A und B (vgl. Kap. 3.3.2). Bei einer Erweiterung der Stofflisten um weitere Substanzen sind die Anforderungen an die Durchführung der Probenahme, Probenaufbereitung sowie -konservierung und -aufbewahrung mit dem Analytiker abzustimmen.

### 3.2.1 PROBENAHE

Für die Bestimmung der Spurenstoffsituation und -elimination sind an verschiedenen Stellen des Reinigungsprozesses einer Kläranlage durchfluss- oder volumenproportionale Mischproben zu ziehen. Die einzelnen Probenahmestellen, die Dauer der Probenahme sowie die eventuelle Berücksichtigung eines Zeitversatzes als auch die Häufigkeit zur Durchführung von Messkampagnen sind in den Beschreibungen der einzelnen Handlungsempfehlungen vermerkt.

Um wöchentliche Schwankungen zu erfassen, sind die Messkampagnen an unterschiedlichen Wochentagen, vorrangig von Dienstag bis Samstag, durchzuführen. Zur Vermeidung möglicher Einflüsse durch Regenwasser sind die Proben an Trockenwettertagen zu ziehen.

Veränderungen der Proben durch Wechselwirkung mit den verwendeten Gerätschaften und Probenahmegefäßen sind auszuschließen. Es wird daher empfohlen, im Probenehmer keine neuen Gefäße zu verwenden sowie einzelne Bauteile des Probenehmers (wie z. B. Schläuche, Dichtungen, Verteilerplatte) vor der Probenahme auszutauschen. Nach Möglichkeit sind Glasgefäße für die Probensammlung im Probenehmer dem Einsatz von Kunststoffgefäßen vorzuziehen.

### 3.2.2 PROBENAUFBEREITUNG

Da mit dem Betrieb der 4. Reinigungsstufe primär darauf abgezielt wird, gelöste Spurenstoffe aus dem Abwasser zu entfernen, sind die Abwasserproben für die Bestimmung des Umfangs der Spurenstoffelimination vor der Analyse zu filtrieren. Zur Filtration sind Membranfilterpapiere mit einer Porengröße von 0,45 µm zu verwenden. Bei der Auswahl des Filterpapiers ist darauf zu achten, dass die gelöste Phase der Abwasserprobe durch das Filtrieren nicht beeinträchtigt wird (bspw. Sorptionseffekte, Ablösen des Filtermaterials). Das Filtrieren der Proben ist möglichst zeitnah zur Probenahme durchzuführen.

Es wird darauf hingewiesen, dass bei der Anwendung der Handlungsempfehlung zur Vergleichskontrolle von der Kläranlagenablaufprobe sowohl die homogenisierte als auch die membranfiltrierte Probe zu analysieren ist, um einerseits vergleichbare Werte innerhalb der Kläranlage zu generieren und andererseits die Konzentrationen zu bestimmen, die in das Gewässer eingeleitet werden. Dafür ist die Ablaufprobe vor dem Filtrieren durch Schütteln oder Rühren zu homogenisieren. Umgehend danach ist ein Teil der Probe unfiltriert in ein entsprechendes Probengefäß abzufüllen, der andere Teil zu filtrieren.

### 3.2.3 PROBENAUFBEWAHRUNG

Zur Aufbewahrung der Proben sind geeignete Glasgefäße zu wählen. Eine Aufbewahrung der Proben in Kunststoffgefäßen ist zu vermeiden, da Wechselwirkungen mit dem Behälterwerkstoff nicht auszuschließen sind. Bei Verwendung von Kunststoffdeckeln ist auf eine geeignete Beschichtung des Kunststoffs zu achten.

Die Sauberkeit der Probenaufbewahrungsbehälter ist zu gewährleisten. Eine mögliche Kontaminierung der Proben durch unsaubere Behälter ist auszuschließen. Hierzu sind die Behälter vor Wiederverwendung gründlich zu reinigen und mit vollentsalztem oder destilliertem Wasser auszuspülen. Um möglichen Fehlergebnissen durch ungeeignete Probenaufbewahrungsbehälter vorzubeugen, wird empfohlen, die Behältnisse zur Probenaufbewahrung direkt vom Analyseninstitut bereitstellen zu lassen.

