



Vermeidung von persistenten organischen mobilen Industriechemikalien für eine Kreislaufwirtschaft im Boden-Sediment-Wasser-System

Zusammenfassung

Mikroverunreinigungen wie Arzneimittel, Biozide, Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) und andere können negative Auswirkungen auf die aquatische Umwelt und die menschliche Gesundheit haben. Zu den gängigen und ausgereiften Technologien für die Entfernung von Mikroverunreinigungen in Kläranlagen gehören die Ozonierung oder Aktivkohle in Pulverform (PAC) und Granulatform (GAC). Bislang werden in Europa in mehr als 50 Kläranlagen (hauptsächlich in Deutschland und der Schweiz) solche fortschrittlichen Behandlungstechnologien in großem Maßstab eingesetzt.

In dem kürzlich veröffentlichten Vorschlag zur Änderung der Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser (UWWTD) werden Anforderungen an die Entfernung von Mikroverunreinigungen in kommunalen Kläranlagen vorgeschlagen, die von der Behandlungskapazität und den lokalen Risiken durch Mikroverunreinigungen abhängen. Die Anforderungen für eine solche quartäre Behandlung umfassen 12 Indikatorsubstanzen, die im Durchschnitt zu mindestens 80 % entfernt werden müssen.

Da das Wissen über die Entfernungseffizienz dieser fortgeschrittenen Abwasserbehandlungstechnologien in Bezug auf PFAS und andere persistente und mobile industrielle Verbindungen bei den in der Praxis angewandten Dosierungen begrenzt ist, wurden für diesen Beitrag kurzfristige Probenahmekampagnen in fünf Kläranlagen durchgeführt, die mit unterschiedlichen Behandlungstechnologien ausgestattet sind. Mit einer Ausnahme wurden die AWWT-Verfahren so betrieben, dass sie die UWWTD-Behandlungsziele erfüllt hätten.

Von den 20 analysierten PFAS wurden 13 PFAS mindestens einmal oberhalb der Bestimmungsgrenze (LOQ) im Sekundärabwasser nachgewiesen. Die stets nachgewiesenen PFAS waren PFBA, PFHxA, PFOA, PFPeA und PFHpA (1 - 25 ng/l). Die mittlere Entfernung von Pharmazeutika (46% - 78%) und Industriechemikalien (42% - 79%) durch die AWWT-Verfahren lag in einem ähnlichen Bereich, während PFAS nicht signifikant entfernt wurden.

Im besten Fall (Kläranlage D, ARA Egg-Oetwil am See mit PAC) wurde eine mittlere Entfernung von 25 % für die fünf PFAS erreicht, die in den Proben vorhanden waren und bewertet werden konnten.

- Wasserrahmenrichtlinie (WFD)¹
- Grundwasserrichtlinie (GWD)¹
- Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (EQSD)¹
- Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser (UWWTD)²

Die kürzlich vorgeschlagenen Überarbeitungen der Abwasserrichtlinie und der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen enthalten (Umwelt-) Qualitätsnormen für mehrere Arzneimittel, Pestizide und mehrere industrielle Stoffe einschließlich PFAS. Neben anderen Änderungen sieht die vorgeschlagene UWWTD-Revision eine obligatorische Umsetzung einer quaternären Behandlung zur Entfernung von Mikroverunreinigungen in kommunalen Kläranlagen vor, die von der Kläranlagenkapazität (Einwohnergleichwerte) sowie von den lokalen Risiken durch Mikroverunreinigungen abhängt. Die Anforderungen an die quartäre Behandlung (Kontrolle der Reinigungsleistung) ähneln dem Schweizer Gesetz³ (in Kraft seit 12/2016) und legen die Entfernung von 12 Indikatorsubstanzen fest, die im Durchschnitt zu mindestens 80 % entfernt werden müssen. Einzelheiten zu den Indikatorsubstanzen und zum Berechnungsverfahren für die durchschnittliche Entfernung finden Sie in den entsprechenden Verweisen.

Trotz möglicher Unterschiede zwischen der vorgeschlagenen und der endgültigen Fassung der geänderten UWWTD wird wahrscheinlich eine wachsende Zahl kommunaler Kläranlagen ohnehin fortschrittliche Abwasserbehandlungstechnologien zur Entfernung von Mikroverunreinigungen einsetzen (z. B. aufgrund lokaler Risiken, die von Mikroverunreinigungen ausgehen, verfügbarer öffentlicher Mittel, als Demonstrationsprojekte für nationale Strategien ...). Gängige und ausgereifte Technologien zur Entfernung von Mikroverunreinigungen in Kläranlagen sind die Ozonierung oder die Adsorption an pulverförmiger und granulierter Aktivkohle. Einzelheiten zu den Vorteilen und Nachteilen der Anwendung dieser Technologien sind im CWPPharma-Projektleitfaden (Stapf et al., 2020) zu finden. Bislang nutzen mehr als 30 Kläranlagen in Deutschland (Metzger et al., 2020), 19 Kläranlagen in der Schweiz⁴ und eine zunehmende Anzahl von Kläranlagen in anderen europäischen Ländern (z. B. Dänemark, Schweden) solche Technologien in großem Maßstab.

Die meisten dieser AWWT-Verfahren sind speziell auf die Verringerung der Emissionen einer bestimmten Gruppe von (Indikator-)Stoffen ausgelegt. Da die Entfernungseffizienz der AWWT-Verfahren sehr stoffspezifisch ist (Altmann et al., 2016; Sauter et al., 2020), können sie möglicherweise auch die Konzentrationen von PFAS und industriellen (potenziell) persistenten und mobilen Stoffen (iPM) verringern. Das Wissen über die Entfernungseffizienz von PFAS und anderen industriellen Stoffen bei typischen Dosierungen, die in der Praxis bei diesen AWWT-Technologien angewendet werden, ist jedoch noch begrenzt.

Rößler und Launay (2019) zeigten beispielsweise, dass die Gesamtentfernung von vier PFAS in der Kläranlage nach der Einführung einer großtechnischen AKPF-Behandlung zunahm, aber diese Ergebnisse basierten auf einigen wenigen Proben. Die Entfernung von PFAS durch GAC-Filtration hängt stark von der Kettenlänge der PFAS und der behandelten Bettvolumen. Experimente von Park et al. (2020) zeigen, dass die Entfernung von PFAS durch AKPF mit der Kettenlänge der PFAS abnimmt. Je kürzer also die Kettenlänge der PFAS im behandelten Wasser ist, desto häufiger muss die AKPF ausgetauscht werden, um eine relevante PFAS-Entfernung zu gewährleisten. **Hinsichtlich der Ozonierung werden keine signifikanten Auswirkungen auf die Entfernung von PFAS erwartet, da die meisten PFAS eine geringe Reaktivität mit Ozon und OH-Radikalen aufweisen (Franke et al., 2019; Trojanowicz et al., 2018).**

In Anbetracht der zu erwartenden Änderungen in der EU-weiten Gesetzgebung ist es für die Versorgungsunternehmen wichtig zu wissen, ob und inwieweit diese AWWT-Technologien auch solche Stoffe entfernen können und ob zusätzliche Maßnahmen für ihre lokale Situation erforderlich sind. Daher wurden Probenahmekampagnen an fünf ausgewählten Kläranlagen durchgeführt, die verschiedene AWWT-Verfahren im großen Maßstab einsetzen, um aktuelle Datenlücken zu schließen, die Auswirkungen auf die verschiedenen Ziele zu bewerten und Empfehlungen für Betreiber, Versorgungsunternehmen und Ingenieurbüros/Berater abzuleiten.

