

14  
06

# > Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffe

*Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft*



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU



14  

---

06

# > Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffe

*Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft*

*Avec résumé en français*

## **Impressum**

### **Herausgeber**

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt,  
Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

### **Autoren**

Mathias Schlupe, Michael Thomann, Andreas Häner, Rene Gälli,  
Gerhard Stucki (BMG Engineering AG)

### **Begleitung BAFU**

Michel Carrard, Hans-Peter Fahrni, Daniel Hartmann,  
Georg Karlaganis, Paul Liechti, Stephan Müller, Edwin Müller,  
Christof Studer, Mathias Tellenbach

### **Kommentierung und Ergänzung durch Expertengruppe**

Alfredo Alder, Christian Balsiger, Roger Biedermann, Nathalie  
Chèvre, Rik Eggen, Kathrin Fenner, Richard Gamma, Walter Giger,  
Adriano Joss, Hans Peter Kohler, Tove Larsen, Jörg Rieckermann,  
Roland Schertenleib, Hansruedi Siegrist, Hanspeter Walser

### **Zitiervorschlag**

Schlupe M., Thomann M., Häner A., Gälli R. (2006):  
Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffhaushalt.  
Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft.  
Umwelt-Wissen Nr. 0614. Bundesamt für Umwelt, Bern. 238 S.

### **Titelbild**

© BAFU

### **Download PDF**

[www.umwelt-schweiz.ch/publikationen](http://www.umwelt-schweiz.ch/publikationen)  
(eine gedruckte Fassung ist nicht erhältlich)  
Code: UW-0614-D

© BAFU 2006

<b>Abstracts</b>	<b>7</b>
<b>Vorwort</b>	<b>9</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>11</b>
<b>Résumé</b>	<b>22</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>33</b>
<b>1.1 Ausgangslage</b>	<b>33</b>
<b>1.2 Zielsetzung</b>	<b>34</b>
<b>2 Übergreifende Aspekte</b>	<b>37</b>
<b>2.1 Heutige Wassernutzung in der Schweiz</b>	<b>37</b>
2.1.1 Wasserhaushalt/ Wasserkreislauf	37
2.1.2 Verwendung von Wasser in der Schweiz	37
<b>2.2 Aktuelle Wasseraufbereitung in der Schweiz</b>	<b>39</b>
2.2.1 Relevante Wasserinhaltsstoffe	39
2.2.2 Technologien zur Wasseraufbereitung	39
<b>2.3 Aktuelle Siedlungsentwässerung &amp; Abwasserreinigung in der Schweiz</b>	<b>45</b>
2.3.1 Gesetze und Verordnungen	45
2.3.2 Quellen von Verunreinigungen im Spurenbereich	45
2.3.3 Heute eingesetzte Entwässerungssysteme	46
2.3.4 Kommunale Abwasserreinigungsanlagen	48
2.3.5 Industrielle Abwasserreinigungsanlagen	50
2.3.6 Leistung der heutigen Abwasserreinigungsanlagen	51
<b>2.4 Schlussfolgerung</b>	<b>52</b>
<b>3 Organische Mikroverunreinigungen</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Einleitung</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Charakterisierung der organischen Mikroverunreinigungen</b>	<b>56</b>
3.2.1 Definition organische Mikroverunreinigungen	56
3.2.2 Organische Mikroverunreinigungen in der Umwelt	57
3.2.2.1 Einteilung von Stoffen und Produkten in Grundklassen	57
3.2.2.2 Messungen in Gewässern	63
3.2.3 Umweltverhalten	65
3.2.3.1 Übersicht Umweltverhalten	65
3.2.3.2 Transportprozesse	65

3.2.3.3	Abiotische Transformationsprozesse	68
3.2.3.4	Biologische Transformationsprozesse	69
3.2.4	Grenzen des biologischen Abbaus	77
3.2.4.1	Datenlücken	77
3.2.4.2	Stoffeigenschaften	77
3.2.4.3	Restkonzentrationen	78
3.2.4.4	Abbaukinetik	78
3.2.4.5	Adaptation	79
3.2.5	Problematik der Metaboliten	80
3.2.6	Toxizität	82
3.2.6.1	Toxikologische Wirkung	82
3.2.6.2	Chemikaliengesetzgebung	83
3.2.6.3	Bewertung der Risiken von Stoffen	86
3.2.6.4	Neuerungen bei der Beurteilung der toxikologischen Wirkung	88
3.2.6.5	Toxikologische Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen	90
3.2.6.6	Herausforderungen an die toxikologische Bewertung	92
<b>3.3</b>	<b>Methoden zur Priorisierung und zur Quantifizierung</b>	<b>93</b>
3.3.1	Grundlegende Gesetze zur Chemikalienhandhabung und zum Gewässerschutz	93
3.3.1.1	Bestehende Chemikaliengesetzgebung	93
3.3.1.2	Zukünftige EU-Chemikaliengesetzgebung	94
3.3.1.3	Wasserrahmenrichtlinie	96
3.3.1.4	Gewässerschutzverordnung	97
3.3.1.5	Datenquellen	97
3.3.2	Priorisierung beim Inverkehrbringen von Stoffen	99
3.3.2.1	Bisherige Priorisierungsmethoden	99
3.3.2.2	Neue Methoden: COMMPS – Verfahren (EU)	102
3.3.2.3	Neue Methoden: DYNAMEC (OSPAR - Methode)	104
3.3.2.4	Neue Methoden: CCL - Contaminant Candidate List (US-EPA)	104
3.3.2.5	Beurteilung der neuen Priorisierungsmethoden	106
3.3.3	Priorisierung aufgrund des Vorkommens in der Umwelt	108
3.3.3.1	Chemische Einzelstoffanalytik	108
3.3.3.2	Summenparameter und Biologische Testsysteme	110
3.3.4	Quantifizierungsmethoden	111
3.3.4.1	Stoffflussanalyse als Quantifizierungsmethode	111
3.3.4.2	Kosten/Nutzen Analyse	115
<b>3.4</b>	<b>Quellen und Emissionen</b>	<b>117</b>
3.4.1	Lebenszyklus eines Stoffes	117
3.4.2	Quellen und Emissionen der Gesamtheit aller Stoffe	118
3.4.3	Quellen und Emissionen einzelner funktionaler Produktgruppen	121
3.4.3.1	Pharmazeutische Erzeugnisse für die Humanmedizin	121
3.4.3.2	Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe	123
3.4.3.3	Körperpflegeprodukte	125

3.4.3.4	Wasch- und Reinigungsprodukte	125
3.4.3.5	Pflanzenschutzmittel	126
3.4.3.6	Bauchemikalien	127
3.4.4	Weitere Quellen und Emissionen	128
3.4.5	Endokrin wirksame Stoffe	129
3.4.6	Belastungslage Schweiz	130
3.4.7	Zukünftige Trends in Produktion und Konsumverhalten	131
<b>3.5</b>	<b>Schlussfolgerung</b>	<b>135</b>
<hr/>		
<b>4</b>	<b>Stoffhaushalt Phosphor und Stickstoff</b>	<b>143</b>
<b>4.1</b>	<b>Phosphor als Ressource</b>	<b>143</b>
<b>4.2</b>	<b>Phosphorbilanz für die Schweiz</b>	<b>144</b>
<b>4.3</b>	<b>Stickstoffbilanz für die Schweiz</b>	<b>146</b>
<b>4.4</b>	<b>Tiermehl</b>	<b>148</b>
<b>4.5</b>	<b>P-Recycling aus dem Abwasser</b>	<b>151</b>
4.5.1	Chemische P-Fällung im Hauptstrom	151
4.5.2	Nebenstromverfahren	154
4.5.3	P-Fällung als Calciumphosphat	157
4.5.4	P-Fällung als Struvit	158
<b>4.6</b>	<b>P-Recycling aus dem Klärschlamm und der Verbrennungsmasche</b>	<b>159</b>
4.6.1	Verfahren für P-Recycling aus dem Klärschlamm	159
4.6.2	Verfahren für P-Recycling aus der Klärschlammmasche	161
<b>4.7</b>	<b>N-Recycling aus dem Abwasser</b>	<b>162</b>
<b>4.8</b>	<b>Schlussfolgerung</b>	<b>164</b>
<hr/>		
<b>5</b>	<b>Siedlungsentwässerung &amp; Abwasserreinigung</b>	<b>169</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>169</b>
<b>5.2</b>	<b>Eliminationsleistung kommunaler ARAs</b>	<b>170</b>
5.2.1	Prognosemodelle	172
5.2.1.1	Sorption an den Belebtschlamm	173
5.2.1.2	Biologischer Abbau	174
5.2.1.3	Ausstrippen in die Abluft	175
5.2.2	Verfahrenstechnische Schlüsselgrößen	176
5.2.2.1	Schlammalter	176
5.2.2.2	Redoxbedingungen	177
5.2.2.3	Biologische Verfahrenstechnik	178

5.2.2.4	Reaktorhydraulik	178
5.2.3	Anpassung bestehender Kläranlagen	178
5.2.3.1	Nachgeschaltete Ozonierung	179
5.2.3.2	Adsorption auf Aktivkohle	181
5.2.4	Kontrolle der Eliminationsleistung	183
<b>5.3</b>	<b>Bedeutung der Verluste aus dem Kanalsystem</b>	<b>183</b>
5.3.1	Exfiltration von unbehandeltem Abwasser	183
5.3.2	Verluste aus Regenüberläufen	186
<b>5.4</b>	<b>Neue Abwassersysteme</b>	<b>187</b>
5.4.1	Defizite der bestehenden Mischkanalisation und Kläranlagen	187
5.4.2	Trennung von Abwasserströmen	189
5.4.2.1	Behandlung von Schwarz- und Braunwasser	190
5.4.2.2	Urinseparierung und Ableitung	193
5.4.2.3	Aufbereitung von Urin zu Dünger	195
5.4.2.4	Separate Grauwasserbehandlung	196
5.4.2.5	Spitalabwasser	198
<b>5.5</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>200</b>
<hr/>		
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>205</b>
6.1	Organische Mikroverunreinigungen – ein Schadstoffproblem?	205
6.2	Phosphor und Stickstoff – rezyklierbare Ressourcen?	207
6.3	Herausforderungen an die Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung	208
6.4	Ansätze für eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung	212
<hr/>		
	<b>Literatur</b>	<b>214</b>

## Abstracts

Large numbers of the chemical substances that are currently used enter natural waterbodies – via wastewater or as a result of direct discharges – where they may remain in low concentrations. In isolated cases, adverse effects on the environment have been detected in association with pollution of this kind, e.g. endocrine disruption in fish. The ban on agricultural use of sewage sludge partly blocks off one route for inputs of such substances into the environment, and at the same time the nutrient constituents phosphorus and nitrogen are no longer used for agricultural fertilization. Against this background, the present study is designed to take stock of municipal sewerage systems and wastewater treatment in Switzerland. It summarizes the current state of knowledge and discusses the issue of organic micropollutants and the potential for recycling of nutrients from wastewater and from animal wastes. The study provides an overview of various aspects and seeks to be as comprehensive as possible. However, given the rapid pace of developments in science and technology, the study can make no claim to exhaustiveness.

Keywords: Organic micropollutants, endocrine disruptors, urban wastewater management, resource management of phosphorus and nitrogen, wastewater treatment, nutrient recycling, prioritisation, pollution of waterbodies

Eine grosse Anzahl der heute eingesetzten chemischen Stoffe werden über das Abwasser oder infolge direkter Emissionen in die natürlichen Gewässer eingetragen und können dort in tiefen Konzentrationen verbleiben. Im Zusammenhang mit solchen Verunreinigungen wurden vereinzelt nachteilige Effekte auf die Umwelt festgestellt wie z.B. hormonelle Störungen bei Fischen. Mit dem Verbot der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm wird teilweise ein Eintragspfad von solchen Stoffen in die Umwelt unterbunden, gleichzeitig aber die enthaltenen Nährstoffe Phosphor und Stickstoff nicht mehr für die landwirtschaftliche Düngung eingesetzt. Vor diesem Hintergrund nimmt diese Studie eine Standortbestimmung für die schweizerische Siedlungsentwässerung und Abwasserreinigung vor. Sie fasst den aktuellen Wissensstand zusammen und diskutiert die Problematik organischer Mikroverunreinigungen und das Potential für das Nährstoffrecycling aus dem Abwasser und aus Tierabfällen. Diese Studie fasst verschiedene Problembereiche zusammen und versucht möglichst umfassend zu sein. Aufgrund der schnellen Entwicklung in der Wissenschaft und Technik kann die Studie aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Schlüsselwörter: Organische Mikroverunreinigungen, hormonaktive Stoffe, Siedlungsentwässerung, Stoffhaushalt Phosphor und Stickstoff, Abwasserreinigung, Nährstoffrecycling, Priorisierung, Belastung der Gewässer

Un grand nombre de produits chimiques utilisés de nos jours parviennent dans les eaux naturelles par l'intermédiaire des eaux usées ou par émission directe, et peuvent y rester durablement à de faibles concentrations. Des effets néfastes pour l'environnement ont été constatés ponctuellement en relation avec de telles pollutions, p. ex. sous la forme de perturbations hormonales chez les poissons. L'interdiction de l'épandage des boues d'épuration permet d'éliminer l'une des voies d'émission de ces substances dans l'environnement, mais prive l'agriculture des substances nutritives contenues dans ces boues (phosphore et azote). Dans ce contexte, la présente étude dresse un état des lieux de l'évacuation des eaux des agglomérations et de l'épuration des eaux usées en Suisse. Elle présente l'état actuel des connaissances et aborde la problématique des micropolluants organiques, ainsi que le potentiel de recyclage des substances nutritives contenues dans les eaux usées et les déchets animaux. Cette étude adopte une approche interdisciplinaire et s'efforce d'apporter une vision la plus globale possible. En raison de l'évolution rapide des sciences et des techniques, elle ne saurait toutefois prétendre à une quelconque exhaustivité.

Mots-clés: Micropolluants organiques, perturbateurs endocriniens, évacuation des eaux des agglomérations, bilan du phosphore et de l'azote, épuration des eaux usées, recyclage des substances nutritives, définition des priorités, pollution des eaux

microinquinanti organici, perturbatori endocrini, smaltimento delle acque urbane, gestione delle risorse di fosforo e azoto, depurazione delle acque, riciclaggio delle sostanze nutritive, definizione delle priorità, inquinamento delle acque

Attraverso le acque di scarico o per emissione diretta, molte delle sostanze chimiche oggi impiegate finiscono nei corpi d'acqua naturali, dove possono permanere in basse concentrazioni. In singoli casi è stato riscontrato che tale inquinamento produce effetti negativi sull'ambiente, come ad esempio squilibri ormonali nei pesci. Il divieto d'impiego dei fanghi di depurazione in agricoltura elimina in parte una via d'immissione di queste sostanze nell'ambiente, ma, al contempo, comporta anche la rinuncia alla concimazione con i nutrienti contenuti nei fanghi, ovvero il fosforo e l'azoto. In tale contesto, il presente studio analizza la situazione relativa allo smaltimento delle acque urbane e alla depurazione delle acque di scarico in Svizzera, riassume le attuali conoscenze in materia e presenta una discussione sulla problematica dei microinquinanti organici e sul potenziale di riciclaggio dei nutrienti derivanti dalle acque di scarico e dai rifiuti animali. La pubblicazione fornisce una panoramica di diversi problemi e intende essere il più possibile esaustiva. Tuttavia, visti i rapidi sviluppi nel settore economico e tecnologico, non può considerarsi completa.

Parole chiave: microinquinanti organici, perturbatori endocrini, smaltimento delle acque urbane, gestione delle risorse di fosforo e azoto, depurazione delle acque, riciclaggio delle sostanze nutritive, definizione delle priorità, inquinamento delle acque

## Vorwort

Mit der heutigen Siedlungsentwässerung und Abwasserreinigung hat sich die Schweiz ein Entsorgungssystem auf einem hohen technischen Stand mit grossem Komfort geschaffen. Über 95% der Haushalte sind an das Kanalisationssystem angeschlossen. Die Abwasserreinigungsanlagen wurden kontinuierlich ausgebaut und deren Eliminationsleistung für Nährstoffe und Schadstoffe ist hoch. Künftig wird auch die ganze Menge des jährlich in der Schweiz anfallenden Klärschlammes mit den darin enthaltenen Schadstoffen verbrannt und deponiert. Damit wird ein weiterer Eintragspfad von Schadstoffen aus dem Abwasser in die Umwelt unterbunden, gleichzeitig aber auch ein an sich sinnvoller Kreislauf von Pflanzennährstoffen in der Landwirtschaft wie Phosphor und Stickstoff unterbrochen.

Gleichzeitig wurden durch Eigeninitiativen der Industrie und Regelwerke in der Chemikalienhandhabung und –bewertung grosse Fortschritte beim Inverkehrbringen und der Anwendung von Stoffen erzielt. Emissionen von problematischen Stoffen in die schweizerischen Gewässer konnten damit gesenkt werden.

Trotzdem, es werden heute immer mehr organische Stoffe aus dem alltäglichen Bereich in Gewässern in tiefen Konzentrationen nachgewiesen (Mikroverunreinigungen). Diese Stoffe wurden lange aufgrund zu wenig sensitiver Analytik nicht entdeckt oder als nahe bei Null und damit als irrelevante Verunreinigung interpretiert. Nun weisen aber vereinzelte Untersuchungen nachteilige Effekte dieser Stoffe nach, wie beispielsweise hormonelle Störungen bei Fischen. Im weiteren zeigen ökotoxikologische Untersuchungen über Mischungen von Chemikalien Effekte, auch wenn die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in einem Bereich liegen, in dem keine Effekte erwartet werden. Auch Stoffe, welche unbestritten eine hohe Nützlichkeit für die Gesellschaft aufweisen, werden in unseren Gewässern gemessen. Dazu gehören beispielsweise pharmazeutische Stoffe, Hygienemittel und Pflanzenschutzmittel. Gerade unsere gut ausgebaute Kanalisation führt dazu, dass viele Stoffe ins Abwassersystem gelangen und sich als Spurenstoffe in den Gewässern wieder finden.

Der Bericht ist eine Grundlage für Diskussionen über das weitere Vorgehen in der schweizerischen Siedlungsentwässerung und Abwasserreinigung.

Stephan Müller  
*Chef der Abteilung Gewässerschutz*

Georg Karlaganis  
*Chef der Abteilung Stoffe, Boden, Biotechnologie*

Hans-Peter Fahrni  
*Chef der Abteilung Abfall und Rohstoffe*



## Zusammenfassung

### Ausgangslage und Inhalt

Das Schweizerische Gewässerschutzgesetz bezweckt den Schutz aller unter- und oberirdischen Gewässer vor nachteiligen Einwirkungen. Zu diesem Zweck müssen die im Anhang 1 der Gewässerschutzverordnung definierten ökologischen Ziele berücksichtigt werden.

Als Folge vielfältiger zivilisatorischer Tätigkeiten gelangen unzählige anorganische und organische Stoffe in die schweizerischen Gewässer. Im vergangenen Jahrzehnt hat die technische Weiterentwicklung der chemischen Analytik dazu geführt, dass nebst anorganischen auch eine Vielzahl von organischen Stoffen im Spurenbereich (organische Mikroverunreinigungen) in Gewässern nachgewiesen wurde. Organische Mikroverunreinigungen im Sinne dieser Studie sind *synthetische organische Verunreinigungen gemäss Gewässerschutzverordnung, welche durch Emissionen im Konzentrationsbereich von Mikro- und Nanogramm pro Liter in Gewässern angetroffen werden können*. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob wir in unseren Gewässern ein „neues“ Schadstoffproblem haben und ob die Qualitätsanforderungen an die Siedlungswasserwirtschaft und die bestehenden Lösungen noch optimal sind oder Anpassungen notwendig sind.

Organische Mikroverunreinigungen werden auch über die Tierhaltung und Klärschlammdüngung in die Umwelt gebracht. Mit dem Ausbringverbot für Klärschlamm wird eine dieser Quellen zwar eliminiert, doch werden gleichzeitig Phosphor und Stickstoff nicht mehr als Teil des Düngedarfs der Landwirtschaft eingesetzt. Demgegenüber steht eine sich auf globaler Ebene verknappende, endliche Ressource Phosphor. Es stellt sich hier die Frage, ob Alternativen des Recyclings von Phosphor und Stickstoff existieren und wie sinnvoll deren Einsatz aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht ist.