Die Proben dürfen zur Konservierung nicht angesäuert werden. Die Lagerung der Proben hat im Dunkeln und gekühlt zu erfolgen.

### 3.2.4 PROBENTRANSPORT ZUM ANALYSENINSTITUT

Der Transport der Proben zum Analyseninstitut sollte spätestens am Tag nach der Probenaufbereitung erfolgen.

### 3.2.5 DOKUMENTATION

Für eine Auswertung der Messwerte als auch für mögliche Rückfragen zu den Abwasserproben sind die Durchführung der Probenahme und der Probenaufbereitung, Angaben zum Betrieb der Kläranlage, insbesondere der 4. Reinigungsstufe, sowie ausgewählte Messwerte im Kläranlagenablauf zu dokumentieren. Die zu erfassenden Angaben sind in den jeweiligen Dokumentationsblättern der einzelnen Handlungsempfehlungen vermerkt.

## 3.3 SPURENSTOFFANALYTIK

---

### 3.3.1 SUBSTANZAUSWAHL

Die Schwierigkeit bei der Beschreibung des Umfangs und somit der Bewertung der Spurenstoffelimination besteht darin, dass der Begriff ›Spurenstoffe‹ eine Vielzahl von Einzelsubstanzen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften umschreibt. Zudem weisen die Substanzen eine unterschiedliche Umweltrelevanz auf. Bisher gibt es keinen Summenparameter, anhand dessen das Vorkommen der einzelnen Substanzen abgeleitet sowie deren Wirkung in Summe gemessen werden kann. Die Beschreibung der Spurenstoffsituation als auch -elimination muss folglich immer anhand einzelner Substanzen festgemacht werden, wobei entsprechend der jeweiligen Fragestellung unterschiedliche Einzelsubstanzen zu analysieren sind.

Während mit der Vergleichskontrolle der Zweck verfolgt wird, Erkenntnisse über das Vorliegen einer Vielzahl von Substanzen und deren Verhalten in der Kläranlage zu generieren, wird mit der Substanzwahl für die Überprüfung der Spurenstoffelimination das Ziel verfolgt, anhand weniger Indikatorsubstanzen die Funktionstüchtigkeit der 4. Reinigungsstufe bzgl. deren Spurenstoffelimination zu überprüfen.

Der Zusammenstellung des Analysenumfanges für die Vergleichskontrolle liegen folgende Anforderungen zu Grunde:

- >> Berücksichtigung von Einzelsubstanzen aus unterschiedlichen Herkunfts- und Anwendungsbereichen
- >> Berücksichtigung von internationalen und nationalen Erkenntnissen zur Gewässerbelastung (bspw. EU, IKSR, Schweiz, OGewV)
- >> Berücksichtigung von Indikatorsubstanzen anderer Bundesländer und Länder
- >> Berücksichtigung regionaler / lokaler Besonderheiten, ggf. Trinkwasserrelevanz
- >> überschaubare Analysekosten

An die Auswahl der für die Überprüfung der Spurenstoffelimination zu analysierenden Substanzen wurden folgende Anforderungen gestellt:

- >> dauerhaftes Vorliegen im heutigen Kläranlagenablauf
- >> unterschiedliches Eliminationsverhalten in der 4. Reinigungsstufe
- >> Kenntnis über das Abbauverhalten in herkömmlichen Kläranlagen muss bekannt sein
- >> Berücksichtigung von Indikatorsubstanzen anderer Studien
- >> geringe Analysekosten

Zudem erfolgte die Substanzauswahl jeweils unter Berücksichtigung eines vertretbaren Aufwandes für die Probenahme sowie für die Probenaufbereitung.

### 3.3.2 ZU ANALYSIERENDE SUBSTANZEN

Für die jeweiligen Handlungsempfehlungen sind folgende Stofflisten anzuwenden:

- >> Vergleichskontrolle [Spurenstoffliste A](#)
- >> Überprüfung Spurenstoffelimination:
  - Aktivkohle [Spurenstoffliste B1](#)
  - Ozon [Spurenstoffliste B2](#)

Bei den zu analysierenden Substanzen für die Überprüfung der Spurenstoffelimination gilt es darauf zu achten, dass sich die Listen je nach angewandtem Hilfsstoff (Aktivkohle / Ozon) unterscheiden.