2 Überblick über die Kläranlagen und Probenahmekampagnen

Die Probenahmekampagnen wurden auf insgesamt 5 Kläranlagen in Deutschland, der Schweiz und Schweden durchgeführt. In den ausgewählten Kläranlagen werden folgende Technologien eingesetzt:

- 2 Kläranlagen mit Ozonierung und biologischer Nachbehandlung,
- 2 Kläranlagen mit Aktivkohle in Pulverform vor der Filtration,
- 1 Kläranlage mit einer Kombination aus Ozonung und körniger Aktivkohlefiltration.

Die Kläranlagen wurden ausgewählt, ohne dass zuvor geprüft wurde, ob im Zulauf der Kläranlage bestimmte PFAS und/oder industrielle Stoffe zu erwarten sind. Um die Leistung der Prozesse unter normalen, aktuellen Betriebsbedingungen zu bewerten, wurden während der Probenahmekampagnen keine spezifischen Betriebsbedingungen festgelegt. In jeder Kläranlage wurden drei Probenahmekampagnen mit zwei (PAC-Verfahren) bzw. drei Probenahmepunkten (Ozonung mit Nachbehandlung) durchgeführt. Die Proben wurden als 24-Stunden-Mischproben entnommen, außer bei der Kläranlage E (Greifproben). Die Proben wurden eingefroren, bis sie über Nacht an die Laboratorien geschickt wurden. Die Analyse der Proben wurde von den Berliner Wasserbetrieben (BWB) in Berlin und der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) in Koblenz durchgeführt.

Die BWB analysierte die Proben quantitativ auf allgemeine Wasserqualitätsparameter wie gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), Ultraviolettabsorption bei 254 nm (UVA₂₅₄), Nitrit und andere Stickstoff- und Phosphorspezies. Darüber hinaus wurden die Proben auf insgesamt 122 Mikroverunreinigungen untersucht, die sich anhand ihrer Stoffklassen und Anwendungsbereiche grob in drei Kategorien einteilen lassen: Arzneimittel (n = 45; DIN EN ISO 21676:2021), PFAS (n = 20; DIN 38407-F42 2011-03) und Pestizide / Industriechemikalien (n = 57; DIN 38407-F36 2014-09, DIN ISO 16308 (F45) 2017-09).

Die BfG analysierte die Proben qualitativ auf mehr als 1500 organische Mikroverunreinigungen mit Hilfe eines datenbankgestützten Verdachtsscreenings. Nach Jewell et al. (2020) wurde das Verdachtsscreening mit einem Quadrupol-Time-of-Flight (qTOF) Massenspektrometer durchgeführt und die Ergebnisse anschließend mit einer hauseigenen Datenbank verglichen. Die Datenbank (>1500 Einträge, Stand: 03/2023) wurde mit authentischen Referenzstandards gefüttert, was zu gerätespezifischen Retentionszeiten und Fragmentierungsmustern führte. Zur Identifizierung wurden die in den Kläranlagenproben nachgewiesenen Merkmale anhand der genauen Masse (+/- 10 mDa), der Retentionszeit (+/- 1 min) und des MS²-Spektrums mit den Datenbankeinträgen abgeglichen. Weitere Einzelheiten zur Methode sind in Nürnberg et al. (2015) zu finden. Die AWWT-Spezifikationen (Dosierungen und Wasserqualitätsparameter) während der Probenahmekampagnen sind in Tabelle 1 zu finden, während eine genauere Beschreibung der Kläranlagen und der Probenahmestellen in Anhang 0 zu finden ist.

Tabelle 1: Überblick über ausgewählte Wasserqualitätsparameter und Dosierungen der einzelnen Kläranlagen. Ein Minus (-) bedeutet, dass nicht gemessen wurde. # Die Dosierung bezieht sich entweder auf mg O₃/l oder mg PAC/l. Die mit * gekennzeichneten spezifischen Ozondosen wurden um den Ozonverbrauch aufgrund der Nitritoxidation (3,43 mg O₃/mg NO₂-N) korrigiert. Vor der Probenahmekampagne hatte der GAC-Filter der Kläranlage B bereits ≈ 30.000 Bettvolumen behandelt.

WWTP	Country	AWWT type	Sampling type	DOC (mg/L)	UVA ₂₅₄ (1/m)	Nitrite (mg-N/l)	Dosage [#] (mg/l)	Specific dosage [#] (mg/mgDOC)
A	SE	O ₃	24h	12.8	22.0	0.66	5.1	0.42 (0.24*)
B	CH	O ₃ +GAC	24h	7.6	13.9	0.05	1.1	0.15 (0.13*)
C	CH	O ₃	24h	5.7	12.0	-	2.2	0.39
D	CH	PAC	24h	5.9	12.2	-	5.8	0.99
E	DE	PAC	grab	6.0	14.7	-	13.2	2.21

ARA Egg-Oetwil am See

3 Im Sekundärabwasser gemessene Mikroverunreinigungen

57 der 122 Mikroverunreinigungen in der Zielanalyse wurden in mindestens zwei Kläranlagen oberhalb der LOQ nachgewiesen. Die mittleren Konzentrationen aller Sekundärabwasserproben sind in Abbildung 1 dargestellt. Arzneimittel und einige ihrer Metaboliten (z. B. Guanylarnstoff, Valsartansäure) wurden in einem breiten Konzentrationsbereich nachgewiesen (0,03 - 75 µg/l). Die mittleren Konzentrationen sowohl von Industriechemikalien als auch von Pestiziden lagen zwischen 0,1 und 5 µg/l. 12 der 20 PFAS wurden in mittleren Konzentrationen zwischen 1 und 15 ng/l nachgewiesen. Eine Übersicht über die nachgewiesenen PFAS findet sich im Anhang (SI-Tabelle 1). Im Vergleich zu anderen Studien (Appleman et al., 2014; Barisci und Suri, 2021; Phong Vo et al., 2020; Stoiber et al., 2020) wurden PFOA, PFOS und PFHxS in niedrigeren Konzentrationen gemessen, während die anderen PFAS-Substanzen sowie die Gesamtsumme der PFAS im erwarteten Bereich lagen. Auch die gemessenen Konzentrationen von Arzneimitteln lagen im gleichen Bereich wie bei anderen kommunalen Kläranlagen (Stapf und Zhiteneva, 2021).