Der vorliegende Bericht gibt eine Übersicht über die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen, über den Stoffhaushalt von Phosphor und Stickstoff und über die Möglichkeiten von alternativen Abwassersystemen. Er soll als Grundlage für die Festlegung von spezifischen Forschungsschwerpunkten und für die Erstellung einer nachhaltigen Strategie „zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung“ dienen. Der Bericht beschränkt sich auf die naturwissenschaftlichen und technischen Aspekte des Problemfeldes. Der für eine abschliessende Diskussion wichtige ökonomische und gesellschaftliche Blickwinkel ist nicht Bestandteil der Studie und wird an einigen Stellen nur kurz erwähnt.

Die Studie gliedert sich in fünf Hauptteile. In den „**Übergreifenden Aspekten**“ wird zur Erfassung der Flüsse von synthetischen organischen Stoffen und Nährstoffen, sowie für die Beurteilung des Systems der heutigen Siedlungswasserwirtschaft eine Übersicht zur Nutzung, Verteilung und Behandlung der natürlichen Wasserressourcen, des Trinkwassers und des Abwassers erstellt. Das Kapitel „**Organische Mikroverunreinigungen**“ charakterisiert die Eigenschaften von organischen Stoffen im Spurenbereich in Bezug auf deren Umweltverhalten, sowie deren Quellen und Emissionen. Es wird der Frage

nachgegangen inwieweit die heutige Chemikalien- und Gewässerschutzgesetzgebung organische Mikroverunreinigungen berücksichtigt. Plausibilitätsbetrachtungen dienen als Basis für eine Übersicht über die Belastungslage in der Schweiz. Im Kapitel „**Stoffhaushalt Phosphor und Stickstoff**“ werden die Auswirkungen des Verbots der Klärschlammdüngung und Tiermehlnutzung auf diese Stoffflüsse aufgezeigt, sowie einzelne Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus dem Abwasser, aus Klärschlamm und aus Knochenmehl diskutiert. Die wichtigsten Auswirkungen solcher Rückgewinnungstechnologien auf die Elimination von organischen Mikroverunreinigungen werden kurz diskutiert. Im Kapitel „**Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung**“ wird am Beispiel von Pharmawirkstoffen und einzelnen Hormonen der Stand der Technik, sowie neue Tendenzen bei der Siedlungsentwässerung und der Elimination von organischen Mikroverunreinigungen in der Abwasserreinigung diskutiert. Zum Schluss wird ein Fazit zu den relevanten aktuellen Fragen zur Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen, zur Thematik der Ressourcenschonung von Phosphor und Stickstoff und zu den aktuellen Herausforderungen an die Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung gezogen.

### **Übergreifende Aspekte**

**Trinkwasser:** In der Schweiz werden durch die öffentliche Wasserversorgung pro Jahr ~1'000 Mio m<sup>3</sup> Trinkwasser gefördert. Ungefähr 730 Mio m<sup>3</sup> Trinkwasser werden von Privathaushalten und Kleingewerben und ~170 Mio m<sup>3</sup> von der Industrie jährlich konsumiert. Ungefähr 30% des Trinkwassers bestehen aus unbehandeltem Grundwasser. Das restliche Trinkwasser wird mit unterschiedlichen Technologien gemäss den heutigen Qualitätsanforderungen aufbereitet. Organische Mikroverunreinigungen sind grösstenteils nicht Bestandteil dieser Qualitätsbetrachtungen. Theoretisch wären aber die heute verfügbaren technischen Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung bei einer geeigneten Kombination in der Lage organische Stoffe im Spurenbereich aus dem Trinkwasser zu eliminieren. Die Abschätzung der ökologischen und wirtschaftlichen Effizienz solcher Verfahrenskombinationen erfordert detailliertere Abklärungen, die nicht Bestandteil dieser Studie waren.

**Siedlungsentwässerung:** Privathaushalte und Kleingewerbe produzieren ~1'600 Mio m<sup>3</sup> Abwasser pro Jahr, die Industrie ~500 Mio m<sup>3</sup>. Die im Verhältnis zum Verbrauch grössere Menge Abwasser entsteht durch den Eintrag von Regenwasser ins Entwässerungssystem (~900 Mio m<sup>3</sup>) und Abwasser aus der eigenen Wasserproduktion der Industrie (~200 Mio m<sup>3</sup>). Jährlich gelangen über das Entwässerungssystem rund 1'800 Mio m<sup>3</sup> Abwasser in die schweizerischen Abwasserreinigungsanlagen; 85% davon mit dem Mischwassersystem und 15% mit dem Trennwassersystem. Ausgehend von ca. 52'000 Mio m<sup>3</sup> Wasser, welches die schweizerischen Oberflächengewässer jährlich durchfliessen, wird das gereinigte Abwasser nach Abgabe in die Vorfluter mit einem durchschnittlichen Verhältnis von 1:25 durchmischt. Lokal kann dieses Durchmischungsverhältnis deutlich abweichen.

**Abwasserreinigung:** Die heutigen Abwasserreinigungsanlagen sind mit dem Ziel der Kohlenstoff- und Nährstoffelimination gebaut worden. In der Schweiz werden mit ungefähr einem Drittel der zentralen Abwasserreinigungsanlagen 90% des gesamten Abwassers gereinigt. Die Reinigungsleistung von Abwasserreinigungsanlagen ist für CSB (~89% Elimination), BSB<sub>5</sub> (~95% Elimination) und gesamten Phosphor (~87% Elimination) hoch. Ihre Eliminationsleistung in Bezug auf organische Mikroverunreinigungen ist jedoch nur für wenige Stoffe bekannt. Aufgrund von Kosten/Nutzen Überlegungen wurde die Stickstoffelimination vor allem in grossen Abwasserreinigungsanlagen realisiert, wo eine Elimination von 60-80% erreicht wird. Im Zuge internationaler Abkommen (Internationale Kommission zum Schutz der Meeresumwelt des Nordost-Atlantiks, OSPAR) wurden zur Erhöhung der Elimination von Stickstoff in schweizerischen Abwasserreinigungsanlagen seit 1995 Massnahmen ergriffen, um die Emissionen bis 2005 von 28'700 tN/Jahr auf 26'000 tN/Jahr zu reduzieren. Die Qualität der Fliessgewässer hat sich aufgrund der grossen Anstrengungen zur Reduktion von Kohlenstoff, Nährstoffen und Schwermetallen in der Periode zwischen 1977 und 1998 laufend verbessert.

### **Organische Mikroverunreinigungen**

**Reglementierung und Datenlage:** Das gegenwärtige System für allgemeine Industriechemikalien in der EU, wie es auch in der Schweiz ab 1. August 2005 mit dem neuen Chemikaliengesetz grösstenteils umgesetzt wird, unterscheidet zwischen Altstoffen und Neustoffen. Bis 1981 war die Existenz von ~100'000 synthetischen organischen Stoffen (so genannte Altstoffe) bekannt, welche mehr als 99% der Gesamtmenge sämtlicher, heute auf dem Markt befindlichen Stoffe ausmachen. 140 Altstoffe wurden von der EU als prioritäre Stoffe eingestuft. Für diese Stoffe werden umfangreiche öffentlich zugängliche Risikoanalysen inklusive Mengenangaben zu Produktion und Einsatz erarbeitet. Zusätzlich existieren unvollständige Datensätze zu Produktions- und Einsatzmenge, sowie zum Umweltverhalten für rund 10'000 dieser Altstoffe. Allerdings sind nur die Daten zum Umweltverhalten in der Datenbank IUCLID öffentlich zugänglich. Für die übrigen Altstoffe (~90%) existieren nur spärliche Datensätze. Seit 1981 wurden zusätzlich ~3'000 Neustoffe registriert, welche über ein Basisset an ökotoxikologischen Grunddaten verfügen, falls sie von einem Unternehmen im EU Raum in Mengen grösser als 1 Tonne pro Jahr abgegeben werden. Die in Diskussion stehende neue Chemikaliengesetzgebung REACH der EU könnte die Datenlage insbesondere bei den Altstoffen in Zukunft verbessern. Die Chemikaliengesetzgebung in der Schweiz wurde ab 1. August 2005 mit dem neuen Chemikaliengesetz neu geregelt und entspricht damit der aktuellen Handhabung in der EU. Generell mehr Umweltdaten existieren zu Pestizidwirkstoffen. Pharmawirkstoffe unterliegen zwar der Registrierungspflicht, sind jedoch nur teilweise auf ihr Umweltverhalten untersucht. Neu sind in der Schweiz auch die Biozide registrierungspflichtig und in einer separaten Verordnung geregelt.

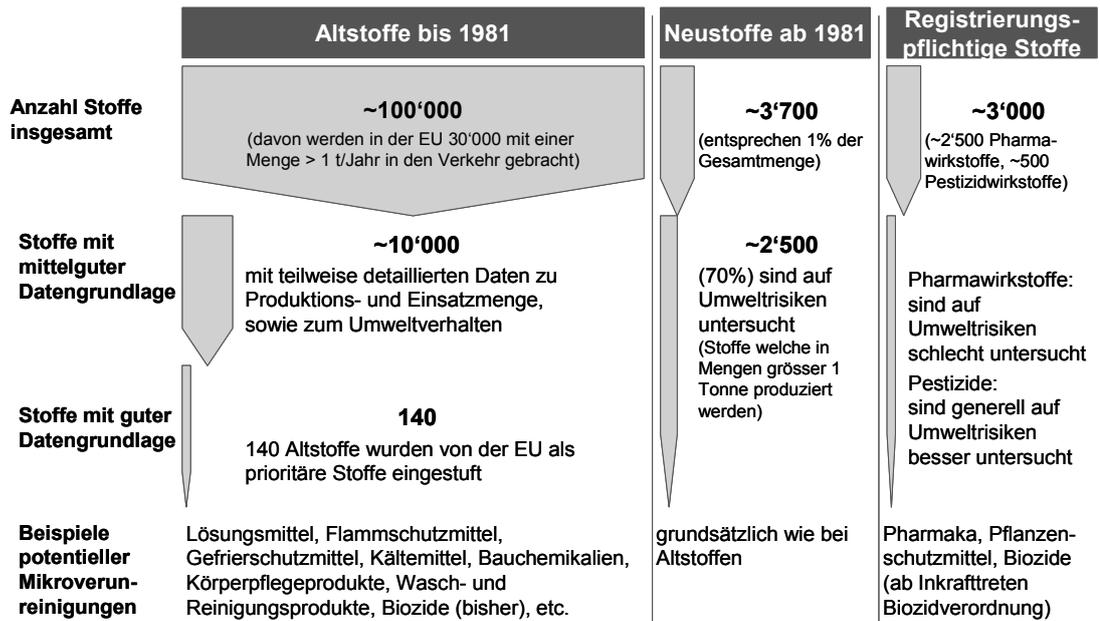


Abb 1: Heutige Datengrundlage zur Beurteilung der Umweltrisiken von Stoffen ausgehend von der Gesamtheit aller von der Gesellschaft verwendeten synthetischen Stoffe.

**Quellen und Emissionen:** In die Schweiz werden jährlich ~20 Mio Tonnen organische Stoffe importiert. Davon entfallen ca. 16 Mio Tonnen alleine auf mineralische Brenn- und Treibstoffe. Es wird geschätzt, dass jährlich mehrere 10'000 Tonnen synthetische organische Stoffe ins Rohabwasser gelangen. Über den refraktären Kohlenstoffanteil im gereinigten Abwasser, über die Verluste des Rohabwassers via Regenentlastung, lecke Kanalnetze, sowie direkten Eintrag via beispielsweise die Landwirtschaft könnten mehrere 1'000 bis wenige 10'000 Tonnen synthetische organische Stoffe in unsere Gewässer eingetragen werden, wobei der grösste Teil in die Oberflächengewässer gelangt. Direkt ins Grundwasser gelangen diese Stoffe hauptsächlich via lecke Kanalnetze und die Landwirtschaft in einer Grössenordnung von ca. 10 – 100 Tonnen pro Jahr. Aufgrund von groben Abschätzungen muss man von einer totalen Konzentration von synthetischen organischen Stoffen in stark belasteten Oberflächengewässern von bis zu einigen 100 µg/l ausgehen und im Grundwasser von einigen µg/l. Konzentrationen von Einzelstoffen werden im tiefen ng/l-Bereich erwartet. Dies deckt sich mit verschiedenen Messungen von organischen Mikroverunreinigungen in schweizerischen Gewässern. Es ist damit zu rechnen, dass mehrere 1'000 verschiedene, synthetische organische Stoffe in tiefen Konzentrationen (ng/l) in den schweizerischen Gewässern gefunden werden können. Alleine im Medizinal-, Hygiene- und Agrarbereich kommen weit über 1'000 verschiedene Wirkstoffe zum Einsatz. Die Routinemessprogramme zur Überprüfung der Wasserqualität in der Schweiz messen nur wenige Einzelsubstanzen. Durch Forschungstätigkeiten und einzelne Messkampagnen von Behörden existieren lokale oder regionale Konzentrationsangaben in Gewässern und Abwasser zu schätzungsweise kaum mehr als 100 verschiedener Einzelsubstanzen.

**Neue Herausforderungen an die Stoffbeurteilung:** Für die Erkennung von problematischen Stoffen und deren Wirkmechanismen im Spurenbereich und einer Priorisierung beim Inverkehrbringen bestehen international viele offene Fragen und Unklarheiten. Insbesondere fehlen standardisierbare Beurteilungs-Methoden. Aufgrund des heutigen Wissensstands kann deshalb nicht abschliessend beurteilt werden, ob organische Mikroverunreinigungen ein grösseres Umweltproblem darstellen. Die wichtigsten Herausforderungen an die Stoffbeurteilung zur Erkennung und Priorisierung von organischen Mikroverunreinigungen sind in Tab 1 zusammengefasst.

Tab 1: Die wichtigsten Herausforderungen an die Stoffbeurteilung zur Erkennung und Priorisierung von organischen Mikroverunreinigungen.

Themenbereich	Wichtigste Herausforderungen
1 Datenlage	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verbesserung der Datenlage zu Produktions- und Verbrauchsmengen, sowie zur Beurteilung von Umweltrisiken bei Industriechemikalien und Pharmaka</li> <li>• Ausweitung der bestehenden Priorisierungsverfahren für Stoffe im Spurenbereich</li> </ul>
2 Transportverhalten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlässliche Prognosemodelle für das Sorptionsverhalten von Stoffen bei elektrostatischen Wechselwirkungen</li> <li>• Einbindung des partikelgebundenen Transportes über weite Distanzen in die Stoffbeurteilung</li> </ul>
3 Persistenz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit bei Limitierung der Abbaukinetik, sowie Verständnis der Relevanz des cometabolischen Abbaus bei tiefen Konzentrationen</li> <li>• Standardisierte Testverfahren, welche mit wenig Aufwand die biologische Abbaubarkeit in tiefen Konzentrationen (&lt; 1 µg/L) beurteilen können</li> </ul>
4 Metaboliten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erkennung und Beurteilung der Relevanz von Metaboliten aus Abbauprozessen in der Abwasserreinigung und in der Umwelt</li> <li>• Berücksichtigung von potentiellen Metaboliten bei der Risikobewertung von Ausgangssubstanzen</li> </ul>
5 Toxikologische Endpunkte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Standardisierte Testverfahren zur Erkennung „neuer“ toxikologischer Endpunkte wie endokrine Effekte</li> <li>• Einbezug zusätzlicher toxikologischer Endpunkte in die Chemikalienbewertung</li> </ul>
6 Stoffgemische	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beurteilung von Stoffgemischen bei Wirkung an denselben Wirkorten und an verschiedenen Wirkorten</li> </ul>
7 Dynamik der Exposition	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beurteilung der Wirkung von kurzzeitigen Konzentrationsspitzen vs. langfristige Exposition bei tiefen Konzentrationen</li> <li>• Erkennen der Effekte bei chronischer Belastung über eine lange Zeit bei tiefen Konzentrationen sowie standardisierte Testverfahren zur Beurteilung</li> </ul>
8 Einzelstoffanalytik & Summenparameter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Methoden der Einzelstoffanalytik zur simultanen Erfassung von möglichst einer grossen Anzahl an Stoffen im Spurenbereich</li> <li>• Abstimmung von Summenparametern mit anderen Methoden zur ganzheitlichen Beurteilung von Verunreinigungen im Spurenbereich</li> </ul>
9 Biologische Testsysteme	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Standardisierte biologische Testsysteme zum Nachweis verschiedener Wirkmechanismen in Umweltproben</li> <li>• Verbesserte Verfahren zur Identifikation der Stoffe in Umweltproben, welche für eine spezifische Wirkung verantwortlich sind (Toxicity Identification Evaluation - TIE)</li> </ul>

## Stoffhaushalt Stickstoff und Phosphor

**Phosphor- und Stickstoffbilanz:** Phosphor ist eine weltweit limitierte Ressource, welche je nach Verbrauchsszenario und Berücksichtigung verfügbarer Reserven noch ca. 100 bis 500 Jahre verfügbar ist. Aufgrund der zunehmend schlechteren Reinheit der abgebauten Reserven wird allerdings erwartet, dass die Gesamtkosten der Phosphatgewinnung steigen werden. Die Verbrennung von Klärschlamm und Tiermehl führt heute zu einem Verlust von Phosphor und ist deshalb als Lücke in einem nachhaltigen Ressourcenkreislauf zu betrachten. Mit dem Ausbringverbot für Klärschlamm werden die darin enthaltenen Phosphor- und Stickstofffrachten nicht mehr als Teil des Düngedarfs der Landwirtschaft eingesetzt. Demgegenüber ist die Nährstoffbilanz in der Schweizer Landwirtschaft bezüglich Phosphor und Stickstoff heute noch nicht ausgeglichen. Es werden Düngesubüberschüsse ausgetragen, welche entweder im Boden akkumulieren (Phosphor), in die Luft entweichen und unsere Ökosysteme überdüngen (Ammoniak) oder ins Grundwasser ausgewaschen werden (Nitrat). Es stellt sich die Frage, ob bei einem Einsatz von Mineraldünger dieser nicht durch Dünger aus rezyklierten Nährstoffen ersetzt werden könnte. Eine Phosphorbilanz für die Schweiz zeigte, dass die Phosphorfrachten im Abwasser 6'000 tP/Jahr und im Knochen- und Fleischmehl 3'000 tP/Jahr betragen. Vergleicht man diese Stoffflüsse mit den im Jahr 2000 eingesetzten P-Frachten im Mineraldünger von 4'800 tP/Jahr, so wird deutlich, dass eine Rückgewinnung des Phosphors aus beiden Stoffflüssen einen bedeutenden Anteil zum Gesamtdüngerbedarf leisten könnte. Die Phosphorfracht im menschlichen Urin entspricht ca. 2'100 – 3'000 tP/Jahr.

**Phosphor-Recycling:** Analysen von möglichen Rezyklierungsverfahren für Phosphor zeigen, dass mit einer Rückgewinnung aus dem Klärschlamm oder der Verbrennungsrasche maximal 90% der Phosphorfracht im Abwasser erfasst würden. Dabei könnte Phosphor nur mit einem beträchtlichen Chemikalien- und Energieeinsatz von Schadstoffen (z.B. Schwermetalle) getrennt werden. Die bisher publizierten Verfahren werden erst vereinzelt grösstechnisch erprobt und detaillierte Analysen der Ressourcenverbräuche und der Kosten sind deshalb noch nicht verfügbar. Die Rückgewinnung von Phosphor aus dem Abwasser in hochkonzentrierter Form im Urin oder in verdünnter Form in Kläranlagen hat gegenüber den Verfahren zur Abtrennung aus Feststoffen (Klärschlamm oder Asche) den Vorteil, dass Phosphat in gelöster Form vorliegt. Mit den bisher im Labormassstab erprobten Verfahren der Struvitfällung und Nanofiltration kann Phosphor effizient aus dem Urin abgetrennt werden. Die Erzeugung eines in Bezug auf organische Schadstoffe unbedenklichen Recyclingphosphorproduktes wird immer noch erforscht und ist noch nicht gelöst. Für die Rückgewinnung des Phosphors aus dem Urin sind noch keine Kostenschätzungen publiziert worden.