Die in den Spurenstofflisten vermerkten Bestimmungsgrenzen (BG) gelten für die Ablaufproben. Diese sind bei der Analyse einzuhalten.

Die Zusammenstellung der Spurenstoffliste A stellt den Mindestumfang an die zu analysierenden Substanzen im Rahmen der Vergleichskontrolle dar. Bei Bedarf kann die Liste um lokal relevante Substanzen erweitert werden.

SPURENSTOFFLISTE A

STOFFGRUPPE	EINZELSUBSTANZ	BG [µg/L]
Humanarzneimittel	Ibuprofen	0,025
	Metoprolol	0,025
	Carbamazepin	0,025
	Diclofenac	0,025
	Sulfamethoxazol	0,025
	Metabolit DHH	0,025
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	0,05
	Iohexol	0,05
	Iomeprol	0,05
	Iopromid	0,05
	Iopamidol	0,05
Estrogene	17-alpha-Ethinylestradiol	0,0001
	17-beta-Estradiol	0,0001
	Estron	0,0001
Biozide / PSM-Wirkstoffe	Carbendazim	0,025
	Mecoprop	0,025
	DEET	0,025
	Terbutryn	0,025
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	0,05
	∑ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,05
Komplexbildner	EDTA	1,0
	NTA	1,0
	DTPA	1,0
Industriechemikalien	Melamin	0,1
PFT	PFBA	0,005
	PFOA	0,005
	PFBS	0,005
	PFOS	0,005
synth. Duftstoffe	AHTN	0,025
	HHCB	0,025
Flammschutzmittel	TCEP	0,05
	TCP	0,05
synth. Süßstoffe	Acesulfam	0,1

### SPURENSTOFFLISTE B1 – AKTIVKOHLE

STOFFGRUPPE	EINZELSUBSTANZ	BG [µg/L]
Humanarzneimittel	Ibuprofen	0,025
	Metoprolol	0,025
	Carbamazepin	0,025
	Diclofenac	0,025
	Sulfamethoxazol	0,025
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	0,05
	Iohexol	0,05
	Iomeprol	0,05
	Iopromid	0,05
	Iopamidol	0,05
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	0,05

### SPURENSTOFFLISTE B2 – OZON

**HINWEIS:**

Die aktuelle Fassung des Dokumentes beinhaltet keine Indikatorliste zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit einer Ozonung bzgl. deren Spurenstoffelimination. Die Erarbeitung der Spurenstoffliste B2 erfolgt entsprechend der Realisierung einer Ozonung in Baden-Württemberg.





## Anhang 1

# Handlungsempfehlung zur Vergleichskontrolle

**HINWEIS:**

Anhang 1 enthält für die Protokollierung von Messkampagnen zur Vergleichskontrolle nach dem Ausbau einer Kläranlage um eine 4. Reinigungsstufe bislang nur Vorgaben für den Betrieb einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe. Entsprechend der Umsetzung weiterer Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination in Baden-Württemberg werden die Dokumentationsvorgaben ergänzt.

# Vergleichskontrolle

## ZIELSETZUNGEN

---

- >> Erfassung der Belastung einer Kläranlage mit unterschiedlichen Spurenstoffen
- >> Dokumentation der Spurenstoffemission vor und nach dem Ausbau einer Kläranlage
- >> Nachweis der Verbesserung der Reinigungsleistung einer Kläranlage bezüglich der Spurenstoffelimination durch die Erweiterung um eine 4. Reinigungsstufe

## HÄUFIGKEIT

---

Je vorgegebener Phase zur Durchführung von Spurenstoffmessungen im Rahmen der Vergleichskontrolle (vgl. Kapitel 3.1) sind mindestens zwei Messkampagnen zu tätigen.