Median concentrations at secondary effluent (µg/l)

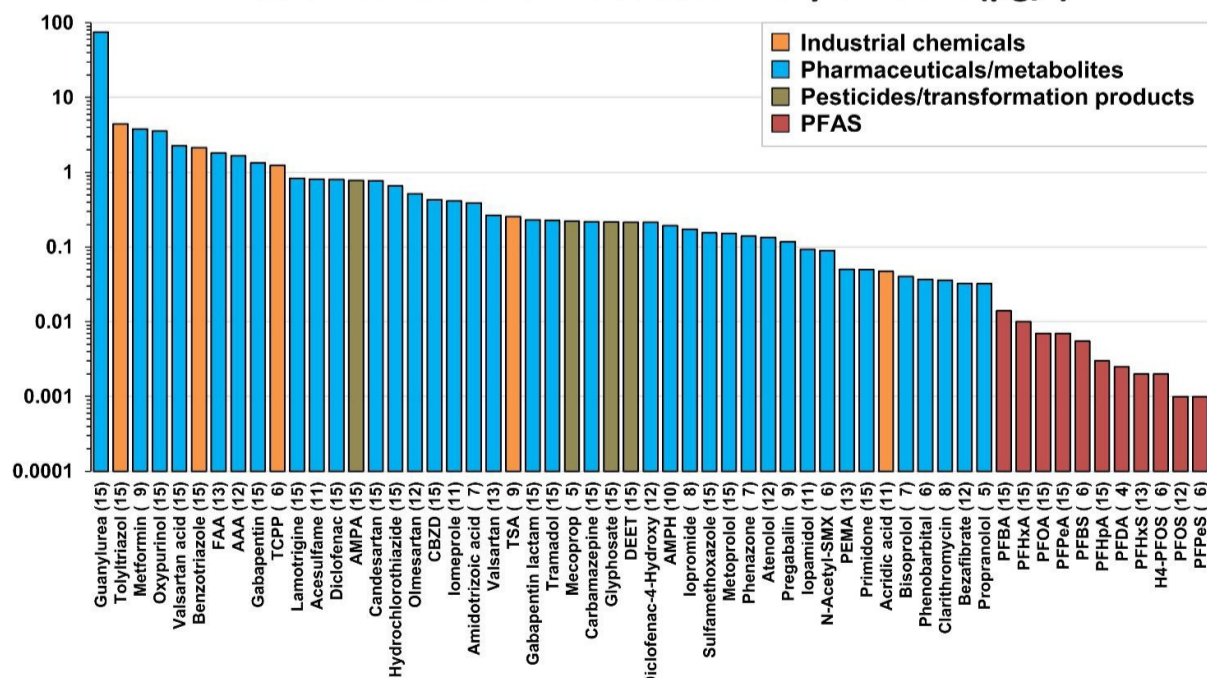


Abbildung 1: Mittlere Konzentrationen von Verbindungen in allen sekundären Abwasserproben. Stoffe, die nur in einer Kläranlage nachgewiesen wurden, wurden ausgeschlossen. Die Stoffe wurden in vier Gruppen zusammengefasst (Pharmazeutika, Industriechemikalien, Pestizide, PFAS), zu denen auch einige Metaboliten/Umwandlungsprodukte gehören, die nicht speziell gekennzeichnet wurden. Die Anzahl der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze ist in Klammern angegeben.

4 Bewertung der Probenahmekampagnen

Jede der fünf Kläranlagen wurde daraufhin überprüft, ob sie die Anforderungen an die quartäre Behandlung gemäß dem UWWTD-Vorschlag erfüllt (mindestens 80%ige Entfernung einer Reihe von Indikatorsubstanzen). Dabei wurden die folgenden Annahmen und Randbedingungen zugrunde gelegt:

- Nur 7 der 12 Indikatorsubstanzen wurden in die Zielanalysemethode einbezogen (einbezogen: Carbamazepin, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Metoprolol, Benzotriazol, Candesartan, Methylbenzotriazol; nicht einbezogen: Amisulprid, Citalopram, Clarithromycin, Venlafaxin und Irbesartan)
- Für die Berechnung der durchschnittlichen Entfernung muss ein Verhältnis von 2:1 zwischen Stoffen der Kategorie 1 und 2 verwendet werden. Daher musste eine Substanz der Kategorie 2 ausgeschlossen werden (Candesartan)
- Im UWWTD-Vorschlag wird kein Bezugspunkt für die 80%ige Entfernung angegeben, so dass davon ausgegangen wird, dass die Entfernung zwischen dem Zufluss und dem Abfluss der Kläranlage erreicht werden muss (ähnlich wie in der Schweizer Verordnung). Da im Zulauf der Kläranlage keine Proben genommen wurden, wurde die Wirkung der biologischen Behandlung anhand von stoffspezifischen Reduktionen auf der Grundlage von Messungen in Kläranlagen in der Schweiz geschätzt (Götz et al., 2015).

Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass vier der fünf Kläranlagen die Anforderungen an die Entfernung von Mikroverunreinigungen gemäß dem UWWTD-Vorschlag erfüllen würden. Darüber hinaus dürfte die Gesamtentfernung in den Kläranlagen D und E sogar noch höher sein, da die Auswirkungen der PAK-Rückführung in die Biologie nicht berücksichtigt wurden. Die vergleichsweise schlechte Leistung bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen in der Kläranlage A lässt sich durch das Vorhandensein von Nitrit (0,66 mg-N/l) im Ozonzufluss erklären, dass die (effektive) spezifische Ozondosis von 0,42 auf 0,24 mg O₃/mg DOC verringert. Andernfalls wäre eine ähnliche Entfernung wie bei der Kläranlage C zu erwarten gewesen. Bei der Kläranlage B wird die niedrige spezifische Ozondosis von 0,13 mg O₃/mg DOC durch den nachfolgenden GAC-Filter kompensiert.

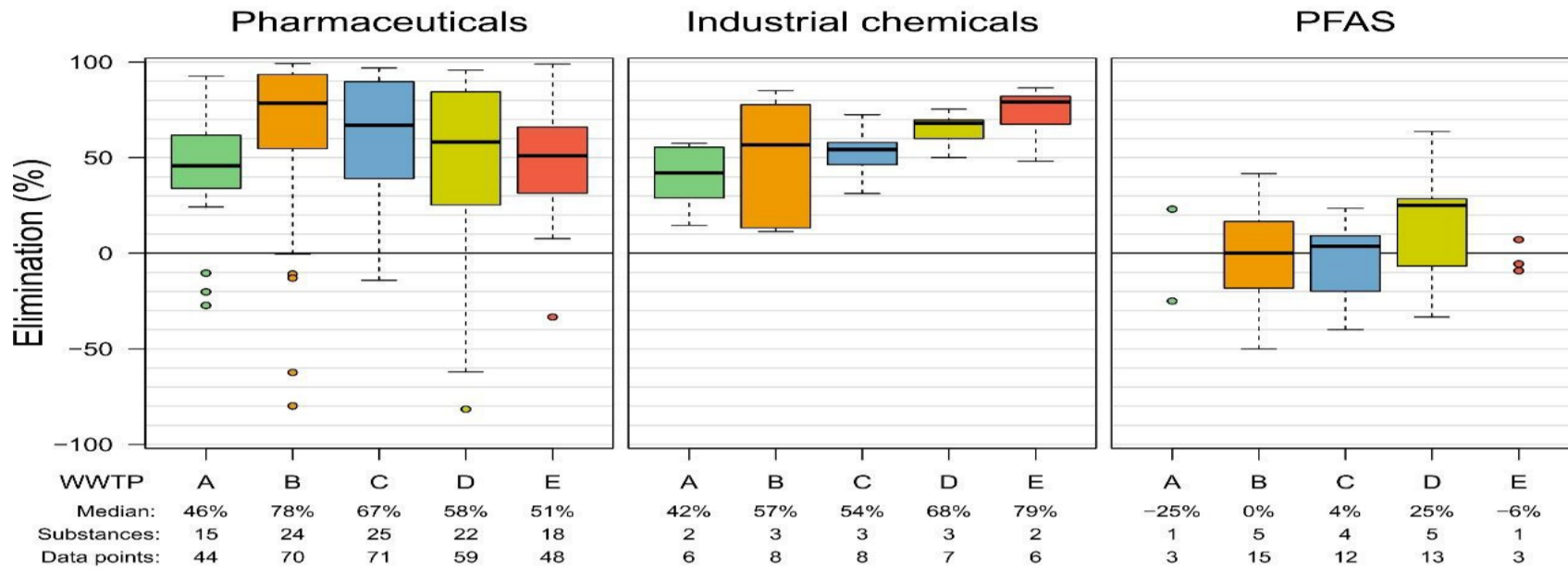
Tabelle 2: Durchschnittliche Entfernung von Indikatorsubstanzen gemäß UWWTD-Vorschlag. Die erwartete Reduzierung von Mikroverunreinigungen durch die Biologie basiert auf Götz et al. (2015). Ein Sternchen (*) zeigt an, dass die Eliminierung aufgrund der Rezirkulation der AKPF in der Biologie voraussichtlich höher ist. Die Farben zeigen an, ob das Behandlungsziel von 80 % Entfernung in der gesamten Kläranlage erreicht wurde (grün) oder nicht (rot).