**Stickstoff-Recycling:** Stickstoff ist im Gegensatz zu Phosphor keine knappe Ressource, da er in der Atmosphäre praktisch unbegrenzt verfügbar ist. Die bisher untersuchten Verfahren zur Elimination und Rückgewinnung von Stickstoff aus dem Urin benötigen etwa 40 % mehr Energie als die klassische Elimination per Nitrifikation/Denitrifikation in Kläranlagen mit anschliessender Rückgewinnung von  $\text{NH}_3$  mit dem Haber-Bosch-Verfahren.

Obwohl die Nährstoffe aufgrund der Gefahr der Eutrophierung und des Grundwasserschutzes aus dem Abwasser eliminiert werden müssen, stellt sich im Sinne von Nachhaltigkeitsüberlegungen bei der Diskussion von neuen Abwassersystemen zur Reduktion von Mikroverunreinigungen die Frage, wie mit diesen Verfahren Nährstoffe effizient recycelt werden könnten.

### **Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung**

**Eliminationsleistung bestehender kommunaler Kläranlagen:** Verschiedene experimentelle Studien an Einzelstoffen zeigen, dass bestehende kommunale Kläranlagen einen signifikanten Beitrag zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen wie Pharmaka und endokrin wirksamen Substanzen leisten können. So werden beispielsweise bei nitrifizierenden Anlagen, welche ein aerobes Schlammalter von mehr als 10 Tagen aufweisen, die für die endokrine Wirkung von Abwässern relevanten Östrogene  $17\alpha$ -Ethinylestradiol,  $17\beta$ -Estradiol und Estron zu mehr als 90% eliminiert. Eine weitere zentrale Verfahrensgrösse neben dem Schlammalter ist die hydraulische Aufenthaltszeit. Da der Abbau sehr vieler Spurenstoffe mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden kann, wirkt sich jede Verdünnung des Abwassers negativ auf die Reinigungsleistung aus. Deshalb sollte die Verdünnung im Kanalnetz durch Fremd- und Regenwasser möglichst klein gehalten werden. Ebenfalls aufgrund der Kinetik pseudo erster Ordnung sind in Serie geschaltete Einzelreaktoren (Rührkesselkaskaden) wesentlich optimaler als grosse volldurchmischte Becken. Für einige aerob schlecht abbaubare Stoffe wie z.B. einzelne Antibiotika könnten mit Membranbioreaktoren, Festbettreaktoren oder biologisch aktiven Filtern im Vergleich zu heutigen Belebtschlammssystemen wesentlich höhere Schlammalter gefahren werden und deshalb die Reinigungsleistung gesteigert werden. Ein zentrales Problem für die Prognose der Eliminationsleistung stellt die grosse Anzahl und Vielfalt potentieller Schadstoffe dar, welche sich beim Abbau gegenseitig beeinflussen können. Insbesondere bei sehr tiefen Konzentrationen werden Stoffe teilweise nur in Anwesenheit eines anderen Substrates cometabolisch abgebaut und nicht als Kohlenstoffquelle für Bakterienwachstum genutzt. Solche Prozesse konnten zwar für einzelne Stoffe nachgewiesen werden, doch werden die beim Abbau bei sehr tiefen Konzentrationen beteiligten Prozesse häufig nur ungenügend verstanden. Die Entwicklung von zuverlässigen Modellen zur Prognose der biologischen Abbaubarkeit und zur Sorption an den Belebtschlamm aufgrund der Stoffeigenschaften ist wichtig, da der experimentelle Aufwand zur Beschreibung dieser Prozesse gross ist.

Eine Erweiterung bestehender Kläranlagen, wie z.B. durch eine nachgeschaltete Ozonierung könnte aufgrund erster Pilotversuche bedeutend verbesserte Eliminationsleistungen und reduzierte toxikologische Wirkungen des behandelten Abwassers erreichen. Die Leistung der Ozonierung wird durch Feststoff-Konzentrationen von 20 mg/L nicht beeinträchtigt und ist mit relativ geringen zusätzlichen Betriebskosten realisierbar. Aufgrund der teilweise nicht vollständigen Mineralisierung organischer Schadstoffe sollte bei einer Ozonierung die biologische Wirkung von Metaboliten genauer analysiert werden. Adsorptionsversuche mit Aktivkohle zur Elimination von Hormonen und Pharmaka im ng/L-Bereich unter Trinkwasserbedingungen zeigten neben den guten Eliminations-

leistungen auch relativ kleine Beladungen, welche den wirtschaftlichen Einsatz von Aktivkohlefiltern als letzte Reinigungsstufe von kommunalen Kläranlagen fraglich erscheinen lassen. Bei erhöhten Konzentrationen wie z.B. bei dezentralen Vorbehandlungsanlagen sollte der Einsatz von Aktivkohle unbedingt geprüft werden.

**Bedeutung der Verluste aus dem Kanalsystem:** Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Studien beträgt die exfiltrierte Abwassermenge aus undichten Kanälen zwischen 1 und 11% der Abwassermenge bei Trockenwetter. Die Stoffeinträge in den Boden infolge dieser Abwasserverluste liegen für gut eliminierbare Stoffe in der Kläranlage ungefähr in der gleichen Grössenordnung wie die Ablauffrachten aus der Kläranlage. Aufgrund der grossen Bedeutung der Exfiltrationsverluste werden im Moment Methoden zur Quantifizierung dieser Verluste in einem europäischen Forschungsprogramm untersucht.

Mischwasserentlastungen bei Regenereignissen sind bei modernen Kanalnetzen bei der Betrachtung von Jahresfrachten im Vergleich zu den Ablauffrachten von ARAs mindestens eine Grössenordnung kleiner. In Bezug auf die Spitzenbelastung der Gewässer mit Abwasserinhaltsstoffen können die Mischwasserentlastungen toxikologisch aber relevant sein. Im Allgemeinen sind die diffusen Emissionen aus dem Kanalsystem aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Stoffe und der zeitlichen Variabilität der Konzentrationen sehr schwer abzuschätzen. Stochastische Modelle zur Abbildung des Verhaltens der Schadstoffe in Kanalsystemen können einen wesentlichen Beitrag zur Entscheidungsfindung bei der Optimierung von Kanalnetzen beitragen. Als zusätzliche Grundlage zur Evaluation der Verluste aus Kanalnetzen sollte eine Bestandesaufnahme und Bewertung des Zustandes des Kanalisationssystems durchgeführt werden.

**Neue Abwassersysteme:** Das heutige Abwassersystem mit Mischkanalisationen und zentralen Kläranlagen weist einige Schwachstellen auf. Durch undichte Kanäle exfiltriert ein Teil des ungereinigten Abwassers in den Boden. Verdünnungseffekte im Kanalnetz und die Mischung verschiedener Abwässer führen zu nicht optimalen Reinigungsprozessen, um Einzelstoffe zu eliminieren und Ressourcen zu rezyklieren. Neue dezentrale Abwassersysteme basieren alle auf der in der Industrie schon seit längerer Zeit angewandten Idee einzelne oder mehrere Ströme nicht ins Mischabwasser zu leiten, sondern gesondert zu behandeln, und damit eine effiziente Behandlung zu ermöglichen.

Die separate Abtrennung und Behandlung von Fäkalien mit z.B. einem Vakuum/Biogas-System kann die Belastung der Gewässer bei Regenereignissen reduzieren und die zentralen Abwasserreinigungsanlagen entlasten. Sie ermöglicht gleichzeitig auch die Rückgewinnung von Energie aus der anaeroben Behandlung. Vakuumtoiletten werden schon seit Jahren erfolgreich in Eisenbahnen, Flugzeugen und Spitälern eingesetzt. In zwei Pilotprojekten wurde die Anwendbarkeit eines Vakuumnetzes gezeigt. Die Investitionskosten eines solchen Vakuumsystems sind jedoch etwa drei Mal höher als für das heutige System. Die wirtschaftliche Machbarkeit von solchen Systemen sollte vor allem bei grösseren Neubauzonen oder Arealumnutzungen geprüft werden.

Die Urinseparierung ermöglicht eine Rückgewinnung von Nährstoffen und bei einer effizienten Behandlung von organischen Mikroverunreinigungen wie Pharmaka und Hormonen eine signifikant erhöhte Reinigungsleistung des Gesamtabwassersystems. Zu-

sätzlich würden zentrale Kläranlagen entlastet und Schadstoffeinträge in Gewässer und Böden durch Verluste aus dem Kanalnetz reduziert. Die bisher durchgeführten Pilotprojekte und Laborstudien zeigen, dass die Abtrennung einer hochkonzentrierten Urinlösung technisch möglich ist. Ein zentrales Problem sind die Ausfällungen von Struvit und Hydroxiapatit in den Sanitärinstallationen. Durch Massnahmen wie z.B. der Verwendung von Regenwasser als Spülwasser oder der Säuredosierung können Ausfällung stark reduziert oder vermieden werden. Versuche mit einer Nanofiltration zur Aufbereitung von konzentriertem Urin zeigten gute Eliminationsleistungen für Pharmaka, eliminierten aber auch Phosphor fast vollständig. Eine bessere Rezyklierung für Phosphor ohne relevante Rückstände organischer Mikroverunreinigungen könnte eine Elektrodialyse ermöglichen. Andere Behandlungsprozesse des Urins wie z.B. die Fällung von Struvit oder die Ozonierung werden untersucht. Da verschiedene Pharmaka unter Trinkwasserbedingungen gut an Aktivkohle adsorbieren und der DOC-Gehalt des Urins klein ist, wäre eine Behandlung mit einem kombinierten Mikrofiltrations- und Aktivkohleverfahren zu prüfen. Der Transport der separierten Urinlösung zu einer zentralen Aufbereitungsanlage ist noch ein Problem. Insbesondere müsste der Einfluss von Effekten wie Exfiltrationsverluste, Ausgasen von  $\text{NH}_3$ , Ausfällungen und Verluste über Regenüberläufe noch genauer quantifiziert werden. Die Umsetzung der Urinseparierung im heutigen System würde grosse sanitärtechnische Veränderungen verursachen und müsste daher im Zuge des Erneuerungsbedarfes stufenweise erfolgen. Eine stufenweise Anpassung von Abtrennungs-, Transport- und Aufbereitungssystemen würde auch eine sukzessive Verbesserung solcher neuer Systeme ermöglichen.

Grauwasser (Bad- und Küchenabwasser) entspricht dem grössten Volumenanteil des Mischwassers. Mit der Rezyklierung des Grauwassers z.B. zu Bewässerungszwecken müssen potentielle Probleme wie Geruchsemissionen durch Ablagerungen im Kanalnetz, die Gefahr einer mikrobiellen Kontamination und der unvollständige Abbau der Schadstoffe im Grauwasser beachtet werden. Einzelne organische Stoffe im Grauwasser könnten ein Risikopotential darstellen, welches z.B. durch eine Substitution der Problemstoffe durch biologisch besser abbaubare und weniger toxische Stoffe reduziert werden könnte.

Neue dezentrale Verfahren zur Abwasserbehandlung werden momentan intensiv erforscht, um die verfahrenstechnischen Prozesse zu verstehen und deren Randbedingungen zu evaluieren. Im Moment laufen mehrere Pilotprojekte, welche die grosstechnische Umsetzung dieser Technologien untersuchen. Um jedoch mit dem heutigen Kanalisationssystem finanziell konkurrenzieren zu können, sind neben diesen Abklärungen zur Machbarkeit auch grosse industrielle Stückzahlen und eine Weiterentwicklung durch die Industrie notwendig. Erst durch die mögliche Konkurrenz zum heutigen Mischkanalisationssystem als Monopollösung besteht für die Industrie ein echter Anreiz, um innovative, leistungsfähige, flexible und kostengünstige Abwasserentsorgungssysteme zu entwickeln.

## **Ansätze für eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung**

Die Zielsetzung der heutigen Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung ist auf Kohlenstoff- und Nährstoffelimination ausgerichtet und berücksichtigt weder die Emissionen von organischen Mikroverunreinigungen noch die Rückgewinnung von Nährstoffen. Dementsprechend sind die technischen Systeme nicht auf die beiden Problemkreise ausgerichtet. Im Sinne des Vorsorgeprinzips, der Nachhaltigkeit und insbesondere im Zusammenhang mit dem aktuellen und zukünftigen Erneuerungsbedarf der Entwässerungssysteme müssen langfristig quantitative und überprüfbare Ziele zur Emissionsreduktion und Elimination von organischen Mikroverunreinigungen, sowie zum Nährstoff-Recycling erarbeitet werden.

Idealerweise werden quantitative Ziele definiert, wenn die Relevanz der Gewässerbelastung durch organische Mikroverunreinigungen und eine Notwendigkeit einer Nährstoffrückgewinnung genügend bekannt ist. Wie diese Studie allerdings zeigt, ist dies nicht der Fall. Für die Bereitstellung von standardisierten Methoden zur Erkennung und Priorisierung von organischen Mikroverunreinigungen beispielsweise wird die Forschung noch längere Zeit benötigen und keine vollumfassenden und abschliessenden Rezepte liefern können. Gleichzeitig ist die Stoffvielfalt und die Art der Anwendung und damit die Emissionssituation einem stetigen Wandel unterworfen. Diese Unsicherheiten müssen bei der Definition von Zielen im Gewässerschutz Rechnung getragen werden, so dass neue Erkenntnisse und Anforderungen antizipiert werden können. Parallel zu den Zielen im Gewässerschutz sollten auch die Ziele zur Ressourcenschonung definiert werden, da neue Massnahmen auch einen Einfluss auf die Stoffflüsse von Phosphor und Stickstoff haben können und somit koordiniert getroffen werden sollten.

Um diesen Ansprüchen zu genügen, ist eine Flexibilisierung in der Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung notwendig. Die zukünftigen technischen Systeme müssen so aufgebaut sein, dass sie an neue Anforderungen angepasst werden können. Die konkreten Ziele im Gewässerschutz, sowie zur Ressourcenschonung müssen laufend dem neuen Wissensstand und technischen Verbesserungen angepasst werden. Eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung (Abb 2) sollte daher möglichst in einem iterativen Prozess umgesetzt werden (Abb 3). Die Auswirkungen einer Flexibilisierung insbesondere auf die Kosten können vielseitig sein und sollten vorgängig durch die Studie von Handlungsoptionen abgeschätzt werden.

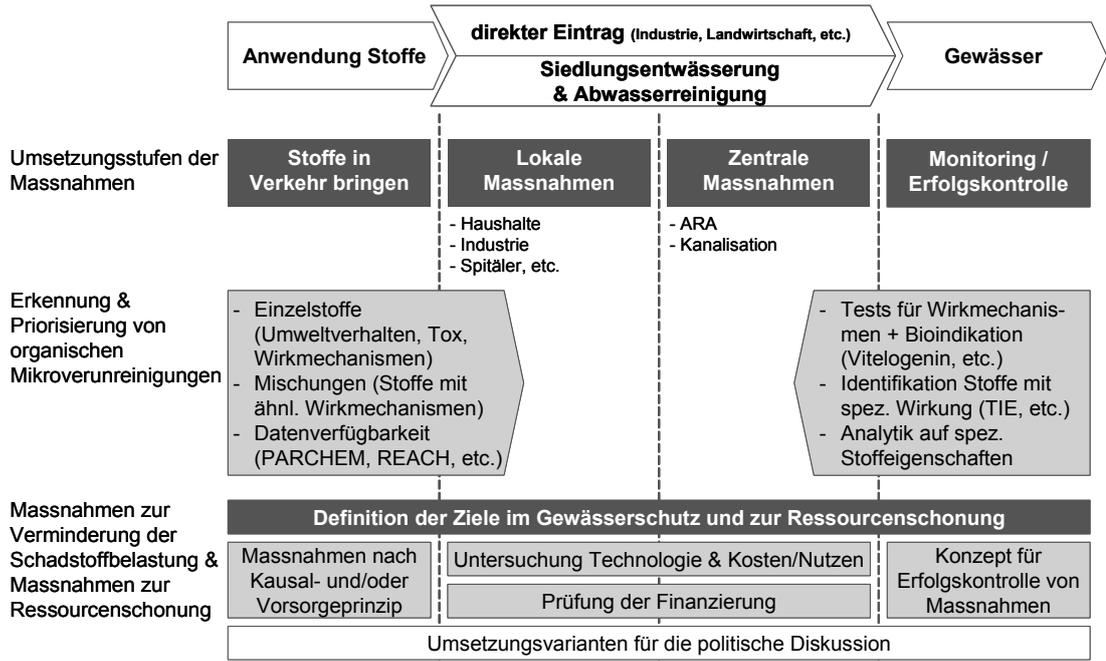


Abb 2: Ansätze für eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung auf vier Umsetzungsstufen.

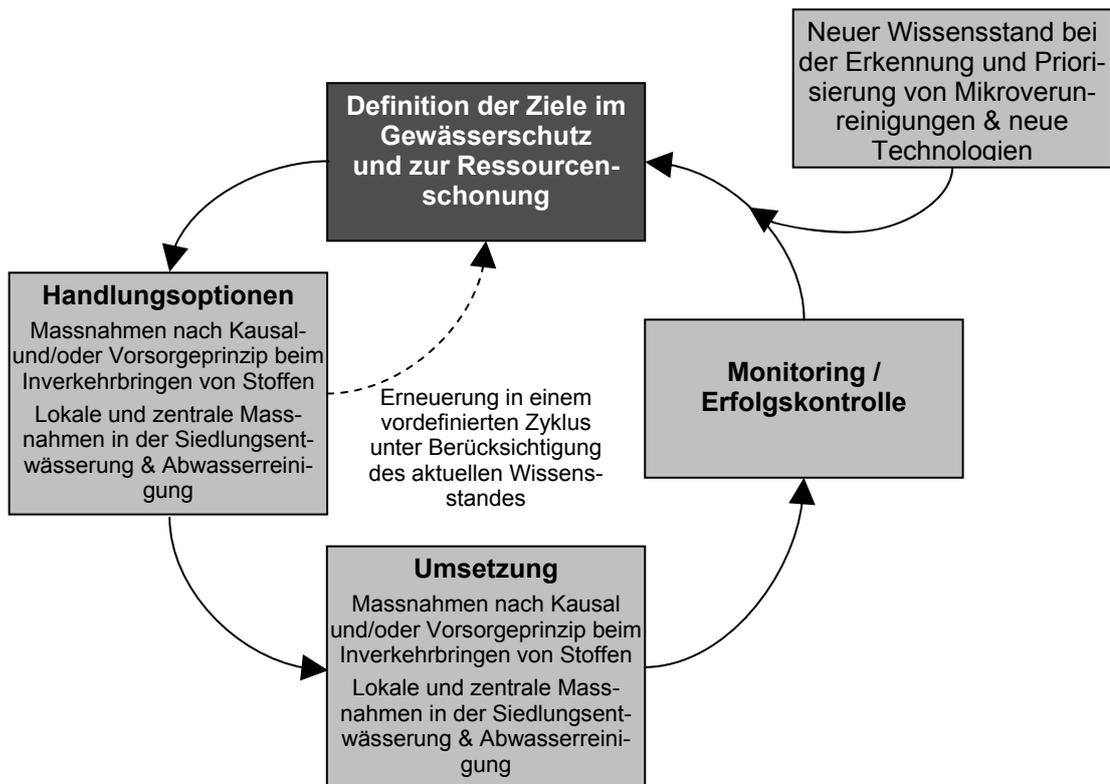


Abb 3: Iteratives Vorgehen zur Umsetzung der Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung für eine möglichst flexibel anpassbare Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung.

## Résumé

### Situation initiale et contenu

La loi fédérale sur la protection des eaux vise à protéger les eaux souterraines et superficielles contre toute atteinte nuisible. Dans ce but, il y a lieu de respecter les objectifs écologiques définis dans l'annexe 1 de l'ordonnance sur la protection des eaux.