## PROBENAHPME

---

Je Messkampagne sind über eine Zeitdauer von 72 Stunden, vorrangig bei Trockenwetterbedingungen, durchfluss-/volumenproportionale Proben zu ziehen. Die je nach Ausbauzustand der Kläranlage heranzuziehenden Probenahmestellen sind in den nachfolgenden Tabellen zur Beschreibung der Probenaufbereitung und durchzuführenden Analysen aufgeführt (vgl. Tabelle 2: Probenahmestellen Vergleichskontrolle, S. 18). Dabei gilt es zu beachten, dass vor dem Ausbau einer Kläranlage um eine 4. Reinigungsstufe bei einer Anlage mit einem bereits vorhandenen Filter neben dem Zu- und Ablauf der Kläranlage zusätzlich der Ablauf der Nachklärung zu beproben ist. Die Probenahmen an den unterschiedlichen Stellen haben im gleichen Zeitraum zu erfolgen.

## PROBENAUFBEREITUNG UND ANALYTIK

---

Die notwendige Aufbereitungsart der Proben sowie die durchzuführende Analytik sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Es gilt zu beachten, dass neben der Analyse von Spurenstoffen gemäß der Liste A zusätzlich der CSB der Abwasserproben zu bestimmen ist.

## VOR BAU DER 4. REINIGUNGSSTUFE

PROBENAHMESTELLEN	ZU UNTERSUCHEDE PHASEN		DURCHFÜHRENDE ANALYSE	
	homogenisiert	membranfiltriert	Spurenstoffe (Liste A)	CSB
bei Kläranlagen ohne bestehenden Filter				
Zulauf Kläranlage		X	X	X
Ablauf Kläranlage	X	X	X	X
bei Kläranlagen mit bestehendem Filter				
Zulauf Kläranlage		X	X	X
Ablauf Nachklärung		X	X	X
Ablauf Kläranlage	X	X	X	X

## NACH BAU DER 4. REINIGUNGSSTUFE

PROBENAHMESTELLEN	ZU UNTERSUCHEDE PHASEN		DURCHFÜHRENDE ANALYSE	
	homogenisiert	membranfiltriert	Spurenstoffe (Liste A)	CSB
Zulauf Kläranlage		X	X	X
Ablauf Nachklärung*		X	X	X
Ablauf Kläranlage	X	X	X	X