Category	Substance	Biology (literature)	Average removal in the advanced treatment only (measured, n = 3)					Average removal in the whole WWTP (estimated)				
			A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
			O ₃	O ₃ + GAC	O ₃	PAC	PAC	O ₃	O ₃ + GAC	O ₃	PAC	PAC
1	Carbamazepine	0%	77%	84%	92%	81%	82%	77%	84%	92%	81%	82%
1	Diclofenac	29%	83%	98%	96%	74%	61%	88%	99%	97%	81%	72%
1	Hydrochlorothiazide	9%	48%	92%	78%	70%	77%	53%	93%	80%	73%	79%
1	Metoprolol	24%	44%	89%	71%	91%	93%	57%	92%	78%	93%	95%
2	Benzotriazole	31%	47%	56%	60%	65%	83%	64%	69%	73%	76%	88%
2	Methylbenzotriazole	41%	33%	66%	55%	69%	65%	60%	80%	73%	82%	79%
	Average removal	22%	55%	81%	75%	76%	77%	66%	86%	82%	81%*	83%*

5 Zielanalyse

Die Auswirkungen der verschiedenen Verfahren der weitergehenden Behandlung auf Arzneimittel, Industriechemikalien und PFAS, die mit der Zielmethode analysiert wurden, sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Um die Auswirkungen analytischer Unsicherheiten zu minimieren, wurden nur Stoffe mit Konzentrationen gleich oder höher als das Fünffache der Bestimmungsgrenze im Zulauf des weitergehenden Behandlungsverfahrens (= Ablauf des Nachklärbeckens) berücksichtigt. Obwohl die Anzahl der Stoffe je nach Kategorie und Kläranlage sehr unterschiedlich war (Arzneimittel: n = 15 - 25, Industriechemikalien: n = 2 - 3 und PFAS: n = 1 - 5), wurden einige Tendenzen beobachtet:

- Pharmazeutika und Industriechemikalien wurden in ähnlichem Umfang reduziert.
- In den meisten Fällen war der Median der Entfernung von Arzneimitteln und Industriechemikalien niedriger als die durchschnittliche Entfernung der UWWTD-Indikatorsubstanzen.
- Aufgrund der begrenzten Daten, der sehr unterschiedlichen Entfernung und der verschiedenen Arten von PFAS in den Kläranlagen ist es nicht möglich, eine solide Bewertung der Auswirkungen der verschiedenen Behandlungstechnologien in Bezug auf PFAS vorzunehmen. Die verfügbaren Daten deuten darauf hin, dass PFAS nur in geringem Maße entfernt werden, wobei nur eine Kläranlage (Kläranlage D) eine mittlere Entfernung von 25 % aufweist.



D = ARA Egg-Oetwil am See

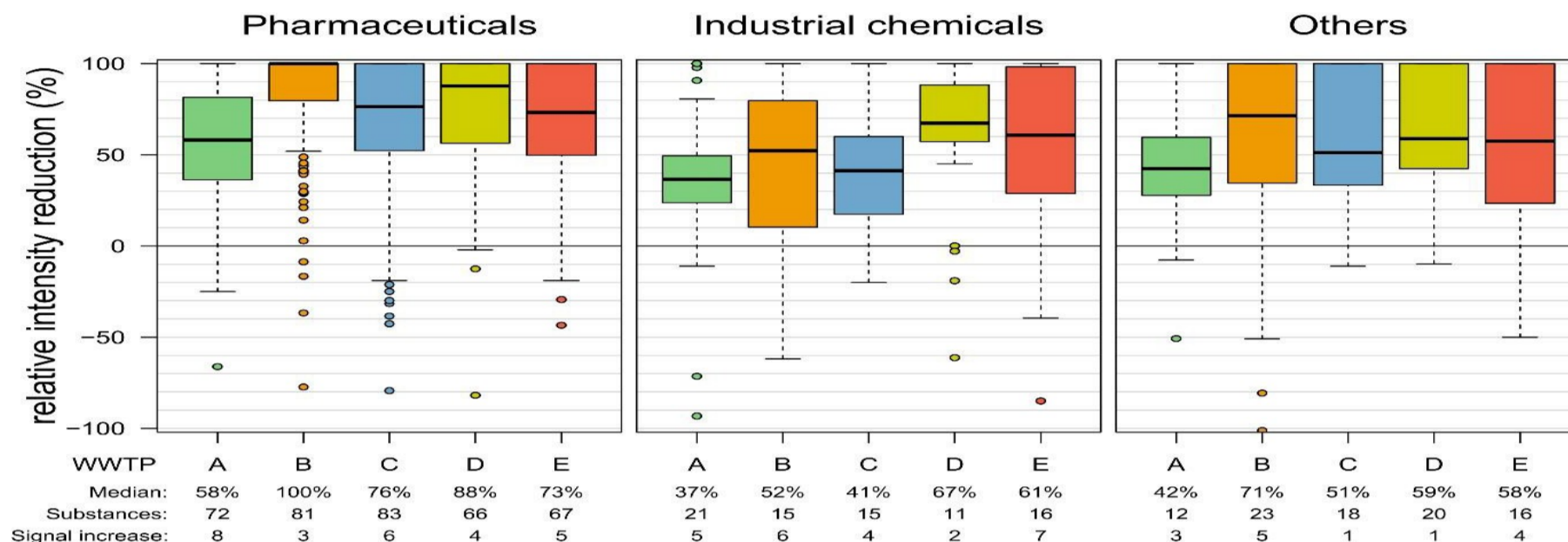
Abbildung 2: Eliminierung von Stoffen durch die gesamte Prozesskette der weitergehenden Behandlung, gruppiert nach Pharmazeutika, Industriechemikalien und PFAS. Es ist zu beachten, dass nur Stoffe dargestellt sind, deren Konzentration im Zulauf zur weitergehenden Behandlung (= Ablauf des Nachklärbeckens) gleich oder höher als das Fünffache der Bestimmungsgrenze ist. Einige Datenpunkte können außerhalb des Darstellungsbereichs liegen (z. B. Eliminierung unter -100 %).