D'innombrables substances inorganiques et organiques parviennent dans les eaux dans le cadre des diverses activités humaines. Durant la dernière décennie, les développements techniques dans le domaine de l'analyse chimique ont permis de mettre en évidence, dans les eaux, des traces non seulement de substances inorganiques, mais aussi d'un grand nombre de substances organiques (micropolluants organiques). Les micropolluants organiques traités dans cette étude sont des *substances organiques synthétiques présentes dans les eaux à des concentrations de l'ordre du microgramme ou du nanogramme par litre et représentant une pollution au sens de l'ordonnance sur la protection des eaux*. Dans ce cadre, la question se pose de savoir si nous avons affaire à un « nouveau » problème de pollution des eaux, si les exigences de qualité en matière d'évacuation des eaux des agglomérations et les solutions existantes sont toujours optimales ou si, au contraire, ces exigences et ces solutions doivent être revues et adaptées.

Les micropolluants organiques parviennent également dans l'environnement à travers l'élevage d'animaux de rente et l'épandage de boues d'épuration. L'interdiction de cet épandage permet d'éliminer une source de pollution, mais prive également l'agriculture des substances nutritives que sont le phosphore et l'azote. Or le phosphore est une matière première non renouvelable, dont les ressources s'amenuisent à l'échelle du globe. On doit ici se demander s'il existe d'autres méthodes permettant de recycler le phosphore et l'azote, et dans quelle mesure la mise en œuvre de ces méthodes serait judicieuse du point de vue écologique et économique.

Le présent rapport propose une vue d'ensemble de la problématique des micropolluants organiques, du bilan du phosphore et de l'azote, ainsi que des systèmes alternatifs d'évacuation des eaux usées. Il doit servir de base pour la définition d'axes de recherche spécifiques ainsi que pour l'élaboration d'une stratégie à long terme « pour la réduction de la pollution des eaux et la préservation des ressources ». Ce rapport se limite aux aspects scientifiques et techniques de cette problématique. Les aspects socio-économiques importants pour un débat exhaustif ne font pas partie de cette étude et ne sont que brièvement évoqués.

Cette étude est subdivisée en cinq parties. Dans les «**Aspects généraux**», on propose une vue d'ensemble de l'utilisation, de la répartition et du traitement des ressources naturelles en eau, de l'eau potable et des eaux usées, afin d'établir les flux des substances organiques synthétiques et des substances nutritives et d'évaluer le système actuel d'évacuation des eaux des agglomérations. Le chapitre «**Micropolluants organiques**» décrit les propriétés des substances organiques présentes en traces et leur comportement dans l'environnement, ainsi que leurs sources et voies d'émission. Est

aussi évoquée la question de la prise en compte des micropolluants organiques par la législation actuelle sur les produits chimiques et la protection des eaux. Une approche basée sur la plausibilité est utilisée pour évaluer l'état de la pollution en Suisse. Le chapitre «**Bilan du phosphore et de l'azote**» présente les effets de l'interdiction de l'épandage des boues d'épuration et de l'utilisation des farines animales sur les flux de ces éléments, ainsi que les possibilités de recyclage du phosphore et de l'azote contenus dans les eaux usées, les boues d'épuration et les farines animales. Les principaux effets des technologies de recyclage de ces éléments sur l'élimination de micropolluants organiques sont brièvement discutés. Le chapitre «**Évacuation des eaux des agglomérations et épuration des eaux usées**» se penche sur l'état de la technique ainsi que sur les tendances de l'évacuation des eaux des agglomérations et de l'élimination de micropolluants organiques lors de l'épuration des eaux usées, en prenant pour exemple les principes actifs pharmaceutiques et certaines hormones. Le rapport propose finalement des conclusions sur les questions actuelles relatives à l'évaluation des micropolluants organiques, à la préservation des ressources en phosphore et en azote, et aux défis actuels dans les domaines de l'évacuation des eaux des agglomérations et de l'épuration des eaux usées.

### Aspects généraux

**Eau potable.** En Suisse, les services des eaux distribuent environ un milliard de m<sup>3</sup> d'eau potable par an. Environ 730 millions de m<sup>3</sup> d'eau potable sont consommés par les ménages et l'artisanat et quelque 170 millions de m<sup>3</sup> par l'industrie. Près d'un tiers de l'eau potable provient d'eaux souterraines non traitées. Le reste est traité au moyen de diverses technologies, conformément aux exigences de qualité actuelles. La plupart des micropolluants organiques ne sont pas touchés par ces exigences de qualité. Théoriquement, une combinaison adéquate des techniques actuellement disponibles pour le traitement de l'eau permettrait toutefois d'éliminer les micropolluants organiques présents en traces dans l'eau potable. L'évaluation de l'efficacité écologique et économique d'une telle combinaison exige des recherches approfondies, qui ne font pas l'objet de la présente étude.

**Évacuation des eaux des agglomérations.** Les ménages et l'artisanat produisent environ 1,6 milliard de m<sup>3</sup> d'eaux usées par an, l'industrie quelque 500 millions de m<sup>3</sup>. La quantité d'eaux usées est plus importante que la consommation d'eau potable en raison de l'introduction, dans les réseaux d'évacuation des eaux, d'eau de pluie (~900 millions de m<sup>3</sup>) et d'eaux industrielles captées par l'industrie elle-même (~200 millions de m<sup>3</sup>). Environ 1,8 milliard de m<sup>3</sup> d'eaux usées parviennent chaque année dans les STEP suisses par le réseau d'évacuation des eaux – 85 % à travers des systèmes mixtes et 15 % à travers des systèmes séparatifs. Le débit annuel moyen des eaux superficielles en Suisse étant d'environ 52 milliards de m<sup>3</sup>, les eaux usées épurées sont diluées à un rapport moyen de 1:25 après leur rejet dans l'émissaire. Localement, ce rapport peut présenter d'importantes variations.

**Épuration des eaux usées.** Les STEP actuelles ont été conçues dans le but d'éliminer le carbone organique et les substances nutritives. En Suisse, environ un tiers des STEP traitent 90 % de l'ensemble des eaux usées. Les STEP permettent une réduction importante de la DCO (~89 %), de la DBO<sub>5</sub> (~95 %) et du phosphore total (~87 %). Leur capacité d'épuration concernant les micropolluants organiques n'est toutefois connue que pour un petit nombre de substances. En raison du rapport coût/utilité, un traitement de l'azote a été mis en place principalement dans les grandes STEP, qui parviennent à une élimination de 60 à 80 %. Dans le cadre de conventions internationales (Commission OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est), des mesures ont été prises depuis 1995 pour améliorer l'élimination de l'azote, afin de faire passer les émissions de 28 700 t/N/an à 26 000 t/N/an en 2005. De 1977 à 1998, la qualité des eaux superficielles s'est régulièrement améliorée grâce aux importants efforts entrepris pour la réduction du carbone organique, des substances nutritives et des métaux lourds.

### **Micropolluants organiques**

**Réglementation et données disponibles.** Le système actuel de l'UE pour les produits chimiques industriels, tel qu'il est également appliqué en Suisse depuis le 1<sup>er</sup> août 2005 dans le cadre de la nouvelle loi sur les produits chimiques, distingue les «substances existantes» des «nouvelles substances». Jusqu'en 1981, on connaissait environ 100 000 substances organiques synthétiques (appelées «substances existantes»), qui représentent plus de 99 % de la quantité totale des substances actuellement disponibles sur le marché. 140 substances existantes ont été déclarées prioritaires par l'UE. Celles-ci font l'objet d'analyses détaillées des risques, avec données relatives aux quantités de production et d'utilisation, ces informations étant accessibles au public. En outre, il existe des données incomplètes sur les quantités de production et d'utilisation ainsi que sur l'influence sur l'environnement d'environ 10'000 substances existantes. Pour celles-ci, seules les données relatives à leur influence sur l'environnement sont accessibles au public dans la banque de données IUCLID. Pour les autres substances existantes (~90 %), on ne dispose que de données fragmentaires. Depuis 1981, quelque 3000 nouvelles substances ont été enregistrées, avec des données écotoxicologiques de base lorsqu'elles sont mises en circulation par une entreprise dans l'UE à raison de plus d'une tonne par an. La nouvelle législation de l'UE sur les produits chimiques (REACH) pourrait améliorer la situation au niveau des données disponibles, notamment pour ce qui concerne les substances existantes. La législation suisse relative aux produits chimiques a été revue avec l'entrée en vigueur de la nouvelle loi sur les produits chimiques, le 1<sup>er</sup> août 2005, et correspond ainsi à la pratique actuelle au sein de l'UE. D'une manière générale, on dispose de plus de données environnementales relatives aux principes actifs des pesticides. Les principes actifs pharmaceutiques sont également soumis à l'enregistrement obligatoire, mais seuls quelques-uns ont été étudiés quant à leurs effets sur l'environnement. Les produits biocides sont désormais soumis eux aussi à l'enregistrement obligatoire en Suisse et font l'objet d'une ordonnance spécifique.

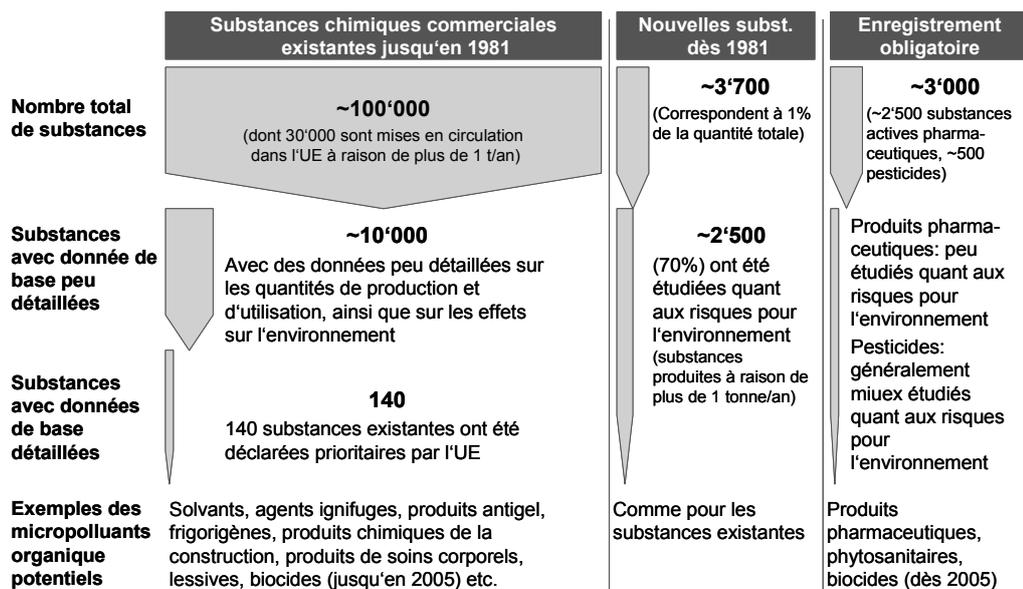


Fig. 4 Données actuellement disponibles pour l'évaluation des risques pour l'environnement liés aux substances, sur la base de l'ensemble des substances synthétiques utilisées dans le monde.

**Sources et émissions.** La Suisse importe quelque 20 millions de tonnes de substances organiques par an, dont environ 16 millions de tonnes de combustibles et de carburants. On estime que plusieurs dizaines de milliers de tonnes de substances organiques synthétiques parviennent chaque année dans les eaux usées, et que plusieurs milliers à quelques dizaines de milliers de tonnes de substances organiques synthétiques parviennent chaque année dans les eaux, essentiellement superficielles, par le biais des hydrocarbures réfractaires dans les eaux usées traitées, des évacuations d'eaux usées non traitées par les déversoirs de crue, des fuites des réseaux d'eaux usées et des émissions directes (par exemple par l'agriculture). Ces substances parviennent directement dans les eaux souterraines principalement par le biais de l'agriculture et des fuites des réseaux d'eaux usées, à raison d'environ 10 à 100 tonnes par an. Sur la base d'estimations grossières, on peut considérer que les concentrations de substances organiques synthétiques peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{g/l}$  dans les eaux superficielles fortement polluées et à quelques  $\mu\text{g/l}$  dans les eaux souterraines. Les concentrations de substances isolées sont jugées très faibles, de l'ordre du  $\text{ng/l}$ . Ces estimations concordent avec diverses mesures de micropolluants organiques effectuées dans les eaux suisses. On peut donc s'attendre à trouver plusieurs milliers de substances organiques synthétiques différentes à de très faibles concentrations ( $\text{ng/l}$ ) dans les eaux suisses. À eux seuls, les secteurs de la médecine, de l'hygiène et de l'agriculture utilisent largement plus de 1000 substances différentes. Dans le cadre des programmes de mesure de routine pour le contrôle de la qualité de l'eau en Suisse, seules quelques substances sont analysées spécifiquement. Des activités de recherche et certaines campagnes de mesure des autorités ont fourni des données de concentrations locales ou régionales dans les eaux et les eaux usées pour à peine plus d'une centaine de substances isolées.

**Nouveaux enjeux en matière d'évaluation des substances.** Il existe encore de nombreuses questions ouvertes et incertitudes dans le domaine de l'identification des substances problématiques et de leurs mécanismes d'action à de très faibles concentrations, ainsi que de la définition des priorités au niveau de leur mise en circulation. Il n'existe notamment pas de méthodes d'évaluation standardisées. Sur la base des connaissances actuelles, il n'est donc pas possible de savoir de manière définitive si les micropolluants organiques représentent un problème environnemental important. Le tableau 2 récapitule les principaux enjeux de l'évaluation des substances en vue d'identifier les micropolluants organiques et de définir des priorités.

Tab. 2 Principaux enjeux de l'évaluation des substances en vue d'identifier les micropolluants organiques et de définir des priorités.

Thème	Principaux enjeux
1 Données disponibles	<ul style="list-style-type: none"> <li>Amélioration des données disponibles sur les quantités de production et de consommation, ainsi que sur l'évaluation des risques pour l'environnement liés aux produits chimiques industriels et pharmaceutiques.</li> <li>Extension des procédures de définition des priorités aux substances présentes en traces.</li> </ul>
2 Comportement en cours de transport	<ul style="list-style-type: none"> <li>Développement de modèles prévisionnels fiables concernant le comportement de sorption des substances en présence de phénomènes électrostatiques.</li> <li>Prise en compte du transport lié aux particules sur de longues distances dans l'évaluation des substances.</li> </ul>
3 Persistance	<ul style="list-style-type: none"> <li>Évaluation de la biodégradabilité en présence d'une cinétique de dégradation limitée, et compréhension de l'importance de la dégradation cométabolique à faible concentration.</li> <li>Développement de procédures d'évaluation standardisées permettant d'évaluer à peu de frais la biodégradabilité à faible concentration (&lt; 1 µg/l).</li> </ul>
4 Métabolites	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mise en évidence et évaluation de l'importance des métabolites résultant des processus de dégradation dans les STEP et dans l'environnement.</li> <li>Prise en compte des métabolites potentiels dans le cadre de l'évaluation des risques des substances de départ.</li> </ul>
5 Effets toxicologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>Développement de procédures d'évaluation standardisées pour la mise en évidence de « nouveaux » effets toxicologiques tels que les effets endocriniens.</li> <li>Prise en compte d'effets toxicologiques supplémentaires dans l'évaluation des produits chimiques.</li> </ul>
6 Mélanges de substances	<ul style="list-style-type: none"> <li>Évaluation de mélanges de substances en ce qui concerne les effets sur les mêmes récepteurs et sur d'autres récepteurs.</li> </ul>
7 Dynamique de l'exposition	<ul style="list-style-type: none"> <li>Comparaison des effets entre de courtes expositions à concentration élevée et des expositions prolongées à faible concentration.</li> <li>Mise en évidence des effets d'une exposition chronique de longue durée à faible concentration, et développement de procédures d'évaluation standardisées.</li> </ul>
8 Analyses spécifiques des substances et paramètres globaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>Développement de méthodes permettant d'analyser simultanément le plus grand nombre possible de substances.</li> <li>Harmonisation de paramètres globaux avec d'autres méthodes pour l'évaluation globale de pollutions à très faible concentration.</li> </ul>
9 Systèmes de tests biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>Développement de tests biologiques pour la mise en évidence de différents mécanismes dans les échantillons environnementaux.</li> <li>Amélioration des procédures pour l'identification, dans les échantillons, des substances responsables d'un effet spécifique (Toxicity Identification Evaluation – TIE).</li> </ul>

## **Bilan du phosphore et de l'azote**

**Bilan du phosphore et de l'azote.** Les ressources en phosphore sont limitées à l'échelle mondiale. Selon les scénarios de consommation, les réserves exploitables seront épuisées d'ici 100 à 500 ans. En raison de la qualité toujours moins bonne des réserves exploitées, on s'attend, de plus, à ce que les coûts d'exploitation du phosphore augmentent. Actuellement, l'incinération des boues d'épuration et des farines animales représente une perte de phosphore et doit par conséquent être considérée comme une lacune dans l'exploitation durable des ressources. Avec l'interdiction de l'épandage des boues d'épuration, ces dernières ne fournissent plus de phosphore et d'azote à l'agriculture. Sur ce plan, le bilan du phosphore et de l'azote n'est pas encore équilibré dans l'agriculture suisse. D'un autre côté, les fumures excessives pratiquées dans l'agriculture entraînent des accumulations dans le sol (phosphore), des émanations dans l'air, une surfertilisation de nos écosystèmes (ammoniaque) et un enrichissement indésirable des eaux souterraines (nitrates). On peut se demander si les engrais minéraux ne pourraient pas être remplacés par des engrais obtenus par recyclage de déchets phosphatés. Le bilan du phosphore pour la Suisse montre des flux de phosphore de 6000 t/an dans les eaux usées et de 3000 t/an dans les farines animales. Si l'on compare ces flux aux 4800 tonnes de phosphore épandu sous forme d'engrais minéraux en 2000, il apparaît clairement que le recyclage de nos déchets phosphatés permettrait de couvrir une part importante de nos besoins en engrais. Le phosphore évacué avec l'urine humaine représente environ 2100 à 3000 t/an.

**Recyclage du phosphore.** Des évaluations des procédés de recyclage possibles du phosphore montrent que le traitement des boues d'épuration ou des cendres d'UIOM permettrait de recycler au maximum 90 % du phosphore des eaux usées. Dans ce cadre, la séparation du phosphore des polluants (p. ex. métaux lourds) impliquerait une consommation importante de produits chimiques et d'énergie. Certains procédés sont actuellement testés à grande échelle, mais il n'existe pas encore de données précises sur la consommation de ressources ainsi que sur les coûts. Le recyclage du phosphore à partir des eaux usées, que ce soit sous forme concentrée dans l'urine ou sous forme diluée dans les eaux de STEP, présente l'avantage, par rapport à l'extraction du phosphore de matières solides (boues d'épuration ou cendres), de fournir du phosphate sous forme dissoute. Les procédés déjà testés en laboratoire par précipitation de struvite ou nanofiltration permettent d'extraire efficacement le phosphore de l'urine. Des recherches sont en cours pour l'obtention d'un produit de recyclage du phosphore sans danger au niveau des polluants organiques et ce problème n'est pas encore résolu. Aucune estimation des coûts n'a encore été publiée pour le recyclage du phosphore à partir de l'urine.

**Recyclage de l'azote.** Contrairement au phosphore, les ressources d'azote ne sont pas limitées, puisque ce dernier est disponible en quantité pratiquement illimitée dans l'atmosphère. Les procédés étudiés jusqu'ici pour l'élimination et le recyclage de l'azote à partir de l'urine utilisent environ 40 % d'énergie de plus que l'élimination classique par nitrification/dénitrification dans les STEP, avec extraction de  $\text{NH}_3$  par le procédé Haber-Bosch.

Bien que l'élimination des substances nutritives des eaux usées soit nécessaire pour lutter contre l'eutrophisation et la pollution des eaux, on doit se demander, dans le cadre du débat sur les nouveaux systèmes d'évacuation des eaux et dans une vision axée sur le développement durable, comment recycler efficacement ces substances nutritives avec ces procédés.