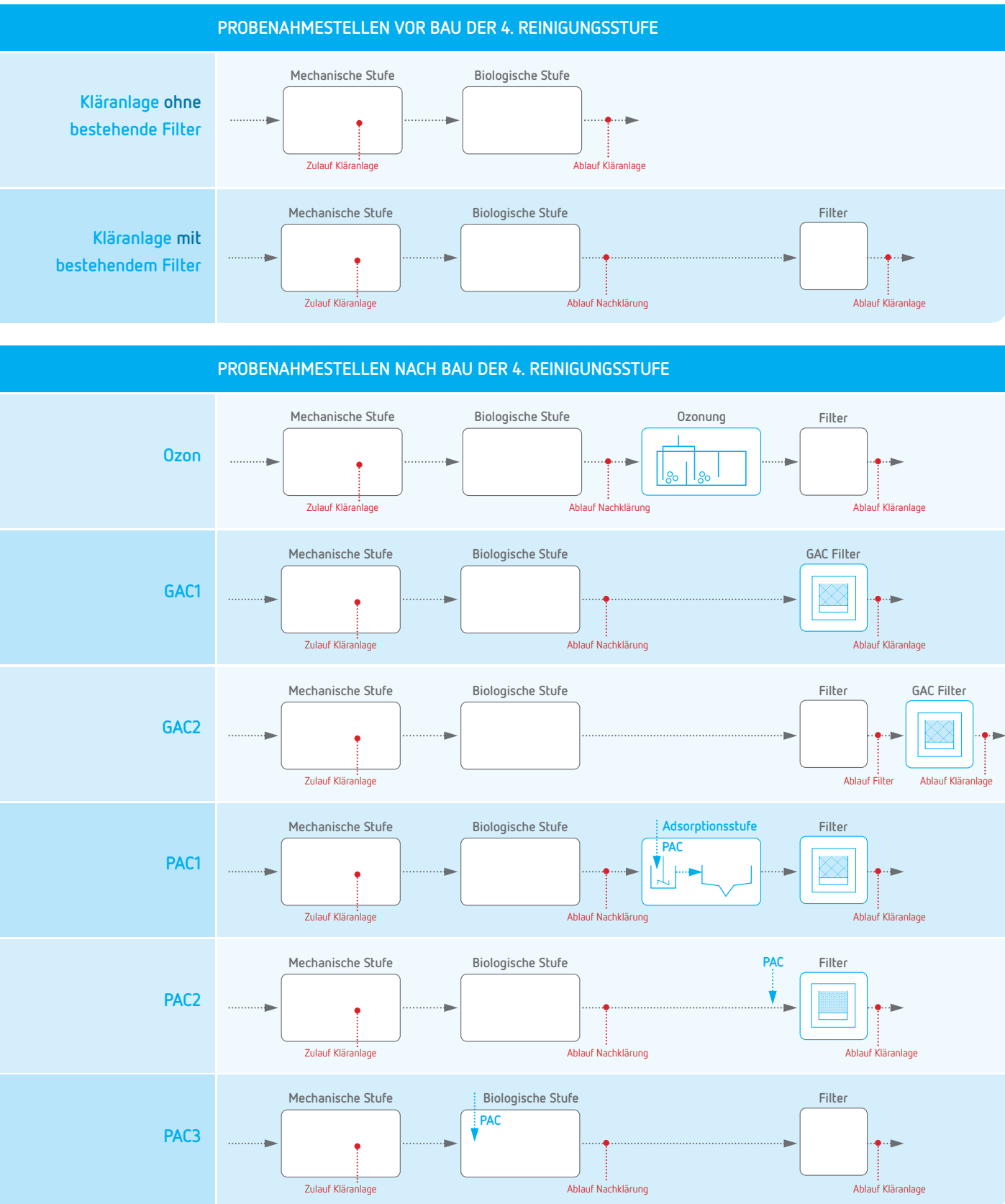
\* bei Verfahren GAC2: Ablauf Filter

## DOKUMENTATION

Zur Erfassung der notwendigen Angaben ist je nach Ausbauzustand und eingesetztem Verfahren der 4. Reinigungsstufe folgendes Dokumentationsblatt zu verwenden:

>>> Vor Bau der 4. Reinigungsstufe	Doku V_vor Bau
>>> Nach Bau der 4. Reinigungsstufe	
› Pulveraktivkohle	
– Nachgeschaltete Adsorptionsstufe	Doku V_PAC1
– Direktdosierung vor einen Filter	Doku V_PAC2
– Direktdosierung in die biologische Stufe	Doku V_PAC3
› Granulierte Aktivkohle	Doku V_GAC
› Ozonung	Doku V_Ozon

TABELLE 2: PROBENAHMESTELLEN VERGLEICHSKONTROLLE



HINWEIS:

Da für die Anordnung der Probenahmestelle »Zulauf Kläranlage« innerhalb der mechanischen Stufe keine einheitliche Regelung besteht, ist die Stelle der Probenahme zu dokumentieren. Bei der Auswahl der Probenahmestelle ist darauf zu achten, dass der beprobte Volumenstrom der Probenahmestelle »Zulauf Kläranlage« keine internen Kreislaufströme beinhaltet. Die Probenahme hat in jedem Fall vor der biologischen Stufe zu erfolgen. Als sinnvolle Stelle wird in diesem Zusammenhang der Zulauf zur Vorklärung erachtet.

# Doku V\_vor Bau

## DOKUMENTATION VOR BAU DER 4. REINIGUNGSSTUFE

1	Name der Kläranlage		
2	Datum & Uhrzeit der Probenahme	von	bis
3	durchführende Person der Probenahme		

### 4 Probenahmestelle Zulauf

vor Sand- / Fettfang     vor Vorklärbecken     andere Stelle:

PROBENAUFBEREITUNG		ZULAUF KLÄRANLAGE	ABLAUF NACHKLÄRUNG*	ABLAUF KLÄRANLAGE
5	durchführende Person der Probenaufbereitung			
6 7 8	verwendetes Filterpapier	Hersteller / Typ		
		Durchmesser [mm]		
		Anzahl		
9	filtriertes Volumen je Filterpapier [mL]			
EIGENANALYSEN				
10	CSB homogenisiert [mg / L]	entfällt	entfällt	
11	CSB membranfiltriert [mg / L]			