6 Datenbankgestütztes Verdachtsscreening

Das Screening führte zur Identifizierung von 202 Stoffen, die in mindestens einer Probe aus den untersuchten Kläranlagen vorhanden waren. Es ist zu beachten, dass dieses Screening keine absoluten Konzentrationen liefert. In Analogie zu dem bereits von Bader et al. (2017) beschriebenen Ansatz basiert die Auswertung auf einer relativen Änderung der Signalintensitäten vor und nach der jeweiligen Behandlung. Dabei wurden nur Verbindungen berücksichtigt, die im Zulauf der jeweiligen Behandlungsstufen (= Sekundärabwasser) nachgewiesen wurden. Identifizierte Verbindungen, die in den Proben vor der AWWT nicht gefunden wurden, wurden daher in der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt.

Bei einem relativ großen Teil der durch das Verdachtsscreening identifizierten Stoffe wurden nach der Behandlung geringere Signalintensitäten beobachtet, was zu einer relativen Abnahme der Intensität führte. Zwischen 15 und 43 % der Verbindungen konnten nach der Behandlung nicht mehr nachgewiesen werden (bewertet als 100 %ige Reduktion), was entweder auf eine vollständige Entfernung/Umwandlung der Substanz oder eine unvollständige Entfernung mit einer Intensität < LOD zurückzuführen sein könnte. Andererseits wurden für 7 - 16 % der Verbindungen zumindest an einem Probenahmetermin nach der AWWT höhere Signalintensitäten nachgewiesen.

In Abbildung 3 ist die relative Verringerung der Signalintensität für jede Kläranlage dargestellt. Die Stoffe wurden in die Gruppen Pharmazeutika, Industriechemikalien und sonstige Chemikalien eingeteilt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Zielanalyse wurde bei den Industriechemikalien eine geringere Verringerung der Intensität festgestellt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Daten der Zielanalyse auf 2-3 Industriechemikalien beruhen, während die Daten des Verdachtsscreenings 11-21 Stoffe dieser Klasse umfassen, was den zusätzlichen Nutzen des Verdachtsscreenings für die Bewertung unterstreicht.



D = ARA Egg-Oetwil am See

7 Zusammenfassung und Empfehlungen

Mit Ausnahme einer Kläranlage hätten alle untersuchten Kläranlagen die im UWWTD-Vorschlag festgelegten Behandlungsziele erreicht. Der Grund dafür, dass die Kläranlage A die Zielvorgabe von 80 % für die Entfernung nicht erreicht hat, liegt darin, dass die effektive spezifische Ozondosis aufgrund des Nitrits, das während der Probenahmetage im Ozonierungszufluss vorhanden war, um fast die Hälfte reduziert wurde.

Von den 20 analysierten PFAS wurden 12 PFAS mindestens einmal über der LOQ vor der AWWT (= Sekundärabwasser) nachgewiesen. Die PFAS, die immer nachgewiesen wurden, waren PFBA, PFHxA, PFOA, PFPeA und PFHpA (1 - 25 ng/l). Sowohl die Target- als auch die datenbankverdächtigen Screening-Methoden zeigen, dass die Entfernung sehr stoffspezifisch ist. Auf der Grundlage der quantitativen Zielanalyse lag der Median der Entfernung von Arzneimitteln (46% - 78%) und Industriechemikalien (42% - 79%) in einem ähnlichen Bereich, während PFAS nicht signifikant betroffen waren.

Die größte PFAS-Entfernung (mediane Entfernung von 25 %) wurde in der Kläranlage D, ARA Egg-Oetwil am See festgestellt, die PAC verwendete.

Das qualitative Verdachtsscreening für etwa 1500 Substanzen ergab, dass etwa 200 verschiedene Substanzen oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden konnten. Auch wenn auf der Grundlage der begrenzten Daten keine schlüssigen Aussagen über die Leistung der verschiedenen AWWT-Typen getroffen werden können, zeigen die Ergebnisse, dass alle untersuchten Technologien in der Lage sind, ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen zu reduzieren (die Reduzierung war sehr substanzspezifisch). Im Gegensatz zu den Daten der Zielanalyse zeigen die Daten des Verdachtsscreenings eine deutlich geringere Entfernung von industriellen Verbindungen im Vergleich zu pharmazeutischen Stoffen. Insbesondere für die Bewertung von Kläranlagen, die einen großen Anteil an Industrieabwässern erhalten, könnte das Verdachtsscreening verwendet werden, um die Liste der Zielindikatorsubstanzen um eine größere Anzahl von Industriechemikalien zu erweitern und so robustere Ergebnisse zu erzielen.

Die sehr niedrigen Konzentrationen von PFAS und einigen iPMs in den Wasserproben führten zu hohen analytischen Unsicherheiten, die die Bewertung der AWWT-Prozesse erschwerten. Folglich liefern die in dieser Arbeit durchgeführten Probenahmen und Analysen einen ersten Hinweis auf die Entfernung, gehen aber nicht auf die Auswirkungen unterschiedlicher Betriebsbedingungen ein. Für eine aussagekräftigere Bewertung ist eine langfristige Überwachung (ca. 1 Jahr) erforderlich, um saisonale Schwankungen und Änderungen der Betriebsbedingungen zu berücksichtigen. Obwohl die Ergebnisse dieser Studie hinsichtlich der Beseitigung von PFAS begrenzt sind, deuten sie darauf hin, dass AWWT, die zur Entfernung von Mikroverunreinigungen eingesetzt werden, keine wirksamen Barrieren für PFAS darstellen. Folglich können sich Einzugsgebiete, die erhöhte PFAS-Konzentrationen aufweisen, nicht auf solche End-of-Pipe-Maßnahmen in kommunalen Kläranlagen verlassen und müssen ihre Bemühungen auf die Kontrolle der PFAS-Quellen konzentrieren.