### **Évacuation des eaux des agglomérations et épuration des eaux usées**

**Capacité d'élimination des STEP communales existantes.** Plusieurs études expérimentales réalisées sur des substances isolées ont montré que les STEP communales existantes peuvent contribuer efficacement à l'élimination de micropolluants organiques tels que les produits pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens. Ainsi, les STEP conçues pour la nitrification, dans lesquelles les boues séjournent plus de 10 jours en conditions aérobies, éliminent plus de 90 % des principaux œstrogènes que sont le  $17\alpha$ -éthinyloestradiol, le  $17\beta$ -estradiol et l'estrone. Un autre critère déterminant, au niveau du processus, est constitué par le temps de séjour hydraulique. Du fait que la dégradation de très nombreuses substances peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre, toute dilution des eaux usées est défavorable à la dégradation. C'est pourquoi il faut éviter autant que possible toute dilution par l'eau de pluie ou d'autres eaux dans le réseau d'eaux usées. Toujours en raison de la cinétique de pseudo-premier ordre, de petits réacteurs disposés en série (on en «cascade») sont nettement plus efficaces qu'un seul bassin avec mélange intégral. Pour certaines substances difficilement dégradables en conditions aérobies, comme certains antibiotiques, des bioréacteurs à membrane, des réacteurs à lit solide et des filtres biologiques permettraient d'obtenir des temps de séjour plus élevés qu'avec les systèmes actuels à boue activée, et donc d'améliorer la dégradation. L'un des principaux problèmes pour le calcul prévisionnel de la dégradation est constitué par le grand nombre et la diversité de polluants potentiels pouvant interagir lors de la dégradation. À très faible concentration en particulier, certaines substances ne sont dégradées cométaboliquement qu'en présence d'un autre substrat et ne sont pas utilisées comme source de carbone pour la croissance des bactéries. Si de tels processus ont pu être démontrés pour certaines substances, les connaissances sont souvent lacunaires. Le développement de modèles fiables permettant de calculer la dégradabilité biologique et la sorption par des boues activées sur la base des propriétés des substances s'avère particulièrement important, en raison du coût des procédures expérimentales destinées à décrire ces processus.

Des essais pilotes l'ont montré, des traitements supplémentaires dans les STEP existantes, p. ex. une ozonation en fin de processus, permettraient d'améliorer considérablement la dégradation et de réduire l'effet toxicologique des eaux usées traitées. L'efficacité de l'ozonation n'est pas entravée par des concentrations de matières solides jusqu'à 20 mg/l et n'entraîne qu'une augmentation modeste des frais d'exploitation. En raison de la minéralisation pas toujours complète des substances organiques, il faudrait analyser de manière plus détaillée les effets biologiques des métabolites résultant de l'ozonation. Des essais d'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de substances hormonales et pharmaceutiques à des concentrations de l'ordre du ng/l dans l'eau pota-

ble ont montré, outre l'efficacité de cette méthode d'élimination, des charges relativement réduites, ce qui tend à remettre en question l'utilisation économique de filtres à charbon actif comme dernière étape de traitement par les STEP communales. Pour des concentrations plus élevées, telles qu'on les observe dans les stations de prétraitement décentralisées, l'utilisation de charbon actif devrait absolument être testée.

**Conséquences des fuites des réseaux d'eaux usées.** Selon diverses études, l'eau exfiltrée des réseaux d'eaux usées non étanches représente 1 à 11 % du débit total, par temps sec. L'apport de substances dans le sol suite à ces fuites est du même ordre de grandeur que le flux sortant des STEP, pour les substances facilement éliminables dans les STEP. En raison de l'importance de ces fuites, un programme de recherche européen étudie actuellement des méthodes de quantification.

Dans les réseaux modernes d'évacuation des eaux, les émissions d'eaux mixtes par les déversoirs d'orage sont inférieures d'au moins un ordre de grandeur aux flux sortant des STEP, à l'échelle annuelle. L'effet toxicologique des émissions d'eaux mixtes peut toutefois être non négligeable par rapport aux pics de pollution des eaux. Globalement, les émissions diffuses liées aux réseaux d'eaux usées sont très difficiles à estimer en raison de la variabilité temporelle des concentrations et des différences de comportement des substances. Des modèles stochastiques pour la modélisation du comportement des polluants dans les réseaux d'eaux usées peuvent apporter une contribution importante aux processus décisionnels relatifs à l'optimisation de ces réseaux. Un état des lieux des réseaux d'eaux usées devrait être dressé pour améliorer l'évaluation des pertes liées à ces réseaux.

**Nouveaux systèmes d'évacuation des eaux.** Les systèmes d'évacuation actuels avec réseaux mixtes et STEP centralisées présentent quelques points faibles. Une partie des eaux usées non traitées s'infiltrent dans le sol à travers les conduites non étanches. En raison de la dilution dans les réseaux d'eaux usées et du mélange de différentes eaux usées, les processus d'épuration ne sont pas optimaux pour l'élimination de certaines substances, ni pour le recyclage des ressources. Les nouveaux systèmes d'évacuation sont tous basés sur le principe, appliqué depuis longtemps déjà dans l'industrie, qui consiste à ne pas mélanger les différentes eaux mais à les traiter spécifiquement, afin d'obtenir un traitement plus efficace.

L'évacuation et le traitement séparés des matières fécales, p. ex. dans un système sous vide/biogaz, permettent de réduire la pollution des eaux par les déversoirs d'orage et de décharger les STEP centralisées. Cela permet également de récupérer de l'énergie du traitement anaérobie. Les toilettes sous vide sont déjà utilisées avec succès depuis de nombreuses années dans les trains, les avions et les hôpitaux. Deux projets pilotes ont montré la faisabilité des réseaux sous vide. Les investissements pour un tel système sous vide sont toutefois environ trois fois plus élevés que pour le système actuel. La faisabilité économique de tels systèmes devrait être examinée, notamment dans le cadre de l'aménagement de nouvelles zones constructibles ou de changements d'affectation.

La séparation de l'urine permettrait un recyclage de substances nutritives ainsi qu'une augmentation significative de l'efficacité globale de l'épuration des eaux usées à

l'échelle du système d'évacuation des eaux, par un traitement efficace des micropolluants pharmaceutiques et hormonaux. De plus, cela déchargerait les STEP centralisées et réduirait l'émission de polluants dans les eaux et le sol par les fuites des réseaux d'eaux usées. Les projets pilotes et études de laboratoire réalisés jusqu'ici montrent que la séparation d'une solution d'urine hautement concentrée est techniquement possible. L'un des problèmes majeurs est constitué par la précipitation de struvite et d'hydroxyapatite dans les installations sanitaires. Des mesures telles que l'utilisation d'eau de pluie comme eau de rinçage ou le contrôle du pH permettent de réduire fortement ou d'empêcher cette précipitation. Des essais de traitement d'urine concentrée par nanofiltration ont montré une bonne dégradation des produits pharmaceutiques, mais aussi une élimination presque complète du phosphore. L'électrodialyse permettrait d'améliorer le recyclage du phosphore sans résidus problématiques de micropolluants organiques. D'autres procédés de traitement de l'urine sont en cours d'étude, notamment la précipitation de struvite ou l'ozonation. Comme le charbon actif s'est montré efficace pour l'adsorption de diverses substances pharmaceutiques dans l'eau potable et que la teneur en COD de l'urine est faible, il conviendrait d'étudier un traitement combiné par microfiltration et charbon actif. Le transport séparé de la solution d'urine vers une station de traitement centralisée représente encore un problème. Il faudrait notamment quantifier plus précisément l'influence de facteurs tels que les pertes par exfiltration, le dégazage de  $\text{NH}_3$ , les précipitations et les pertes par les déversoirs d'orage. La mise en œuvre d'une séparation de l'urine dans le système actuel d'évacuation des eaux usées impliquerait d'importantes modifications des systèmes sanitaires et devrait par conséquent être réalisée progressivement dans le cadre des rénovations. Une adaptation progressive des systèmes de séparation, de transport et de traitement permettrait également une amélioration progressive de ces systèmes.

Les eaux grises (cuisine, douches, lavabos) représentent la plus grande part des eaux mixtes. Dans le cadre du recyclage des eaux grises, p. ex. pour l'irrigation, il faut tenir compte de problèmes potentiels comme l'émission d'odeurs liées aux dépôts dans les conduites, le risque de contamination microbienne et la dégradation incomplète des polluants dans les eaux. Certaines substances organiques dans les eaux grises peuvent représenter un risque potentiel, lequel pourrait être réduit en remplaçant les substances problématiques par d'autres moins toxiques et plus facilement biodégradables.

De nouveaux procédés décentralisés pour l'épuration des eaux usées font actuellement l'objet d'intenses recherches afin d'améliorer la compréhension des processus techniques et d'évaluer leurs conditions aux limites. Plusieurs projets pilotes étudiant la mise en œuvre à grande échelle de ces technologies sont actuellement en cours. Pour que ces technologies soient financièrement concurrentielles avec le système d'évacuation actuel, il faudrait toutefois non seulement des études complémentaires sur leur faisabilité, mais aussi une production et un développement industriels. Ce n'est que dans le cadre d'une concurrence potentielle avec le système mixte actuel – et son monopole de fait – que l'industrie pourrait être motivée à développer des systèmes d'évacuation des eaux novateurs, performants, souples et avantageux.

**Amorces de solution pour une stratégie destinée à réduire la pollution des eaux et à préserver les ressources**

Actuellement, les systèmes d'évacuation des eaux des agglomérations et d'épuration des eaux usées, de même que les technologies correspondantes, sont conçus en fonction de l'élimination du carbone organique et des substances nutritives, mais ne tiennent compte ni des émissions de micropolluants organiques, ni du recyclage des substances nutritives. Conformément au principe de précaution et au développement durable et compte tenu, notamment, des besoins de renouvellement actuels et futurs des systèmes d'évacuation des eaux, il y a lieu de développer, à long terme, des objectifs quantitatifs et mesurables pour la réduction des émissions et la dégradation des micropolluants organiques, ainsi que pour le recyclage des substances nutritives.

Idéalement, des objectifs quantitatifs sont définis lorsque l'importance de la pollution des eaux par les micropolluants organiques et la nécessité du recyclage des substances nutritives sont suffisamment connues. Comme le montre la présente étude, cela n'est toutefois pas le cas. La recherche aura encore besoin de temps pour élaborer des modèles standardisés, par exemple pour l'identification des micropollutions organiques et la définition des priorités, et elle ne pourra pas proposer de recettes exhaustives et définitives. Par ailleurs, la diversité des produits, les types d'application et les émissions évoluent sans cesse. Ces incertitudes doivent être prises en compte lors de la définition des objectifs dans le cadre de la protection des eaux, de manière à pouvoir anticiper de nouvelles connaissances et exigences. Parallèlement à ces objectifs de protection des eaux, il faudrait aussi définir les objectifs destinés à la préservation des ressources, du fait que de nouvelles mesures peuvent également avoir une influence sur les flux du phosphore et de l'azote et devraient donc être coordonnées.

Un assouplissement au niveau des systèmes d'évacuation des eaux des agglomérations et d'épuration des eaux usées est nécessaire pour pouvoir répondre à ces exigences. Les futurs systèmes techniques doivent être conçus de manière à pouvoir être adaptés à de nouvelles exigences. Les objectifs concrets de la protection des eaux et de la préservation des ressources doivent être adaptés en permanence à l'évolution des connaissances et de la technique. Une stratégie destinée à réduire la pollution des eaux et à préserver les ressources (fig. 2) devrait par conséquent, dans toute la mesure du possible, être mise en œuvre dans le cadre d'un processus itératif (fig. 3). Les effets d'un assouplissement, notamment au niveau des coûts, pourraient être multiples et devraient être évalués préalablement par une étude des possibilités d'action.

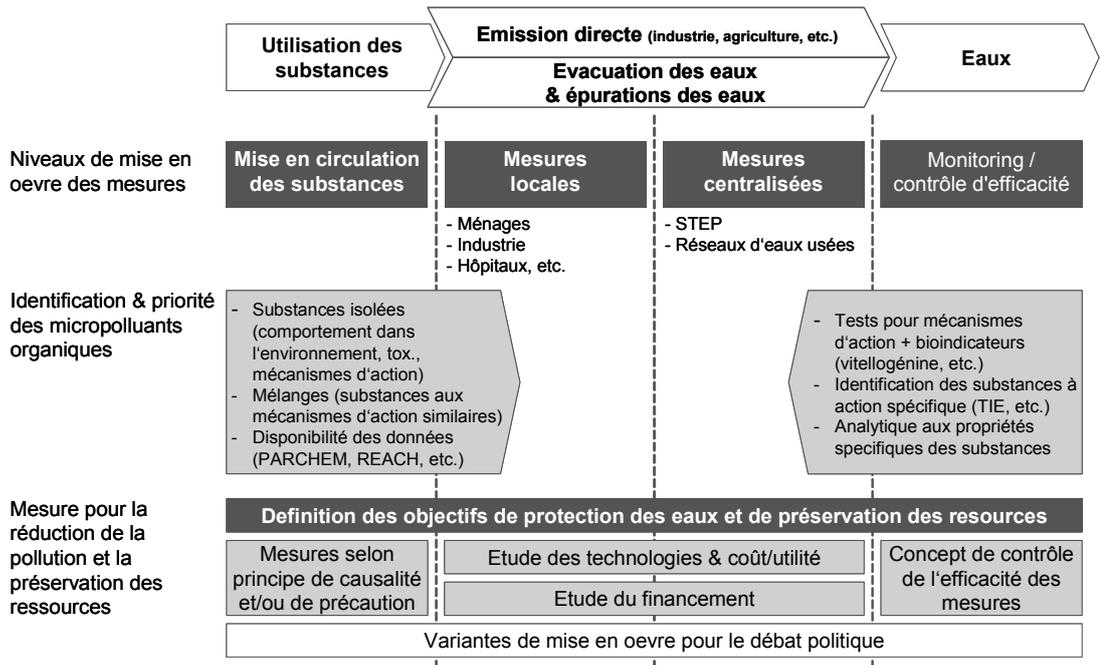


Fig. 5 Amorces de solution pour une stratégie à quatre niveaux de mise en œuvre, destinée à réduire la pollution des eaux et à préserver les ressources.

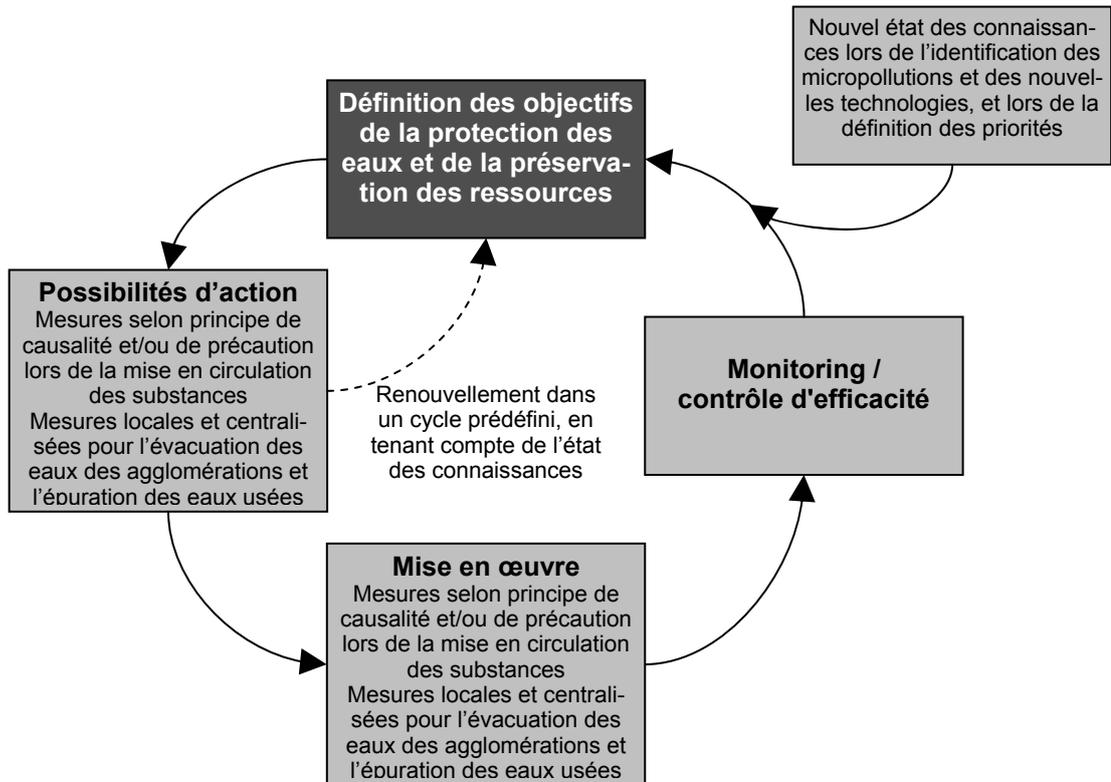


Fig. 6 Processus itératif pour la mise en œuvre de la stratégie destinée à réduire la pollution des eaux et à préserver les ressources, pour une adaptation la plus souple possible de l'évacuation des eaux des agglomérations et de l'épuration des eaux.

# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangslage

Das Schweizerische Gewässerschutzgesetz bezweckt den Schutz aller unter- und oberirdischen Gewässer vor nachteiligen Einwirkungen. Zu diesem Zweck müssen die im Anhang 1 der Gewässerschutzverordnung definierten ökologischen Ziele berücksichtigt und die Anforderungen an die Wasserqualität nach Anhang 2 eingehalten werden. Wasser wird als ökologisches Grundkapital und als Quelle für Trinkwasser geschützt. Es ist das Ziel der Trinkwasserversorgung, Trinkwasser in genügender Menge, sauber und kostengünstig bereitzustellen, sowie die Versorgung langfristig qualitativ und quantitativ sicher zu stellen. Die ursprüngliche Zielsetzung der Siedlungsentwässerung und Abwasserreinigung ist es, Abwasser möglichst schnell aus den Siedlungen abzuleiten und mit vertretbarem ökonomischen Aufwand gemäss der Gewässerschutzverordnung zu reinigen. In Folge dessen hat sich in der Schweiz ein gut ausgebautes Siedlungsentwässerungs- und Reinigungsnetz entwickelt, welches sich auf einem hohen technischen Stand befindet und einen hohen Anschlussgrad der Siedlungen aufweist. Gleichzeitig wurde in den vergangenen Jahrzehnten durch Eigeninitiativen der Industrie und gesetzliche Massnahmen der Eintrag von synthetischen organischen Stoffen in die Umwelt beträchtlich gesenkt.