\* bei Kläranlagen ohne bereits bestehenden Filter entfällt die Beprobung an dieser Stelle

ABWASSERCHARAKTERISIERUNG (je nach Verfügbarkeit)			
12	im Belebungsbecken	TS-Gehalt# [g / L]	
13	im Kläranlagenablauf	Abwassermenge [m <sup>3</sup> / 72h]	
14		pH-Wert [-]	
15		Temperatur [°C]	
16		Leitfähigkeit [µS / cm]	
17		Trübung [FNU]	

# bei Tropfkörperanlagen entfällt die Angabe dieses Messwerts

# Doku V\_PAC1

## FÜR ANWENDUNG VON PULVERAKTIVKOHLE IN EINER NACHGESCHALTETEN ADSORPTIONSSTUFE

1	Name der Kläranlage			
2	Datum & Uhrzeit der Probenahme	von		bis
3	durchführende Person der Probenahme			

### 4 Probenahmestelle Zulauf

vor Sand- / Fettfang     vor Vorklärbecken     andere Stelle:

PROBENAUFBEREITUNG		ZULAUF KLÄRANLAGE	ABLAUF NACHKLÄRUNG	ABLAUF KLÄRANLAGE
5	durchführende Person der Probenaufbereitung			
6 7 8	verwendetes Filterpapier	Hersteller / Typ		
		Durchmesser [mm]		
		Anzahl		
9	filtriertes Volumen je Filterpapier [mL]			
EIGENANALYSEN				
10	CSB homogenisiert [mg / L]	entfällt	entfällt	
11	CSB membranfiltriert [mg / L]			

ABWASSERCHARAKTERISIERUNG (je nach Verfügbarkeit)				
12	im Belebungsbecken	TS-Gehalt* [g / L]		
13 14 15 16 17	im Kläranlagenablauf	Abwassermenge [m <sup>3</sup> / 72h]		
		pH-Wert [-]		
		Temperatur [°C]		
		Leitfähigkeit [µS / cm]		
		Trübung [FNU]		

\* bei Tropfkörperanlagen entfällt die Angabe dieses Messwerts







## Anhang 2

# Handlungsempfehlung zur Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe Überprüfung der Spurenstoff- elimination

>>> Anwendung von Pulveraktivkohle (PAC)	
> PAC1: Nachgeschaltete Adsorptionsstufe	25
– Eigenkontrolle 4. Reinigungsstufe	26
– Überprüfung Spurenstoffelimination	28
> PAC2: Direktdosierung vor einen Filter	
> PAC3: Simultane Dosierung in die biologische Stufe	
>>> Anwendung von granulierter Aktivkohle (GAC)	
>>> Anwendung von Ozon (Ozon)	

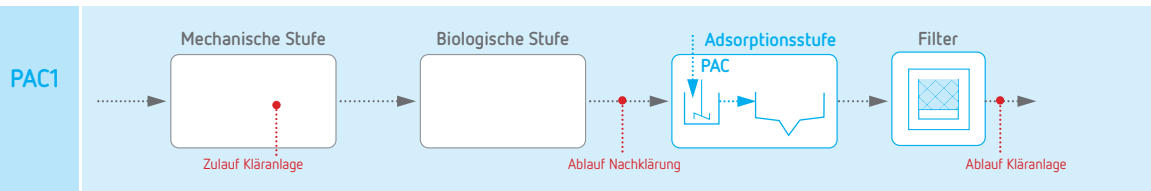
### HINWEIS:

Anhang 2 enthält bislang nur Empfehlungen für den Betrieb einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe. Entsprechend der Umsetzung weiterer Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination in Baden-Württemberg werden die Empfehlungen ergänzt.



# Anwendung von Pulveraktivkohle

## NACHGESCHALTETE ADSORPTIONSSTUFE



# Eigenkontrolle beim Einsatz von Pulveraktivkohle

## ZIELSETZUNG & HINWEISE

---

Die nachfolgend beschriebenen Maßnahmen und Messungen dienen primär der Dokumentation des ordnungsgemäßen Betriebs der Adsorptionsstufe.

Anhand der durchzuführenden Analysen kann der quantitative Umfang der Spurenstoffentnahme nicht abgeleitet werden. Die Messungen dienen primär dazu, die ›Stabilität‹ des Reinigungsprozesses als auch die Reinigungsleistung zu überprüfen und zu bewerten.