Anhang A: Beschreibungen der Kläranlagen und Probenahmestellen

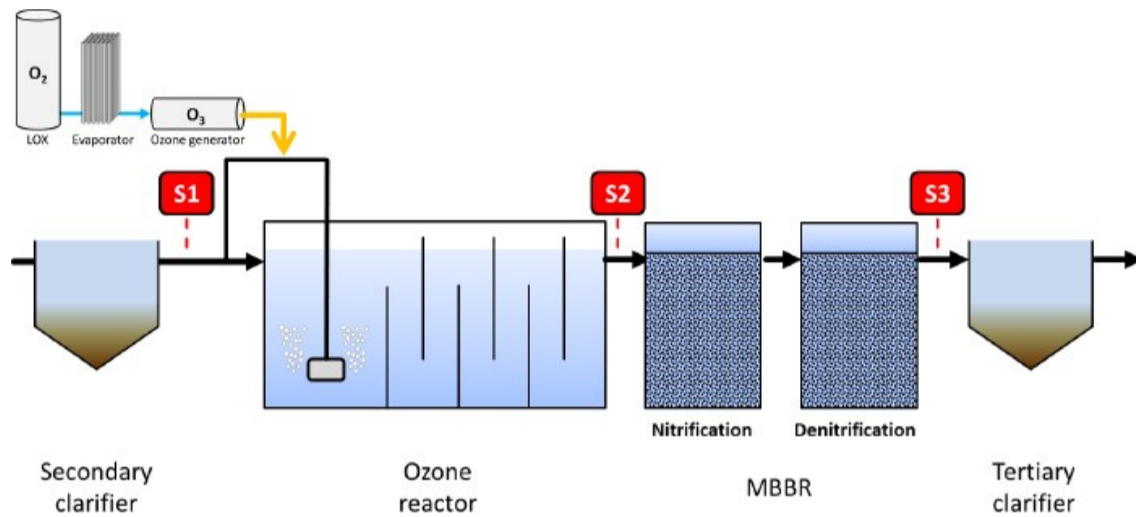
KLÄRANLAGE A

Die Kläranlage A befindet sich in Schweden und hat eine Belastung von etwa 210.000 Einwohnerwerten (EW). Die Kläranlage reinigt etwa 40.000 m³/d und hat einen durchschnittlichen Durchfluss von 1.700 m³/h. Die Abwasserreinigung besteht aus den folgenden Schritten:

- mechanische Behandlung (Gitter), Sand- und Fettentfernung, Vorbelüftung, Vorklärung
- Belebtschlammverfahren mit Nitrifikation (N) und Denitrifikation (DN), Nachklärbecken
- Ozonung mit Biofilm-Reaktor im Wanderbett (N / DN) als Nachbehandlung
- tertiäres Klärbecken

Die Ozonierungsanlage ist für die Behandlung von bis zu 3.000 m³/h ausgelegt und hat eine Ozonproduktionskapazität von insgesamt 20 kgO₃/h. Der Ozonreaktor hat ein Volumen von 524 m³ und kann eine hydraulische Verweilzeit zwischen 10 und 60 Minuten (~ 18 Minuten bei durchschnittlichem Durchfluss) bieten. Ozon wird in der ersten Kammer des Ozonreaktors mit Hilfe eines Seitenstrominjektionssystems mit radialem Diffusor zugeführt. Die Ozondosis kann durch ΔUVA_{254} (UVA₂₅₄, gemessen an den Probenahmestellen S1 bzw. S2) gesteuert werden. In der Regel wird jedoch eine feste Ozondosis von 8 mgO₃/L verwendet.

Die MBBR-Nachbehandlung besteht aus zwei Zonen: Nitrifikation gefolgt von Denitrifikation. Die HRT schwankt zwischen 0,75 und 4,5 Stunden (~ 80 Minuten bei durchschnittlichem Durchfluss).



SI-Abbildung 1: Schematischer Überblick über die Ozonierungsanlage und die MBBR-Nachbehandlung in der Kläranlage A. Phosphorsäure kann dem MBBR-Zulauf zugesetzt werden, um das Wachstum der Biomasse bei niedrigen P-Konzentrationen zu fördern. Ethanol wird als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikationsstufe verwendet, während Aluminiumchlorid am Ende des MBBR zugesetzt wird, um Phosphor auszufällen und die Ausflockung der Schwebstoffe zu verbessern. Die in PROMISCES verwendeten Probenahmestellen sind S1 (Ozonierung im Zulauf), S2 (Ozonierung im Ablauf) und S3 (Nachbehandlung im Ablauf).

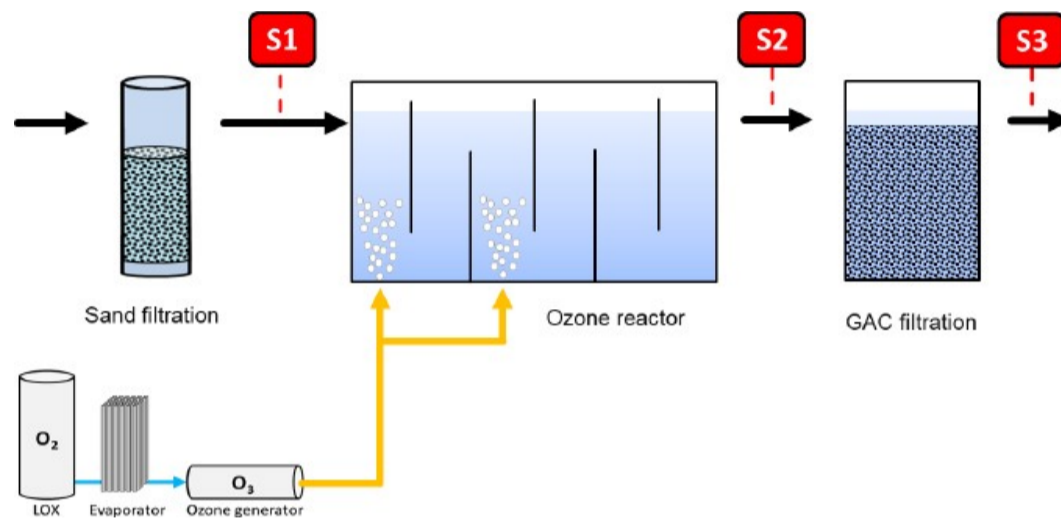
KLÄRANLAGE B

Die Kläranlage B befindet sich in der Schweiz und ist für eine Belastung von etwa 120.000 Einwohnergleichwerten (EGW) ausgelegt und behandelt auch die Abwässer der nahe gelegenen Industrie. Sie reinigt etwa 30.000 m³/d (2021) und hat einen durchschnittlichen Durchfluss von 950 m³/h.

Die Abwasserreinigung besteht aus den folgenden Schritten:

1. mechanische Behandlung (Rost), Sand- und Fettentfernung und Vorklärung
2. zwei parallele biologische Behandlungslinien mit Nitrifikations-/Denitrifikationszonen:
 - a. Konventionelles Belebtschlammssystem (CAS), gefolgt von einem Nachklärbecken
 - b. Festbettbiologie mit Styroporkügelchen
3. Sandfiltration
4. Ozonierung
5. Filtration mit granulierter Aktivkohle (GAC)

Die Ozonierungsanlage verfügt über zwei Ozonreaktoren (je 385 m³) und ist für die Behandlung von bis zu 1700 m³/h ausgelegt. Die hydraulische Verweilzeit beträgt im Durchschnitt etwa 30 Minuten. Die Ozondosis wird durch ΔUVA_{254} gesteuert (UVA₂₅₄ gemessen an den Probenahmestellen S1, S2 und S3). Der typische Sollwert ist ein ΔUVA_{254} von 10 %, was einer spezifischen Ozondosis von 0,1 g O₃/g DOC entspricht. Zusätzlich wird auch Nitrit gemessen und bei der Ozonkontrolle berücksichtigt. Nach der Ozonbehandlung folgt der GAC-Filter. Er besteht aus 8 Kammern, von denen eine immer in Bereitschaft ist und für Rückspülungen, Wartungsarbeiten usw. zur Verfügung steht. Die Kontaktzeit des leeren Bettes des GAC-Filters beträgt im Durchschnitt zwei Stunden.