Demgegenüber steht ein zunehmender Verbrauch von Produkten mit einer immer komplexeren Stoffstruktur in unzähligen Anwendungen in Industrie, Landwirtschaft und privaten Haushalten. Dies führt unweigerlich zu einem Austrag vieler Stoffe in die Umwelt und damit auch in die Hydrosphäre. Aufgrund von Messungen einzelner Stoffe wird vermutet, dass in Gewässern eine Vielzahl organischer Stoffe aus dem zivilisatorischen Gebrauch im Spurenbereich (organische Mikroverunreinigungen) gefunden werden kann. Das kürzlich abgeschlossene Projekt „Fischnetz“ vermutet, dass der Einfluss von organischen Mikroverunreinigungen auf die Fischpopulation in Oberflächengewässern vor allem zeitlich durch Abschwemmungen bei Regenereignissen und lokal in der Nähe der Ausflüsse der Abwasserreinigungsanlagen relevant ist. Neben Wissensunsicherheiten über die toxikologische Wirkung, fehlen auch weitgehend Kenntnisse über das Schicksal dieser Stoffe im Gesamtsystem der Siedlungswasserwirtschaft. *Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob wir in unseren Gewässern ein „neues“ Schadstoffproblem haben, und ob wir Stoffe und deren Wirkmechanismen beim Inverkehrbringen und im Gewässer erkennen. Für die Siedlungswasserwirtschaft lautet die Frage, ob die heutigen Qualitätsanforderungen genügen oder ob Anpassungen notwendig sind.*

Aufgrund der Eutrophierung der Oberflächengewässer mit Phosphor und der Nitratbelastung des Grundwassers wurden neue Qualitätsanforderungen in der Gewässerschutzverordnung verankert. Als Folge wurden die heutigen Reinigungsverfahren nicht nur für den Kohlenstoffabbau, sondern auch für die Phosphor- und Stickstoffelimination ausgebaut und somit vor allem für Oberflächengewässer eine starke Qualitätsverbesserung erreicht. Mit dem Ausbringverbot für Klärschlamm werden Phosphor und Stickstoff nicht mehr als Teil des Düngebedarfs der Landwirtschaft eingesetzt. Demgegenüber

steht eine sich auf globaler Ebene verknappende Ressource Phosphor. *Es stellen sich hier die Fragen nach dem Ressourcenproblem, ob Alternativen des Recyclings von Phosphor und Stickstoff existieren und wie sinnvoll deren Einsatz aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht ist.*

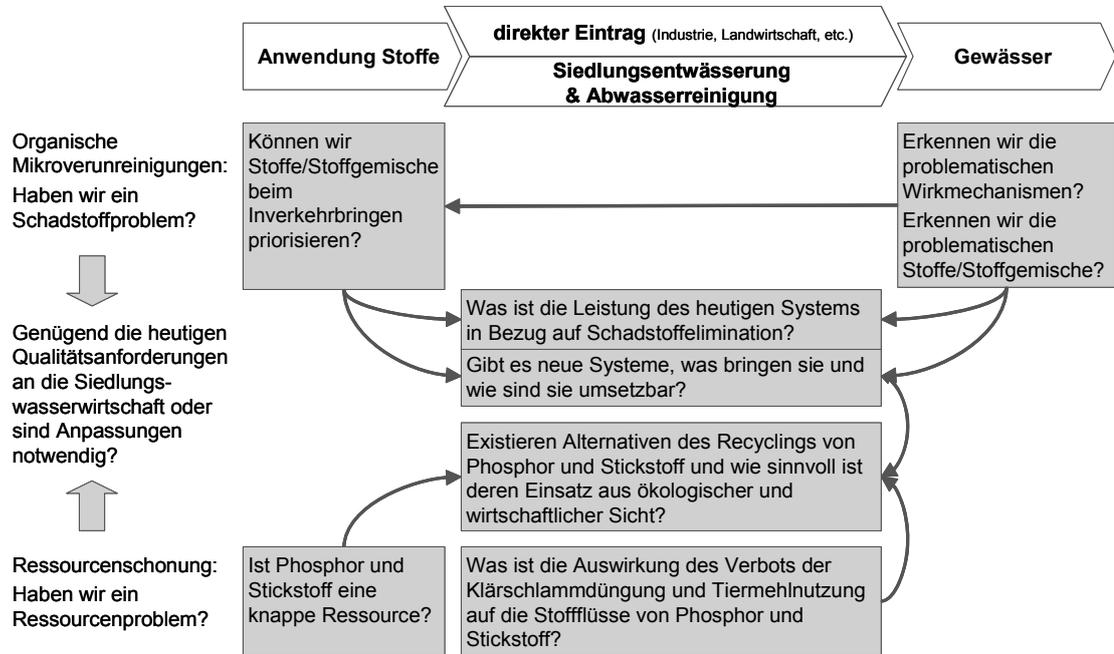


Abb 7: Fragenkomplex an die heutige Siedlungswasserwirtschaft vor dem Hintergrund der Problematik „organische Mikroverunreinigungen“ und der Ressourcenschonung von Phosphor und Stickstoff.

## 1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Studie basiert auf einer Literaturstudie, sowie Beiträgen eines Expertengremiums. Sie soll eine Übersicht über die Gesamproblematik der organischen Mikroverunreinigungen, über den Stoffhaushalt von Phosphor und Stickstoff und über die Möglichkeiten von alternativen Abwassersystemen geben. Sie dient als Standortbestimmung und soll die Grundlage für die Festlegung von spezifischeren Forschungsschwerpunkten, sowie für die Erarbeitung einer nachhaltigen Strategie „zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung“ bilden. Die Studie gliedert sich in vier Kapitel mit den folgenden Zielsetzungen:

**Übergreifende Aspekte:** Für die Erfassung der Flüsse synthetischer organischer Stoffe und von Nährstoffen, sowie für die Beurteilung des Systems der heutigen Siedlungswasserwirtschaft bildet eine Übersicht zur Nutzung, Verteilung und Behandlung der natürlichen Wasserressourcen, des Trinkwassers und des Abwassers die Grundlage. Zu Beginn soll daher der Wasserhaushalt Schweiz beschrieben werden, sowie ein Überblick über die heute in der Schweiz angewandten Technologien der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserentsorgung gegeben werden.

**Organische Mikroverunreinigungen:** Um die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen in der Schweiz einzugrenzen, soll der aktuelle Wissenstand, sowie Wissenslücken zu den folgenden Themen zusammengestellt werden:

- **Charakterisierung:** Wie werden organische Mikroverunreinigungen definiert und aufgrund bestehender Verfahren in Abhängigkeit ihres Auftretens, physikalisch-chemischer Prozesse, biologischer Prozesse und toxikologischen Eigenschaften charakterisiert?
- **Priorisierung und Quantifizierung:** Wie werden organische Mikroverunreinigungen aufgrund aktueller Gesetzgebungen, chemischer Einzelstoffanalytik, biologischer Testsysteme, Summenparametern, Stoffflussanalysen, Kosten-Nutzen Analysen, sowie der Verfügbarkeit von Stoffdaten priorisiert und quantifiziert?
- **Quellen und Emissionen:** Wie weit ist es möglich die Gesamtheit aller in der Schweiz verwendeten organischen Stoffe quantitativ zu erfassen und deren weitere Entwicklung zu beschreiben?
- **Belastungslage Schweiz:** Was ist der Wissensstand der Belastungslage bezüglich organischer Mikroverunreinigungen in der Schweiz?

**Stoffhaushalt Phosphor und Stickstoff:** Es soll eine Übersicht zum Stoffhaushalt von Phosphor und Stickstoff in der Schweiz gegeben werden, sowie die Auswirkungen des Verbots der Klärschlammdüngung und Tiermehlnutzung auf diese Stoffflüsse aufgezeigt werden. Zusätzlich sollen einzelne Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus dem Abwasser, Klärschlamm und Knochenmehl diskutiert werden.

**Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung:** In diesem Kapitel sollen der Stand der Technik, sowie neue Tendenzen bei der Elimination von organischen Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser diskutiert werden.



## 2 Übergreifende Aspekte

Dieses Kapitel zeigt das System des Wasserhaushaltes, auf dem die folgenden Kapitel der „organischen Mikroverunreinigungen“ und über „Ressourcenschonung von Phosphor und Stickstoff“ aufbauen. Zusätzlich wird ein Überblick über die heute in der Schweiz angewandten Technologien der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserentsorgung dargestellt.

### 2.1 Heutige Wassernutzung in der Schweiz

#### 2.1.1 Wasserhaushalt/ Wasserkreislauf

Diese Studie basiert auf dem in Abb 8 dargestellten System. Es fokussiert bewusst auf das Transportmedium Wasser. Interaktionen mit der Abfallwirtschaft wurden soweit berücksichtigt, wie sie direkt einen Einfluss auf die Gewässerqualität haben (z.B. Deponien, Entsorgung Klärschlamm). Die Annahmen zu den Wasserflüssen basieren auf einer Literaturrecherche. Einzelne Wasserflüsse wie z. B. Sickerwasser aus Deponien sind mengenmässig in der Wasserbilanz nicht relevant, können aber in Schadstoffbilanzen von Bedeutung sein.

#### 2.1.2 Verwendung von Wasser in der Schweiz

Wasser wird in der Schweiz für verschiedene Zwecke genutzt. In Tab 3 ist der durchschnittliche Verbrauch dargestellt.

Tab 3: Hauptverwendung von Trinkwasser in der Schweiz

	Einheit	Verbrauch	Literaturquelle
Bedarf für Produktion der Nahrung <sup>1</sup>	[L/(EW*d)] <sup>5)</sup>	5'000	(Florin, 2003)
Einzelner Haushalt <sup>2</sup>	[L/(EW*d)]	162	(SVGW, 2003)
Haushalt und Kleingewerbe <sup>3</sup>	[Mio m <sup>3</sup> /Jahr]	650	(SVGW, 2003)
Gewerbe und Industrie <sup>4</sup>	[Mio m <sup>3</sup> /Jahr]	170	(SVGW, 2003)
Öffentliche Zwecke	[Mio m <sup>3</sup> /Jahr]	75	(SVGW, 2003)

<sup>1)</sup> Wasserbedarf, um die Ernährung einer Person mit Lebensstandard in der Schweiz zu produzieren

<sup>2)</sup> Baden + Duschen = 20 %, Toilette = 31 %, Wasch- und Spültisch = 28 %, Geschirrspüler = 2 %, Waschmaschine = 19 %

<sup>3)</sup> Entspricht 61 % des Gesamttrinkwasserverbrauchs

<sup>4)</sup> Entspricht 17 % des Gesamttrinkwasserverbrauchs = Trinkwasserbezug aus öffentlichem Netz ohne Eigenförderung Industrie

<sup>5)</sup> [L/(EW\*d)] = Liter pro Einwohner und Tag

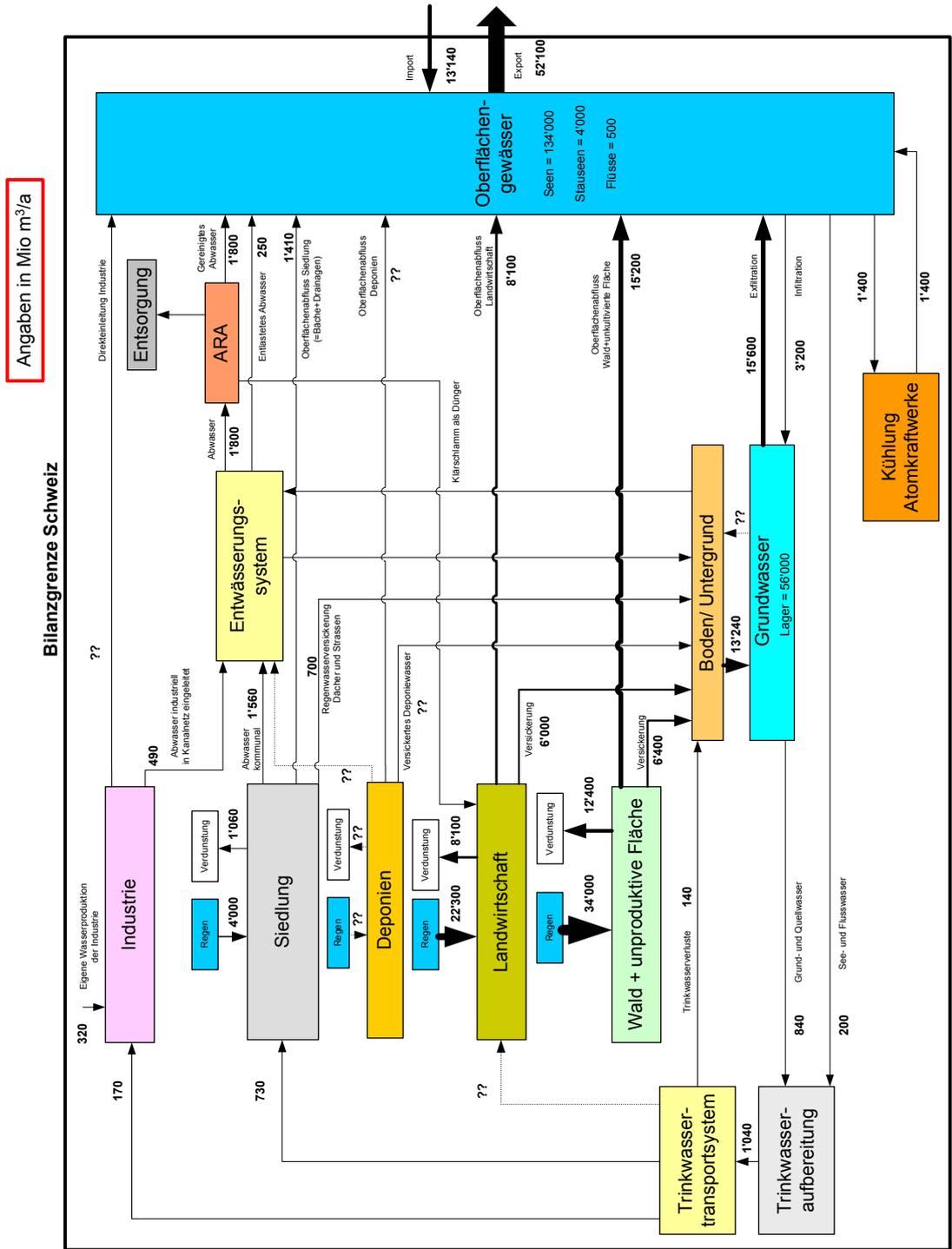


Abb 8: Wasserkreislauf Schweiz

## 2.2 Aktuelle Wasseraufbereitung in der Schweiz

### 2.2.1 Relevante Wasserinhaltsstoffe

Die Qualitätsziele der Trinkwasseraufbereitung werden in der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2002a)<sup>1</sup> festgelegt. Der Schutz der Grundwasserqualität ist von grosser Bedeutung, da 80% des Schweizer Trinkwassers aus Grundwasser stammen (SVGW, 2003) und 38% des geförderten Rohwassers ohne Aufbereitung direkt als Trinkwasser genutzt wird ((Boller, 1995a), Abb 9).

Hartmann und Michel (1992) zeigen die potentiellen Gefährdungen des Schweizer Grundwassers auf (z.B. Nitrat, Chlorkohlenwasserstoffe, Trichloressigsäure, Mineralölprodukte, Schwermetalle). Die Qualität des Grundwassers wird deshalb seit 1997 auch langfristig in einem nationalen Beobachtungsprogramm NAQUA überwacht (BUWAL/BWG, 2004; Greber et al., 2002). Neben der Erfassung von Hauptqualitätsgrössen wie z. B. Nitrat, Sulfat, Chlorid oder DOC werden auch Stoffe gemessen, welche als Tracer für anthropogene Verunreinigungen dienen, z.B. Bor, Zink, Pflanzenschutzmittel und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Arsen im Trinkwasser kann lokal auch in der Schweiz zu Problemen führen (Greber et al., 2002; Pfeifer and Zobrist, 2002).

Pflanzenschutzmittel sind aufgrund neuerer Untersuchungen in Grundwasserfassungen in landwirtschaftlich genutzten und in Siedlungsgebieten nachgewiesen worden. So zeigte das im Jahr 2002 vom BUWAL durchgeführte NAQUA - Überwachungsprogramm in mehr als 50% der untersuchten 415 Grundwassermessstellen in 21 Kantonen Spuren von Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukten, wobei Konzentrationen meist unter dem Anforderungswert von 0.1 µg/L gefunden wurden (BUWAL, 2003d; BUWAL/BWG, 2004).

### 2.2.2 Technologien zur Wasseraufbereitung

Das Trinkwasser in der Schweiz stammt aus Grund- und Seewasser. In Tab 4 ist die proportionale Verteilung auf die beiden Ressourcenarten dargestellt (SVGW, 2003).

Tab 4: Herkunft des abgegebenen Trinkwassers in der Schweiz

		Anteil [%]
Grundwasser	gepumpt	40
	aus Quellen	40
Seewasser		20

In Bezug auf die Aufbereitung lassen sich die beiden Ressourcenarten aufteilen nach Trinkwasserwerken ohne Aufbereitung, mit einfacher Desinfektion und mit mehrstufiger Aufbereitung (Abb 9, (BUWAL, 1994)). Es zeigt sich, dass mit den drei Aufbereitungs-

<sup>1</sup> [http://www.admin.ch/ch/d/sr/817\\_021\\_23/index.html](http://www.admin.ch/ch/d/sr/817_021_23/index.html)

klassen ungefähr je ein Drittel des gesamten Rohwassers behandelt wird. Vom Grundwasser kann ungefähr die Hälfte der gesamten in der Schweiz geförderten Wassermenge direkt ohne Aufbereitung ins Trinkwassernetz eingespiesen werden. Seewasserwerke müssen hingegen sämtliches Rohwasser mit mehrstufigen Aufbereitungsprozessen behandeln. Die Verfahrenstechnik unterschiedlicher Aufbereitungsmethoden ist detailliert bei Gujer (1999) und Boller (1995b) beschrieben. Je nach Anforderung an die Qualität und Standort wird das Wasser in unterschiedlichen Kombinationen von verfahrenstechnischen Prozessen aufbereitet. Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren kurz diskutiert.

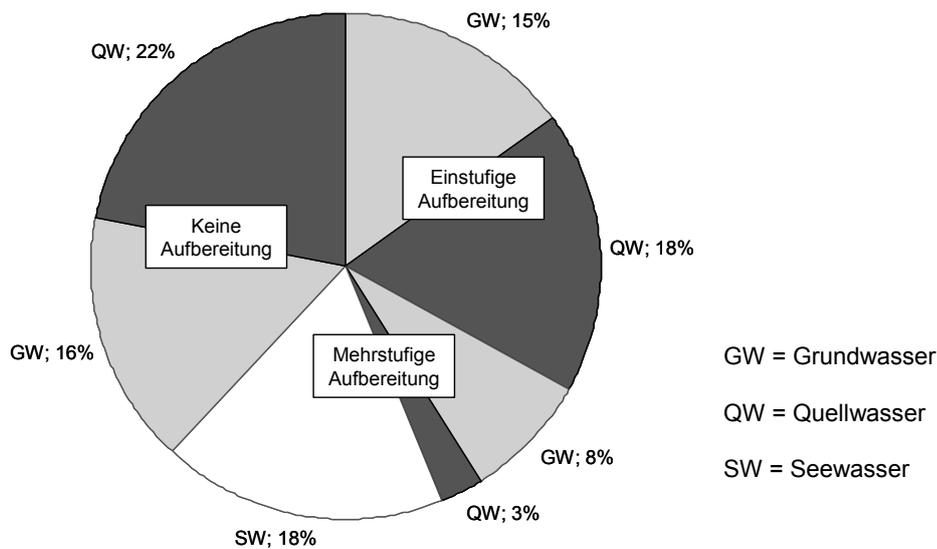


Abb 9: Aufbereitung von Trinkwasser für die öffentliche Versorgung

### Desinfektion

Bei der Desinfektion des Trinkwassers werden Krankheitserreger (z.B. Bakterien, Protozoen, Viren) abgetötet. Dies wird in den meisten Trinkwasseraufbereitungen der Schweiz durch die Behandlung mit Chlor, Ozon, Chlordioxid oder durch die Bestrahlung mit UV-Licht erreicht (Von Gunten, 2003c). Wenn im aufbereiteten Rohwasser organisches Material vorhanden ist, kann die Verwendung von Chlor als Oxidationsmittel problematisch sein, da karzinogen-verdächtige haloorganische Verbindungen oder z.T. Nitrosamine gebildet werden können (Golfinopoulos et al., 1998; Liang and Singer, 2003; Richardson et al., 2003). Neben den Trihalomethanen sind auch weitere potentiell karzinogene Desinfektionsnebenprodukte bekannt wie z.B. N-nitrosodimethylamine NDMA (Choi and Valentine, 2002; EPA, 1997; Mitch, 2003).

Eine Alternative zur Desinfektion mit Chlor stellt die Bestrahlung mit UV-Licht dar. Mit der für die Desinfektion eingesetzten Strahlungsenergie kommt es zu keiner Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (Lethola et al., 2003; Metcalf and Eddy, 2003). Bakterien und vor allem Protozoen können sehr effizient inaktiviert werden, wenn eine genügend hohe Strahlungsenergie eingesetzt wird (Metcalf and Eddy, 2003).

Ozon ( $O_3$ ) wird in der Schweiz seit 1950 als Desinfektions- und Oxidationsmittel eingesetzt. Die prozentuale Aufteilung nach behandeltem Rohwassertyp und der verschiedenen Kombinationen mit anderen Aufbereitungsstufen zeigt Abb 10.