Zur Beurteilung des Umfangs der Spurenstoffentnahme durch die Adsorptionsstufe ist die Empfehlung zur Überprüfung der Spurenstoffelimination heranzuziehen.

## DOKUMENTATION DER BETRIEBSWEISE UND DES REINIGUNGSEFFEKTS DER 4. REINIGUNGSSTUFE

### I. Dokumentation der Betriebsweise

- 1) Durchfluss durch die 4. Reinigungsstufe (Volumen pro Zeiteinheit)
- 2) Dokumentation der Hilfsstoffdosiermengen und Produkte (Dosiermenge pro Zeiteinheit) im Bereich der 4. Reinigungsstufe:
  - › Aktivkohle
  - › Flockungsmittel (Fällmittel)
  - › Flockungshilfsmittel
 im Bereich der Nachbehandlungsstufe:
  - › Flockungsmittel (Fällmittel)
- 3) TS-Gehalt im Kontaktreaktor
  - › Laborbestimmung 1x wöchentlich
  - › evtl. zusätzlich kontinuierliche Bestimmung mittels Online-Messgerät
- 4) Bestimmung des Schlammindezes (1x wöchentlich)

### II. Dokumentation der partikulären Restbelastung im Ablauf der Kläranlage

Dokumentation der Trübung im Kläranlagenablauf mittels kontinuierlicher Trübungsmessung zur Gewährleistung eines ausreichenden Pulveraktivkohlerückhalts

### III. Dokumentation des Reinigungseffektes des Systems ›4. Reinigungsstufe und Filter‹

Für die Dokumentation des Reinigungseffektes im System ›Adsorptionsstufe & Filter‹ sind im gleichen Zeitraum an den folgenden Probenahmestellen durchfluss- /volumenproportionale 24h-Mischproben zu ziehen und entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise zu untersuchen:

Probenahmestelle	Ablauf Nachklärung	Ablauf Kläranlage
Art	durchfluss- /volumenproportionale 24h-Mischprobe (ohne Zeitversatz)	
Probenvorbereitung	membranfiltriert*	homogenisiert
Analysen	CSB	CSB
	PO <sub>4</sub> -P	alle Parameter nach EKVO
Häufigkeit	analog dem Intervall zur Überprüfung des CSB im Kläranlagenablauf nach EKVO	

\*Bei der Auswahl des Filterpapiers ist darauf zu achten, dass das Filtrat durch das Filtrieren nicht beeinträchtigt wird (bspw. Sorptionseffekte, Ablösen des Filtermaterials).

# Überprüfung der Spurenstoffelimination

## ZIELSETZUNGEN

---

- >> Regelmäßige Überprüfung der Reinigungsleistung der neu errichteten Stufe zur Spurenstoffelimination anhand von ausgewählten Einzelsubstanzen
- >> Dokumentation der Eliminationsleistung für diese Einzelsubstanzen in der Gesamtkläranlage

## HÄUFIGKEIT

---

Die Beprobung hat mindestens 1x im Zeitraum des Verbrauchs einer Kohlelieferung zu erfolgen; sie ist jedoch mindestens alle zwei Monate durchzuführen. Beträgt der Zeitraum für den Verbrauch einer Kohlelieferung weniger als einen Monat, so genügt es, eine Spurenstoffmesskampagne pro Monat durchzuführen.

## PROBENAHMEN

---

Je Messkampagne sind im Zulauf der Kläranlage, im Ablauf der Nachklärung und im Ablauf der Kläranlage durchfluss- /volumenproportionale Proben über einen Zeitraum von 24 Stunden zu ziehen. Die Probenahme im Zulauf hat zeitversetzt zu erfolgen. Sollte der spezifische Zeitversatz nicht bekannt sein, so wird ein Zeitversatz von 12 Stunden für die Beprobung des Zulaufs empfohlen.

## PROBENAUFBEREITUNG UND ANALYTIK

Die notwendige Aufbereitungsart der Proben sowie die durchzuführende Analytik sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Es gilt zu beachten, dass neben der Analyse von Spurenstoffen gemäß der Liste B1 zusätzlich der CSB der Abwasserproben zu bestimmen ist.