SI-Abbildung 2: Schematischer Überblick über die Ozonierungsanlage und die AKG-Nachbehandlung in der Kläranlage B. Die in PROMISCES verwendeten Probenahmestellen waren S1 (Ozonisierung des Zuflusses), S2 (Ozonisierung des Abflusses) und S3 (Nachbehandlung des Abflusses).

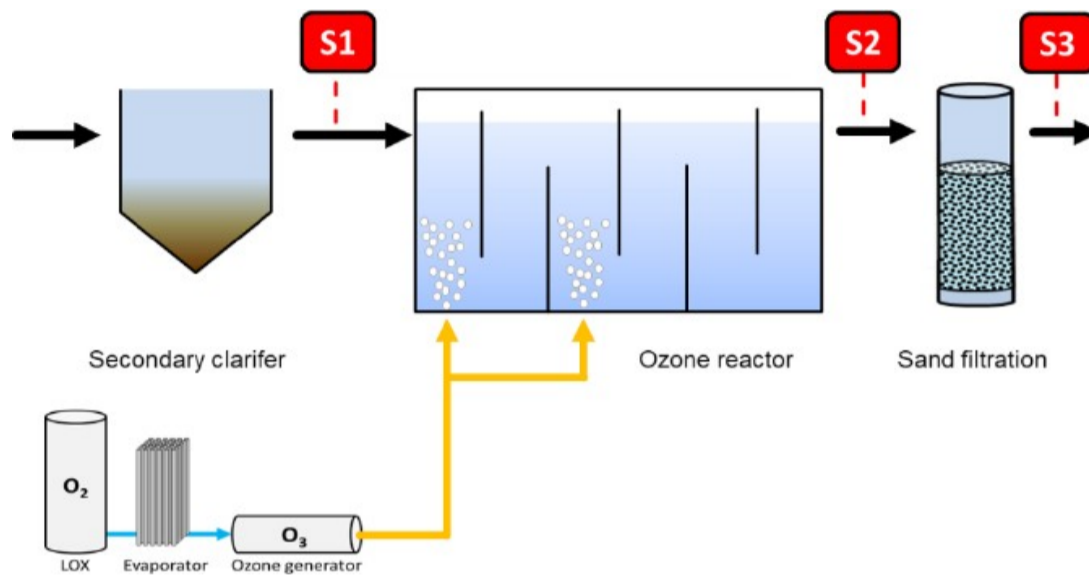
KLÄRANLAGE C

Die Kläranlage C befindet sich in der Schweiz und hat eine Belastung von etwa 150.000 Einwohnerwerten (EW). Sie reinigt zwischen 13.000 und 57.000 m³/d und hat einen durchschnittlichen Durchfluss von 720 m³/h.

Die Abwasserreinigung besteht aus den folgenden Schritten:

1. mechanische Behandlung (Rost), Sand- und Fettentfernung und Vorklärung
2. CAS mit Nitrifikation/Denitrifikation, Nachklärbecken
3. Ozonierung
4. Sandfiltration

Die Ozonierungsanlage ist für die Behandlung von bis zu 2.375 m³/h ausgelegt und hat eine Ozonproduktionskapazität von insgesamt 2 x 5,5 kgO₃/h. Der Ozonreaktor hat ein Volumen von 530 m³. Die durchschnittliche hydraulische Verweilzeit beträgt etwa 37 Minuten. Das Ozon wird über Diffusoren in das Wasser eingebracht. Die Ozondosis wird durch ΔUVA_{254} gesteuert (UVA₂₅₄ gemessen an den Probenahmestellen S1 und S2). Der typische Sollwert ist ein ΔUVA_{254} von 42 %, was einer spezifischen Ozondosis zwischen 0,33 und 0,5 g O₃/g DOC (1,6 - 2,7 g O₃/m³) entspricht. Zusätzlich wird auch Nitrit gemessen und bei der Ozonkontrolle berücksichtigt. Auf die Ozonbehandlung folgt ein Sandfilter.



SI-Abbildung 3: Schematischer Überblick über die Ozonierungsanlage und die Sandfiltration in der Kläranlage C. Die in PROMISCES verwendeten Probenahmestellen waren S1 (Ozonisierung des Zuflusses), S2 (Ozonisierung des Abflusses) und S3 (Nachbehandlung der Ozonisierung des Abflusses).

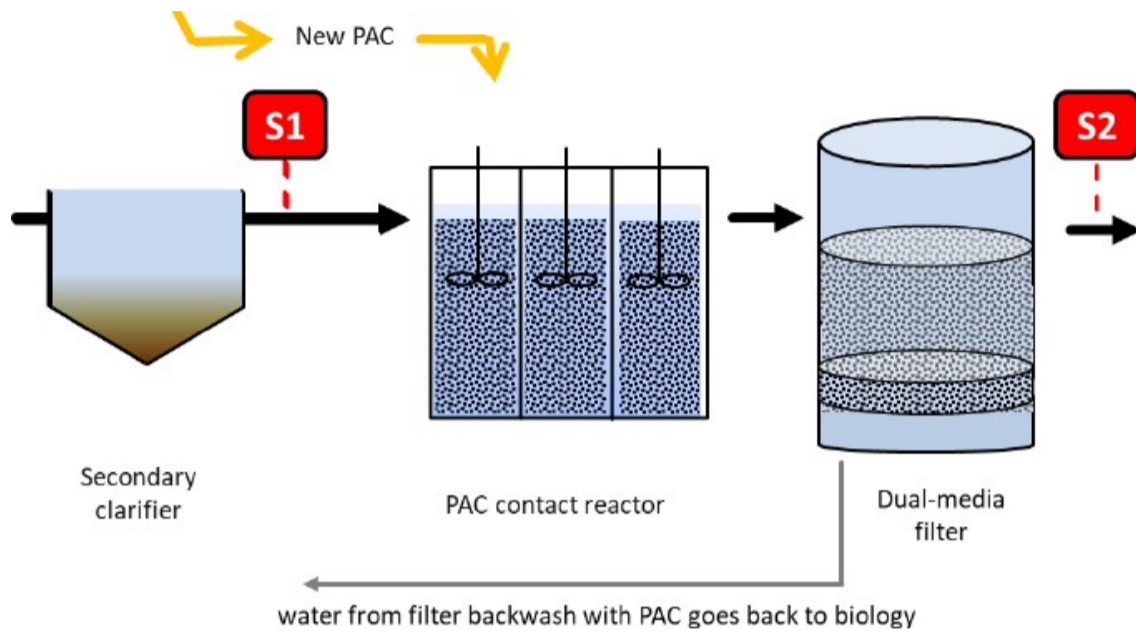
KLÄRANLAGE D (ARA Egg-Oetwil am See)

Die Kläranlage D befindet sich in der Schweiz und hat eine Belastung von etwa 17.000 Einwohnerwerten (EW). Sie reinigt zwischen 4.100 und 17.300 m³/d und hat einen durchschnittlichen Durchfluss von 300 m³/h.