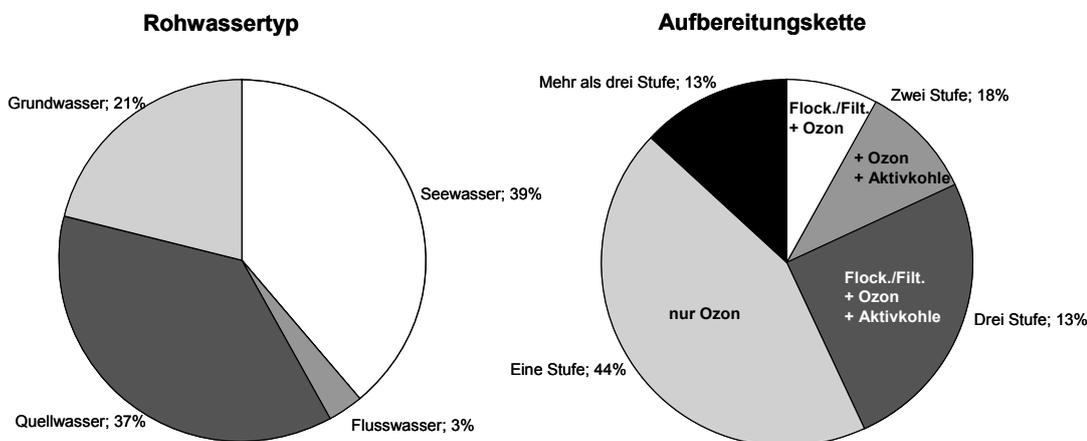


Abb 10: Ozoneinsatz in der Trinkwasser - Aufbereitung (Von Gunten and Salhi, 2000)

Von Gunten (2003c) zeigte in einer Literaturübersicht, dass Ozon zur Inaktivierung von einzelnen Viren und Protozoen sehr effizient ist. Zusätzlich werden mit dieser Trinkwasseraufbereitungsmethode auch Pharmawirkstoffe (Huber et al., 2003; Ternes et al., 2002; Zwiener and Frimmel, 2000) und andere synthetische organische Stoffe im Spurenbereich sehr effizient eliminiert (Von Gunten, 2003a). Mit Ozon lassen sich jedoch nicht alle organischen Stoffe effizient eliminieren. Typische Beispiele sind: das Pestizid Endrin, die Benzinzusatzstoffe MTBE und t-Butanol und die Desinfektionsnebenprodukte Chloroform, Bromoform und Trichlorazetat.

Auch bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon entstehen unerwünschte Nebenprodukte (inkl. biologische abbaubare Produkte), welche zu einer Verkeimung der Trinkwasserleitung führen können. Über die organische Nebenproduktbildung im aufbereiteten Wasser sind bis jetzt nur einzelne Arbeiten aber keine systematischen Studien publiziert worden (Von Gunten, 2003b). Bei Anwesenheit von Bromid können organische Bromverbindungen gebildet werden, welche aufgrund heutiger Messungen in Wasserwerken normalerweise weit unter den Trinkwassergrenzwerten liegen (Von Gunten, 2003a; Von Gunten, 2003b). Ein weiteres Nebenprodukt der Ozonierung ist die Bildung des potenziell karzinogenen Bromates ( $BrO_3^-$ ). Von Gunten (2003b) zeigt eine umfassende Literaturübersicht über die Prozesse und Randbedingungen für die Bromatbildung bei der Ozonierung und stellte in einer Analyse von Schweizer Trinkwasseraufbereitungen keine Probleme mit Bromat fest (Von Gunten and Salhi, 2000).

### Langsamsandfiltration

Eine Langsamsandfiltration besteht aus einem aktiven Biofilm über einer Filterschicht aus Quarzsand. Die typischen Filtergeschwindigkeiten betragen zwischen 0.06 – 0.3 m/h (Gujer, 1999). Dieser Prozess wird heute immer noch in grossen Seewasserwerken

bei mehrstufigen Aufbereitungsverfahren als letzte Stufe beim Verzicht auf einen Netzschutz durch Chlor eingesetzt (z. B. Wasserversorgung Zürich, (Zimmermann, 2000)). Die Wirkung dieses Einsatzes besteht im Rückhalt von Bakterien bei Durchbrüchen aus vorgeschalteten Verfahrensstufen.

In Langsamsandfiltern mit einer biologisch aktiven Schmutzdecke werden bei genügend guter Sauerstoffversorgung sowohl Ammonium zu Nitrat oxidiert (Nitrifikation) als auch einzelne organische Verbindungen mineralisiert. Durch die adsorptive Wirkung für Kolloide und Keime über die gesamte Filterschicht können die Fäkalkeime um 2 – 3 Zehnerpotenzen und die Gesamtkeimzahlen um 3 – 4 Zehnerpotenzen verringert werden (Gujer, 1999). Boller (1995a) zeigt die Elimination verschiedener Gruppen von Stoffen im Spurenbereich (z.B. Cd und PCB) in Langsamfiltern. Es ist zu beachten, dass es bei einer Vergiftung der biologisch aktiven Schicht zu einer unkontrollierten Mobilisierung und anschliessendem Auswaschen der adsorbierten Spurenstoffe kommen kann. Um eine Adsorption von Pflanzenschutzmitteln in Langsamfiltern zu ermöglichen, wurde auch der zusätzliche Einbau von Aktivkohleschichten vorgeschlagen (Donner et al., 2002).

### **Schnellfiltration**

Die Schnellfiltration wird zur Elimination von partikulären Wasserinhaltsstoffen eingesetzt. Die typischen Filtergeschwindigkeiten betragen zwischen 6 – 15 m/h (Gujer, 1999). Diese Art der Filtration wird teilweise mit einer Flockung/Fällung kombiniert, bei welcher Chemikalien eingesetzt werden. Bei der zusätzlichen Dosierung von Polyacrylamid als Flockungshilfsmittel ist zu beachten, dass maximale Restgehalte des als krebserregend eingestuften Acrylamid von 0.1% in den Flockungshilfsmitteln vorhanden sein können (European Commission, 2000a). Eine Risikoanalyse zeigt neben den verwendeten Tonnagen auch das Verhalten und Wirkung von Polyacrylamid in der Umwelt auf (European Commission, 2000a).

Die Analyse einer mit  $\text{FeCl}_3$  betriebenen Flockungs-/Filtrationsstufe bezüglich des Verhaltens von fünf verschiedenen Pharmawirkstoffen zeigte keine signifikante Elimination (Ternes et al., 2002).

### **Aktivkohleadsorption**

Die Aktivkohleadsorption wird zur Elimination von gelösten organischen Stoffen in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Vor allem Pflanzenschutzmittel wie z. B. Atrazin, Alachlor, Lindan und Linuron können mit dieser Behandlungsmethode effizient eliminiert werden (Badriyha et al., 2003; Hu et al., 1998; Sotelo et al., 2002). Auch endokrin wirksame Stoffe wie z. B. Bisphenol A, 17  $\beta$ -Estradiol und 17  $\alpha$ -Ethinylestradiol werden in einer Aktivkohleadsorptionsstufe einer Trinkwasseraufbereitung zu mehr als 90% adsorbiert (Yoon et al., 2003).

Die kompetitive Adsorption von natürlichem organischem Material (Huminstoffe) und synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich ist ein Problem, das bei der Aktivkohleadsorption beachtet werden muss (Matsui et al., 2003).

### **Entfernung von Eisen und Mangan**

Kommt anaerobes Rohwasser mit gelöstem zweiwertigem Eisen in Kontakt mit Sauerstoff, so fällt bei der Oxidation Eisenhydroxid aus. Da dieser Prozess im Trinkwasser unerwünscht ist, wird die Ausfällung und anschließende Filtration von Eisenhydroxid in Trinkwasserwerken in der Flockungs- / Filtrationsstufe bewusst forciert (Gujer, 1999).

Da die Oxidation von zweiwertigem Mangan mit  $O_2$  erst bei einem pH-Wert zwischen 9 und 10 abläuft, wird beim neutralen pH-Wert in der Trinkwasseraufbereitung ein stärkeres Oxidationsmittel (meist  $KMnO_4$ ) eingesetzt (Boller, 1995a). Bei der Beschreibung der Kinetik der Manganoxidation ist zu beachten, dass autokatalytische Prozesse infolge katalytisch wirkender Oberflächen ( $MnO_2$ ) im Filterbett wirksam sind. Zusätzlich können bei der Oxidation auch Nebenprodukte aus Reaktionen mit anderen Wasserinhaltsstoffen entstehen.

### **Entsäuerung/ Enthärtung**

Die Verfahrensstufen der Entsäuerung und Enthärtung dienen beide der Beeinflussung des Carbonatsystems um einerseits die bei der Auflösung von  $CaCO_3$  auftretenden Korrosionsprobleme und andererseits die Ausfällung von  $CaCO_3$  in Verteilnetzen zu verhindern (Boller, 1995a). Bei der Entsäuerung wird meist das überschüssige  $CO_2$  aus dem Wasser ausgestrippt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass auch andere unerwünschte Gase aus dem Wasser gestrippt werden (Gujer, 1999).

Bei der Enthärtung will man  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $HCO_3^-$  im Wasser vermindern. Dabei unterscheidet man als Verfahren die gezielte Ausfällung und Ionenauschverfahren zur Elimination von  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ . Das wirtschaftliche Problem bei Fällungsverfahren ist die sehr langsame Sedimentation von feinkristallinem  $CaCO_3$  und amorphem  $Mg(OH)_2$  (Boller, 1995a). Die Enthärtung mit Ionentauschern durch den Austausch von  $Ca^{2+}$ -Ionen mit z.B.  $Na^+$ -Ionen hat zur Folge, dass eine konzentrierte Salzlösung anfällt, welche entsorgt werden muss und zu einer Aufsalzung von Oberflächengewässern und Grundwasser führen kann.

### **Membranverfahren**

In der Schweiz wird heute Seewasser teilweise auch mit Membranfiltrationsanlagen aufbereitet (SVGW, 2003). Im Vergleich zur klassischen Seewasseraufbereitung mit Sandfilterbecken ist der Platzbedarf wesentlich geringer. Abgesehen von wenigen Ausnahmen (Anlage in Lausanne und einige Pilotanlagen) fehlen zur Zeit in der Schweiz Langzeiterfahrungen mit der Membrantechnologie (SVGW, 2003). Die Membrantechnologie umfasst verschiedene Prozesse, welche zusammen mit einzelnen Wasserinhaltsstoffen in Abb 11 schematisch dargestellt sind (Metcalf and Eddy, 2003).

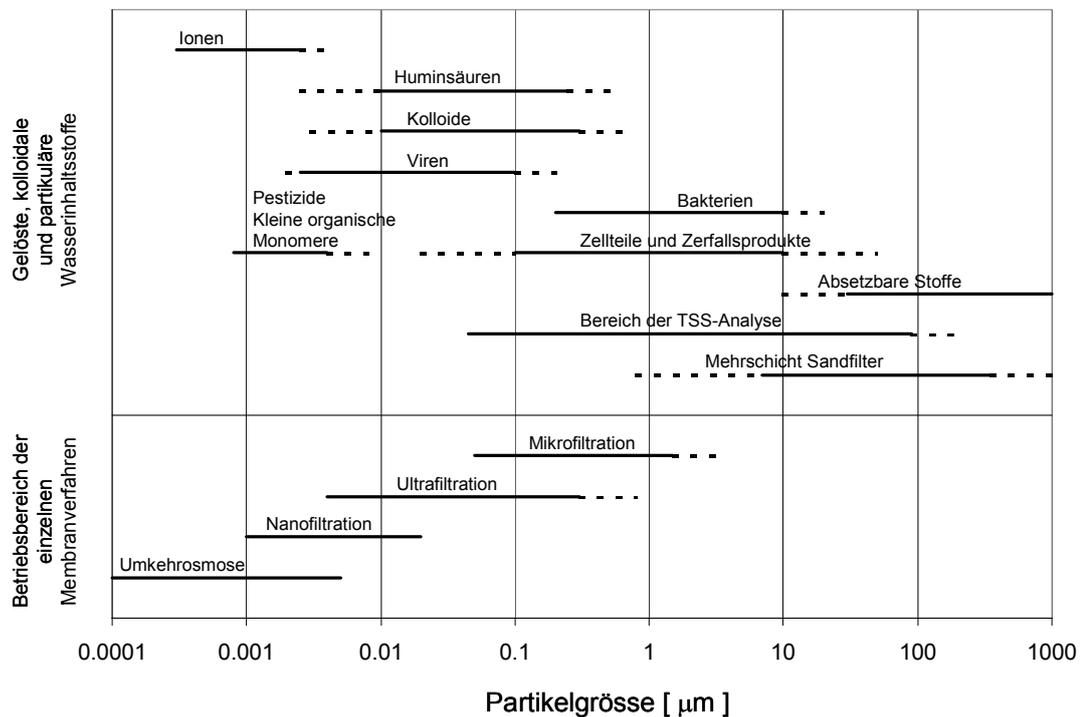


Abb 11: Vergleich der Prozesse der Membrantechnologie

Verschiedene Modelle zur Vorhersage der Elimination von synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich mit Membranen wurden in den letzten Jahren entwickelt (z. B. (Rosa and de Pinho, 1994; Shetty et al., 2002; Urama and Mariñas, 1997; Van der Bruggen et al., 1999; Williams et al., 1999)). Die Elimination des Hormons Estron durch Einsatz verschiedener Nanofiltrations- und Umkehrosmosemodule wurde von Schäfer et al. (2003) untersucht. Es zeigte sich, dass je nach Modul und Randbedingung (z.B. Salzgehalt, Konzentration natürlicher organischer Stoffe) Eliminationen zwischen 73 und 99 % resultieren.

Auch Pflanzenschutzmittel können in Kombination mit Aktivkohlefiltration durch Ultra- und Nanofiltration zurückgehalten werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass natürliche organische Wasserinhaltsstoffe, Kalzium und die Ionenstärke des Wassers den Eliminationsgrad entscheidend beeinflussen (Devitt et al., 1998; Kiso et al., 2000; Van der Bruggen et al., 1998).

Ein Problem der Aufbereitung von Trinkwasser stellt das so genannte „Fouling“, die Verstopfung der Poren in den Membranmodulen dar. Verschiedene Autoren beschreiben die Prozesse, welche für die Standzeit eines Membranmoduls entscheidend sind (z.B. (Meier-Haack et al., 2003; Taniguchi et al., 2003; Zhang et al., 2003)). Die hohen Investitionskosten und Energieverbräuche von Membrananlagen stellen teilweise ein Problem bei der Anwendung von Membranen zur Trinkwasseraufbereitung dar. Ein noch ungeklärtes Problem stellt die Entsorgung oder Weiterbehandlung des anfallenden Konzentrates dar (Van der Bruggen et al., 2003). In einer Übersichtsstudie zeigten Truesdall et al. (1995) für Membrananlagen in den Vereinigten Staaten, dass 48% der Anlagen das Konzentrat direkt in Oberflächengewässer leiten, 23% in Abwasserreinigungsanlagen

einleiten, 13% auf Deponien entsorgen, 10% ins Grundwasser einleiten und 6% über Verdunstungsanlagen aufkonzentrieren.

## **2.3 Aktuelle Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung in der Schweiz**

### **2.3.1 Gesetze und Verordnungen**

Nachfolgend werden die wichtigsten für den Schutz der Gewässer relevanten Gesetze und Verordnungen aufgeführt. Da eine Beeinträchtigung der Gewässer auch ausserhalb des Entwässerungssystems erfolgen kann, werden auch Gesetzesgrundlagen behandelt, welche diese Fälle mit einschliessen.

Basierend auf dem Gewässerschutzgesetz (Schweizerischer Bundesrat, 1991) legt die Gewässerschutzverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 1998a) die qualitativen Anforderungen für ober- und unterirdische Gewässer fest. Zusätzlich werden in dieser Verordnung die Anforderungen für die Einleitung von kommunalem und industriellem Abwasser in Gewässer festgelegt. Für Industrieabwasser werden in der Gewässerschutzverordnung auch spezielle Anforderungen für die Einleitung in die öffentliche Kanalisation festgelegt. Eine Übersicht zur Anwendung der heutigen Gewässerschutzverordnung in der chemischen Industrie zeigt eine Publikation des BUWAL (BUWAL, 2001).

Auch die erforderliche Eliminationsleistung und Höchstkonzentration für Gesamtphosphor werden in der Gewässerschutzverordnung in Bezug auf das von der Emission betroffene Gewässer festgelegt. Die Qualitätsanforderungen für Gesamtstickstoff werden von den einzelnen Kantonen mit Anlagen im Einzugsgebiet des Rheines aufgrund der Planung zur Verminderung der N-Fracht im Rhein von 2600 Tonnen festgelegt (Schweizerischer Bundesrat, 1998a).

Für Lager-, Umschlags- und Betriebsanlagen, sowie Kreisläufe, die den Gewässern Wärme entziehen oder an diese abgeben, gilt die Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten (Schweizerischer Bundesrat, 1998b). Die Beurteilung und der Umgang mit umweltrelevanten Stoffen werden auch im Chemikaliengesetz (Schweizerischer Bundesrat, 2005a) und dessen Verordnungen reglementiert. Zum Schutz der Bevölkerung vor schweren Schädigungen durch Störfälle gilt die Störfallverordnung auch im Zusammenhang mit Gewässerverschmutzungen (Schweizerischer Bundesrat, 2000b). Für die Ablagerung von Abfällen und den damit verbundenen Gewässerschutz gilt die technische Verordnung über Abfälle (Schweizerischer Bundesrat, 2000a).

### **2.3.2 Quellen von Verunreinigungen im Spurenbereich**

Die Quellen von Verunreinigungen im Spurenbereich in Gewässern können in vier verschiedene Hauptquellen unterteilt werden (Abb 12).

## Übergreifende Aspekte

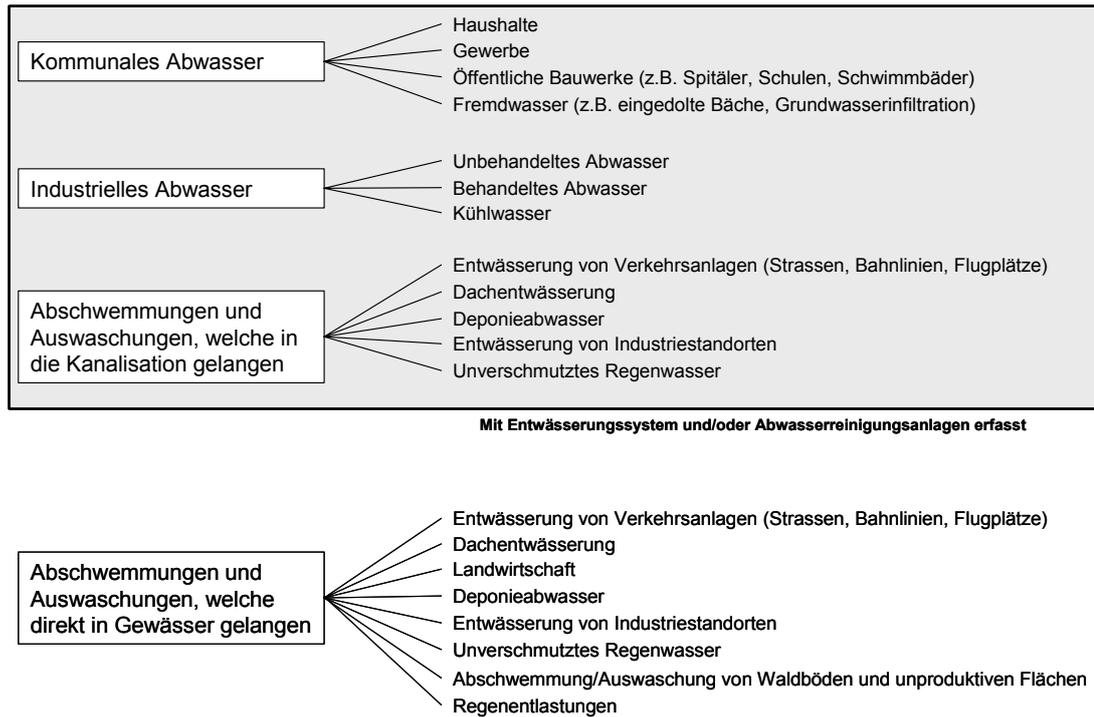


Abb 12 Quellen von Verunreinigungen im Spurenbereich im Abwasser

Die Zusammensetzung der unterschiedlichen Abwasserquellen wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Für kommunales Abwasser zeigen Koppe und Stozek (1999) die Einflüsse unterschiedlicher Einleiter auf. Die Zusammensetzung von Abschwemmungen bei Regenereignissen ist äusserst schwer quantifizierbar. Eine EU-Studie (European Commission, 2001e) zeigt verschiedene Quellen für organische Stoffe im Spurenbereich und Schwermetalle in Abschwemmungen bei Regenereignissen (z. B. Öl und Benzinzusätze, Deposition von Verbrennungsprodukten, Enteisungsmittel, Pflanzenschutzmittel, Lösungsmittel).