Probenahmestellen	zu untersuchende Phasen		durchzuführende Analyse	
	homogenisiert	membranfiltriert	Spurenstoffe (Liste B1)	CSB
Zulauf Kläranlage		X	X	
Ablauf Nachklärung		X	X	X
Ablauf Kläranlage		X	X	X

## DOKUMENTATION

Zur Erfassung der notwendigen Angaben ist das entsprechende Dokumentationsblatt »Doku ÜSE\_PAC1 – Für Anwendung von Pulveraktivkohle in einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe« zu verwenden.

# Doku ÜSE\_PAC1

## FÜR ANWENDUNG VON PULVERAKTIVKOHLE IN EINER NACHGESCHALTETEN ADSORPTIONSSTUFE

1	Name der Kläranlage			
2	Datum & Uhrzeit der Probenahme	Zulauf	von	bis
3		Ablauf	von	bis
4	durchführende Person der Probenahme			

5 **Probenahmestelle Zulauf**

vor Sand- / Fettfang     vor Vorklärbecken     andere Stelle:

PROBENAUFBEREITUNG		ZULAUF KLÄRANLAGE	ABLAUF NACHKLÄRUNG	ABLAUF FILTER
6	durchführende Person der Probenaufbereitung			
7	verwendetes Filterpapier	Hersteller / Typ		
8		Durchmesser	[mm]	
9		Anzahl		
10	filtriertes Volumen je Filterpapier		[mL]	
EIGENANALYSEN				
11	CSB membranfiltriert		[mg/L]	entfällt

ABWASSERCHARAKTERISIERUNG (je nach Verfügbarkeit)				
12	im Zulauf	Abwassermenge		[m³ / 24h]
13	im Belebungsbecken	TS-Gehalt*	[g / L]	
14	im Ablauf	Abwassermenge		[m³ / 24h]
15		pH-Wert	[-]	
16		Temperatur	[°C]	
17		Leitfähigkeit	[µS / cm]	
18		Trübung	[FNU]	

\* bei Tropfkörperanlagen entfällt die Angabe dieses Messwerts



BETRIEB DER ADSORPTIONSSTUFE UND DES FILTERS		
19	TS-Gehalt Kontaktreaktor (Mittelwert Sonde) [g/L]	
Aktivkohle		
20	Hersteller / Produktbezeichnung	
21	dosierte Menge [kg / 24h]	
Flockungsmittel (Fällmittel) im Bereich der Adsorptionsstufe		
22	Hersteller / Produktbezeichnung	
23	dosierte Menge [L / 24h]	
Flockungshilfsmittel		
24	Hersteller / Produktbezeichnung	
25	Wirksubstanzkonzentration [g/L oder %]	nicht zutreffende Einheit ist zu streichen
26	dosierte Menge [L / 24h]	
Flockungsmittel (Fällmittel) im Bereich des Filters		
27	Hersteller / Produktbezeichnung	
28	dosierte Menge [L / 24h]	

## Erläuterungen zur Dokumentation

- Zeile 4: Name der Person, die den Probennehmer programmiert und einstellt, die Proben abholt und ins Labor zur Aufbereitung transportiert
- Zeile 5: Beschreibung der Probenahmestelle des Zulaufprobenehmers
- Zeile 6: Name der Person, die das Filtrieren und ggf. die zusätzliche CSB-Bestimmung durchführt
- Zeile 11: Eintragung der gemessenen CSB-Werte in die entsprechenden Felder
- Zeile 12: zufließende Abwassermenge während des Zeitraums der Zulaufprobenahme
- Zeile 14: Behandelte Abwassermenge während des Zeitraums der Ablaufprobenahme
- Zeile 13, 15 - 18: Angabe von Mittelwerten kontinuierlich aufgezeichneter Messwerte im Kläranlagenablauf während des Zeitraums der Ablaufprobenahme
- Zeile 21, 23, 26, 28: Dosierte Menge, bezogen auf den Zeitraum der Ablaufprobenahme
- Zeile 25: Wirksubstanzkonzentration der dosierten Lösung; nicht zutreffende Einheit ist zu streichen