Die Abwasserreinigung besteht aus den folgenden Schritten:

1. mechanische Behandlung (Rost), Entsandung und Vorklärung
2. CAS mit Nitrifikation/Denitrifikation, chemische Phosphorentfernung, Nachklärbecken
3. Dosierung von Pulveraktivkohle (PAC) vor einer Koagulationsfiltration (Zweistofffilter)

Der PAC-Kontaktreaktor und der Zweistofffilter wurden für eine Behandlung von bis zu 750 m³/h ausgelegt. Der Kontaktreaktor hat ein Volumen von 240 m³, um eine hydraulische Verweilzeit von mindestens 19 Minuten einzuhalten. Die AKPF wird in einem AKPF-Silo gelagert und vor der Verwendung angefeuchtet. Die AKPF-Suspension wird dann mit einer Dosis von etwa 6 mg AKPF/L in den Kontaktreaktor eingebracht. Der Rückhalt der AKPF wird durch die anschließende Koagulationsfiltration erreicht (Koagulationsmittel = 1 mg Fe/L, FeCl₃; durchschnittliche Filtergeschwindigkeit = 10 m/h). Die AKPF wird zusammen mit dem Filterrückspülwasser in die biologische Behandlungsstufe zurückgeführt, wo sie schließlich zusammen mit dem Überschussschlamm entfernt wird.



SI-Abbildung 4: Schematischer Überblick über die PAC-Behandlung und die Koagulationsfiltration (Zweistofffilter) in der Kläranlage D. Die in PROMISCES verwendeten Probenahmestellen sind S1 (Zufluss PAC-Kontaktreaktor) und S2 (Abfluss der Zweistofffiltration).

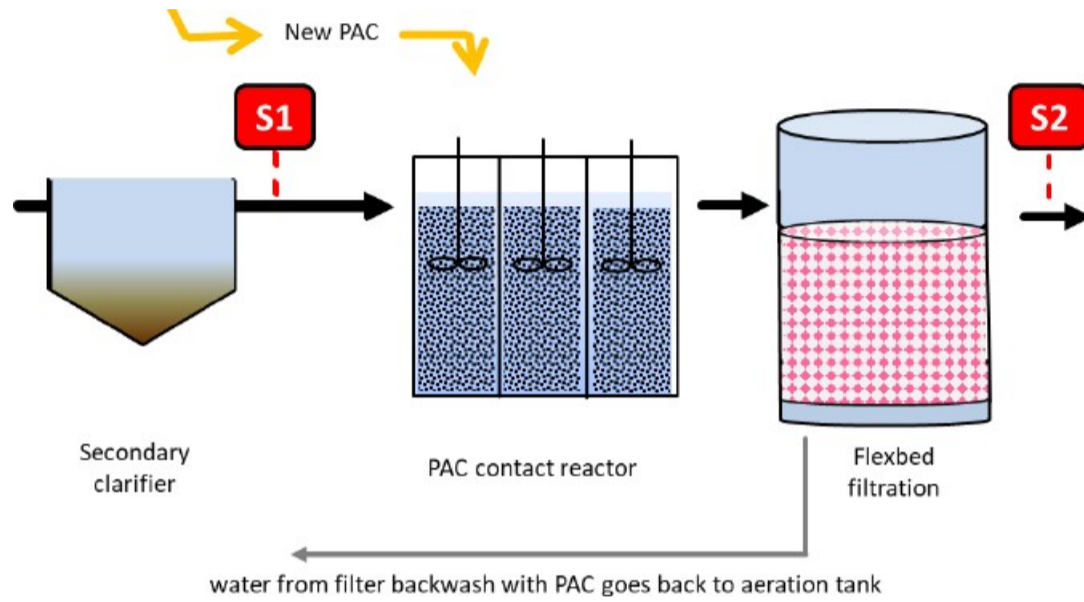
KLÄRANLAGE E

Die Kläranlage E befindet sich in Deutschland und hat eine Belastung von etwa 12.000 Einwohnerwerten (EW). Sie reinigt zwischen 1.200 und 11.000 m³/d und hat einen durchschnittlichen Durchfluss von 85 m³/h.

Die Abwasserreinigung besteht aus den folgenden Schritten:

1. mechanische Behandlung (Rost), Sand- und Fettentfernung und Vorklärung
2. CAS, Nachklärbecken
3. Behandlung mit PAK
4. Flexbed-Filter (Filtration mit einem komprimierbaren Filtermedium)

Die PAK-Stufe hat eine Behandlungskapazität von bis zu 290 m³/h. Das PAK-Kontaktbecken hat ein Volumen von 135 m³, um eine hydraulische Verweilzeit zwischen 19 und 25 Minuten einzuhalten. Die PAK-Lagerung und -Dosierung erfolgt ähnlich wie in der Kläranlage D, jedoch mit einer durchschnittlichen Dosierung von 10 mg PAK/L. Der PAK-Rückhalt wird durch einen Flexbed-Filter mit einem durchschnittlichen Durchfluss von 85 m³/h erreicht. Die AKPF wird zusammen mit dem Filtrerrückspülwasser in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt, wo sie schließlich zusammen mit dem Überschussschlamm entfernt wird.



SI-Abbildung 5: Schematischer Überblick über die PAC-Behandlung und die Flexbed-Filtration in der Kläranlage E. Die in PROMSICES verwendeten Probenahmestellen sind S1 (PAC-Kontaktreaktor im Zulauf) und S2 (Flexbed-Filtration im Ablauf).

Anhang B: Nachgewiesene PFAS in sekundären Abwässern von Kläranlagen SI-Tabelle 1: Übersicht über die an der Probenahmestelle 1 (= Sekundärabwasser) der fünf untersuchten Kläranlagen nachgewiesenen PFAS. Die Zahlen geben an, wie oft die PFAS \geq LOQ gemessen wurden, während die Zahl in Klammern angibt, wie oft die PFAS $\geq 5 * \text{LOQ}$ gemessen wurden. Das Minuszeichen (-) zeigt an, dass die Verbindung in keiner der Proben über der LOQ nachgewiesen wurde (n = 3 pro Kläranlage).

Substance	Chain length	WWTP A	WWTP B	WWTP C	WWTP D	WWTP E	Total
PFBA	4	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	15 (15)
PFBS	4	-	3 (0)	-	3 (0)	-	6 (0)
PFPeA	5	3 (0)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (0)	15 (9)
PFPeS	5	1 (0)	2 (0)	-	3 (0)	-	6 (0)
HFPO-DA	6	-	-	-	1 (0)	-	1 (0)
PFHxA	6	3 (0)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (0)	15 (9)
PFHxS	6	3 (0)	3 (0)	3 (0)	3 (0)	1 (0)	13 (0)
PFHpA	7	3 (0)	3 (0)	3 (0)	3 (1)	3 (0)	15 (1)
PFHpS	7	-	-	-	-	-	-
H4-PFOS	8	1 (0)	3 (0)	2 (0)	-	-	6 (0)
PFOA	8	3 (0)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (0)	15 (9)
PFOS	8	3 (0)	3 (3)	3 (0)	3 (0)	-	12 (3)
PFOSA	8	-	-	-	-	-	-
PFNA	9	-	-	-	-	-	-
PFNS	9	-	-	-	-	-	-
PFDA	10	1 (0)	1 (0)	-	-	2 (0)	4 (0)
PFDS	10	-	-	-	-	-	-
PFUnA	11	-	-	-	-	-	-
PFDoDA	12	-	-	-	-	-	-
PFTTrDA	13	-	-	-	-	-	-