### 2.3.3 Heute eingesetzte Entwässerungssysteme

Die in der Schweiz angewandten Entwässerungsverfahren des Misch- und Trennsystems sind in Abb 13 schematisch dargestellt (Gujer, 1999). Aufgrund der Datenerhebung über den Vollzug des Gewässerschutzgesetzes (BUWAL, 2003c) werden 85% der entwässerten Siedlungsfläche der Schweiz mit dem Mischsystem und 15% mit dem Trennsystem entwässert.

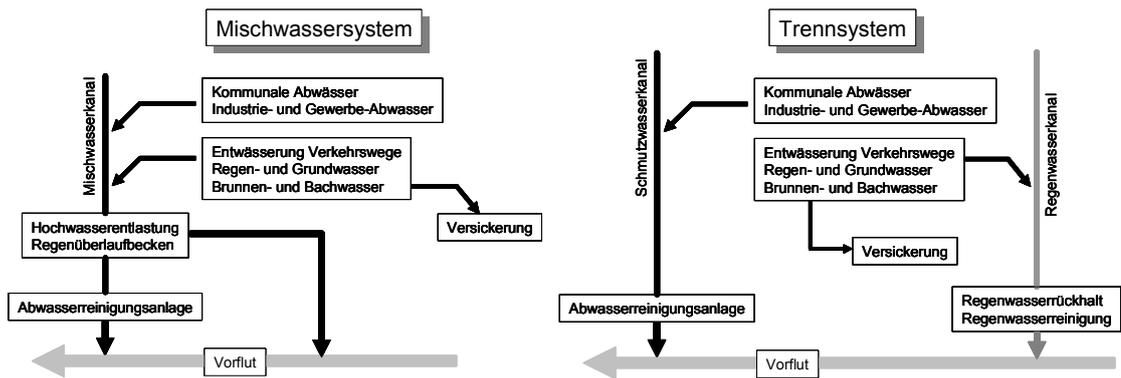


Abb 13 Misch- und Trennsystem

In beiden Systemen können bei Regenereignissen Abwasser- oder Regenwasserströme oder durch die Exfiltration aus Kanälen ohne Behandlung in der Abwasserreinigungsanlage direkt in die Gewässer gelangen (für eine ausführliche Diskussion vgl. Kapitel 5.3, Seite 183). Da bei Regenereignissen Auswascheffekte von Schadstofflagern vorkommen (z.B. Sedimente in der Kanalisation oder Trockendeposition auf Dächern und Strassen) wird diese Gewässerbelastung in verschiedenen Studien der EAWAG (Bucheli et al., 2002; Bucheli et al., 1998b; Chèvre, 2003; Gerecke et al., 2001) und in einer EU-Studie als äusserst relevante Quelle von Beeinträchtigungen der Gewässer eingestuft (European Commission, 2001e). Die Erfassung dieser Schadstoffflüsse ist aufgrund der zeitlichen Variabilität und der meist grossen und verzweigten Entwässerungssysteme sehr aufwändig und schwierig. Auch die Entwässerung von Industriearealen stellt eine potentielle Quelle einer diffusen Gewässerbelastung dar. Eine Vollzugshilfe des Kantons Bern zeigt Ansätze zur Analyse und Planung der Entwässerung von Industrie- und Gewerbearealen (GSA, 2003).

Bezüglich organischer Schadstoffe zeigten mehrere Autoren, dass die hauptsächlich aus der Deposition von Partikeln aus Verbrennungsprozessen und dem Pneuabrieb stammenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PAK in unbehandeltem Abwasser von Hochwasserentlastungen aus Mischsystemen in erhöhten Konzentrationen vorkommen (z. B. (Gonzalez et al., 2000; Ngabe et al., 2000)). Da die zu den PAK gehörenden Verbindungen meist sehr hydrophob sind, an partikuläres Material adsorbieren und sehr langsam biologisch abbaubar sind, akkumulieren sie in Entwässerungssystemen. Dies hat zur Folge, dass die Emissionen von PAK in die Gewässer neben der Deposition aus der Atmosphäre (Fernandez et al., 2003) vom Management der partikulären Abwasserinhaltsstoffe abhängig sind. Zur Beurteilung des Umweltverhaltens verschiedener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in aquatischen Systemen müssen die Grössenverteilung der Partikel und deren chemische Eigenschaften berücksichtigt werden (z. B. (Krein and Schorer, 2000; Lee et al., 2003a; Leslie et al., 2003)).

Pflanzenschutzmittel werden neben der Abschwemmung von landwirtschaftlich genutzten Flächen auch in urbanen Einzugsgebieten u.a. mit dem Regenwasser in die Gewässer geleitet. Verschiedene Autoren (Bucheli et al., 1998b; Gerecke et al., 2001; Gerecke et al., 2002; Zobrist et al., 2000) untersuchten die Konzentrationen verschiedener Pflan-

zenschutzmittel im Regen- und Dachwasser. Sie zeigten, dass es aufgrund der Deposition von Pflanzenschutzmitteln aus der Atmosphäre auf Dächern bei Regenereignissen zu erhöhten diffusen Schadstoffeinträgen in Grundwasserinfiltrationsanlagen kommen kann. Bekannt ist auch die Auswaschung von auf Flachdächern eingesetzten Pflanzenschutzmitteln zur Verhinderung von Pflanzenbewuchs (Gerecke et al., 2001). Der Eintrag verschiedener Pflanzenschutzmittel in Gewässer mit ländlichen und urbanen Einzugsgebieten wurde durch Qian und Anderson (1999) analysiert. Sie zeigten, dass die Variation der Pestizidkonzentration in ländlichen Einzugsgebieten aufgrund der Abschwemmung aus der Landwirtschaft erwartungsgemäss grösser ist als in urbanen Einzugsgebieten (Gerecke et al., 2002). Interessanterweise waren jedoch die mittleren Pflanzenschutzmittelkonzentrationen in den untersuchten Fliessgewässern in urbanen Einzugsgebieten in der gleichen Grössenordnung wie in landwirtschaftlich beeinträchtigten Gewässern. Die diffuse Gewässerbelastung mit Pflanzenschutzmitteln aus urbanen Einzugsgebieten wird auch von der EU als zentrales Problem genannt (European Commission, 2001e).

Der Eintrag von Pharmawirkstoffen in die Gewässer über den Pfad des häuslichen Abwassers (z. B. (Halling-Sorensen et al., 1998; Kolpin et al., 2002; Ternes, 1998)) und aus dem Einsatz in der Veterinärmedizin (z. B. (Boxall et al., 2003; Haller et al., 2002)) werden momentan intensiv erforscht. Die grosse Variabilität der Quellen und Ausbreitungspfade hat zur Folge, dass die Art des Entwässerungssystems auch bei der Beurteilung der Gewässerbelastung durch Pharmaka eine entscheidende Rolle spielt. (Tixier et al., 2003) verfolgten das Schicksal verschiedener Pharmaka in Kläranlagenabläufen, Fliessgewässern und im Greifensee. Es zeigte sich, dass Carbamazepin und Clofibrinsäure in natürlichen Systemen praktisch nicht eliminiert werden.

Ein Problem der Entwässerungssysteme ist die diffuse Versickerung von ungereinigtem Abwasser ins Grundwasser. Eine deutsche Studie zeigte, dass 17% der öffentlichen Kanalisation in Deutschland Lecke aufweist und reparaturbedürftig ist (Berger et al., 2002). In einer Studie aus Grossbritannien wurde abgeschätzt, dass 5% des Abwassers diffus aus Abwasserkanälen von London versickern (Bishop et al., 1998). Auch das Eindringen von Grundwasser in Abwasserleitungen ist problematisch, weil dadurch das Abwasser verdünnt wird und die Fremdwassermenge zunimmt, was die ARA unnötig belastet.

Bisher wurden keine Studien publiziert, welche das unterschiedliche Schicksal von synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich in Trenn- und Mischkanalisationen untersuchten. Eine Studie zur Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Entwässerungssysteme auf den Eintrag von Kupfer in Fliessgewässer zeigte, dass das Trennsystem aufgrund der relativ grossen Kupferfrachten im abgeschwemmten Regenwasser zu einem wesentlich grösseren Gewässereintrag führt als ein Mischsystem oder ein System mit Regenwasserversickerung (Boller, 1997).

#### **2.3.4 Kommunale Abwasserreinigungsanlagen**

In der Schweiz waren im Jahr 2000 aufgrund der Datenerhebung über den Vollzug des Gewässerschutzgesetzes 95.4% der Einwohner an eine Abwasserreinigungsanlage

angeschlossen (BUWAL, 2003c). Die Behandlung des kommunalen Abwassers erfolgt in 967 zentralen Abwasserreinigungsanlagen, wobei in ungefähr einem Drittel der Anlagen etwa 90% des Abwassers behandelt werden (Abb 14, (BUWAL, 2003c)).

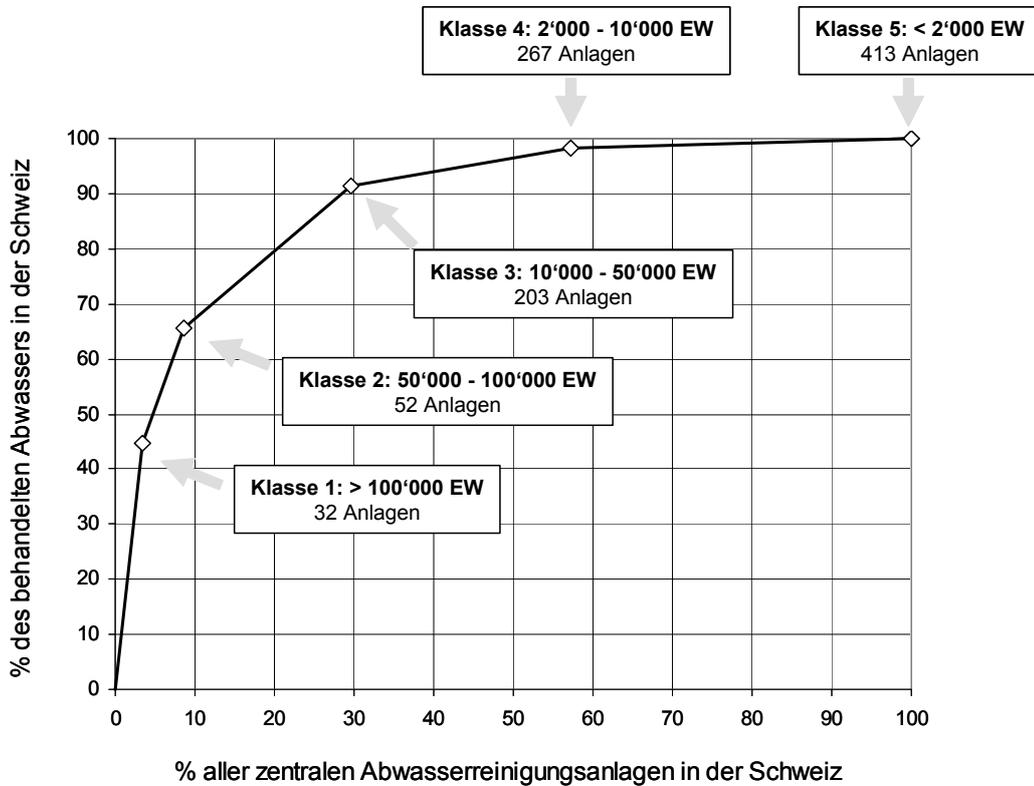


Abb 14: Kommunale Abwasserreinigungsanlagen in der Schweiz

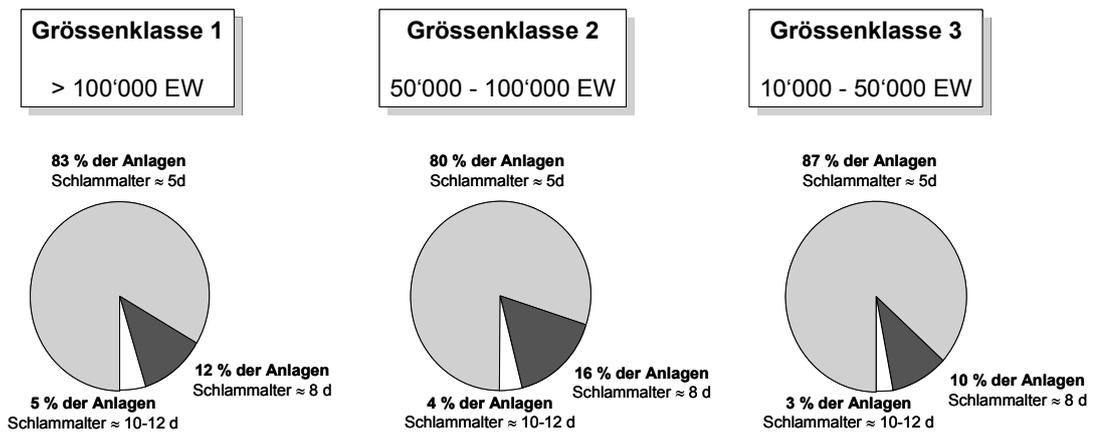


Abb 15: Ausbaugrad mittlerer und grosser ARA (Stand 1996)

In einer Studie über Massnahmen zur Reduktion der Stickstofffrachten im Einzugsgebiet des Rheins wurden die Anlagen mit mehr als 10'000 angeschlossenen Einwohnerwerten bezüglich Ausbaugrad analysiert (Abb 15, (BUWAL, 1996a)).

Die Analyse im Jahr 1996 zeigte, dass 80 - 90 % der Anlagen mit einem Schlammalter betrieben werden, welches keine ganzjährige Nitrifikation zulässt. Die restlichen 10 - 20

% der Anlagen werden mit Schlammaltern betrieben, welche eine ganzjährige Nitrifikation zulassen. Aufgrund der Analyse potentieller Massnahmen zur Reduktion der Stickstofffrachten im Rhein wurden nach 1996 mehrere grössere Anlagen für eine weitergehende Stickstoffelimination ausgebaut resp. angepasst (BUWAL, 2003c). Der Ausbaugrad der Schweizer Abwasserreinigungsanlagen hat sich somit in der Periode zwischen 1996 - 2003 bedeutend verbessert. Eine aktuelle Erfassung des heutigen Ausbaugrades der Schweizer Abwasserreinigung ist in der Literatur nicht verfügbar und sollte als Grundlage zur Beurteilung des Verhaltens von synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich bei der Abwasserreinigung erhoben werden.

Die biologische Phosphorelimination ist in der Schweiz im Gegensatz zu anderen europäischen Staaten (z.B. Niederlande, Dänemark) bisher nur auf einzelnen Anlagen realisiert worden. Grosstechnische Membrananlagen in der kommunalen Abwasserreinigung sind erst vereinzelt realisiert oder geplant worden.

Da die Schlamm Entsorgung einen wesentlichen Kostenfaktor der Abwasserreinigung darstellt und weil die Nutzung des Klärschlammes in der Landwirtschaft verboten wurde, bleiben als Entsorgungswege praktisch nur noch die verschiedenen Arten der Verbrennung, z.B. Mitverbrennung in Zementwerken, KVAs oder speziellen Schlammverbrennungsöfen (Beurer and Geering, 2002; Burger and Müller, 2002; BUWAL, 1999a). In Bezug auf den Verbleib von Schadstoffen ergibt sich aus der veränderten Klärschlamm Entsorgung eine neue Situation: Beim optimal eingestellten Verbrennungsprozess werden die an den Schlamm adsorbierten organischen Stoffe thermisch zerstört und stellen somit keine Umweltbelastung mehr dar.

### **2.3.5 Industrielle Abwasserreinigungsanlagen**

Die Behandlung von industriellem Abwasser in der Schweiz kann in die folgenden Kategorien eingeteilt werden:

- Reinigung in Industrieabwasserreinigungsanlagen und anschliessende Direkteinleitung in Gewässer
- Unbehandelte Einleitung in kommunale Abwasserreinigungsanlagen
- Industrielle Vorbehandlung und Einleitung in kommunale Abwasserreinigungsanlage
- Industrielle Vorbehandlung und Direkteinleitung in Gewässer (z.B. Kühlwasser)
- Recycling von Abwasserinhaltsstoffen als Wertstoff (z. B. Phasentrennungen)
- Spezialbehandlungen (z. B. Membranfiltration, Aktivkohle, Nassoxidation, Ozonierung)
- Eindampfen respektive Verbrennung von Abwasser

Industrieabwasserreinigungsanlagen sind in der Schweiz bei grösseren Industrien vorhanden (z. B. Basel, Schweizerhalle, Monthey, Vernier, Visp). In einigen werden die hoch konzentrierten Abwässer in grossen Speichern gestapelt, um die Kläranlagen gleichmässig zu belasten. Meistens werden die Industrieabwässer zusammen mit kommunalen Abwässern gereinigt. Weit verbreitet sind in der Schweiz eine Vielzahl industrieller Vorbehandlungsanlagen. Dabei kommen die unterschiedlichsten verfahrenstechnischen

nischen Prozesse zum Einsatz, die jeweils auf die spezifischen Anforderungen zugeschnitten sind. Hauptsächlich werden folgende Behandlungsprozesse angewandt:

- Neutralisation
- Fettabcheidung
- Abtrennung von Schwermetallen und partikulären Abwasserinhaltsstoffen
- Anaerobe Vorbehandlungsanlagen in der Chemie- und Lebensmittelindustrie
- Aerobe biologische Behandlung

### 2.3.6 Leistung der heutigen Abwasserreinigungsanlagen

Die Qualität der Schweizer Fließgewässer hat sich gemäss dem NADUF-Überwachungsprogramm zwischen 1977 und 1998 laufend verbessert (BUWAL, 2000a). Die Phosphorbelastung hat aufgrund zusätzlicher Verfahren in der Abwasserreinigung, des Phosphatverbots für Textilwaschmittel und Massnahmen in der Landwirtschaft abgenommen. Die Nitratbelastung hat sich gemäss NADUF - Analysen seit 1993 stabilisiert.

Die Schwermetallgehalte zeigen rückläufige Tendenzen (mit Ausnahmen – z.B. Kupfer), was auf den erhöhten Rückhalt von Schwermetallen in Kläranlagen wie auch auf die Sanierung vieler metallverarbeitender Betriebe zurückzuführen ist. Seit der Einführung des Katalysators Ende der 80er Jahre ist auch die Bleibelastung in Schweizer Fließgewässern rückläufig. Eine EU-Studie (European Commission, 2001e) zeigt systematisch auf, wie sich verschiedene Massnahmen an der Quelle auf den Eintrag verschiedener Schwermetalle in die Gewässer auswirken.

Die Eliminationsleistungen der Schweizer Kläranlagen bezüglich CSB, BSB<sub>5</sub> und Phosphor können als sehr gut eingestuft werden. So zeigt zum Beispiel eine Studie im Kanton Bern, dass 95% der BSB<sub>5</sub>-Zulaufnachfracht, 89% der CSB-Zulaufnachfracht und 87% der Phosphorzulaufnachfracht in den Berner Abwasserreinigungsanlagen eliminiert werden (GSA, 1997). Ungefähr 35% der Stickstoffnachfracht werden im Kanton Bern nitrifiziert und 28% des Stickstoffes wird eliminiert. Es ist jedoch zu beachten, dass in der Schweiz zur Erhöhung der Stickstoffelimination Anstrengungen unternommen werden, um ab 2005 eine Reduktion der in den Rhein eingeleiteten Stickstoffnachfracht von 2'600 tN/Jahr zu erreichen (BUWAL, 2003c). Dies entspricht ca. 10% der gesamten N-Emissionen aus der Abwasserreinigung von 28'700 tN/Jahr im Jahr 1996 (BUWAL, 1996a).

Das Schicksal endokrin wirksamer organischer Spurenstoffe in der Umwelt wird im Moment intensiv untersucht. Dazu wurde vom Nationalfonds das Forschungsprogramm NFP50 lanciert. In einzelnen Teilprojekten wird auch die Eliminationsleistung von Abwasserreinigungsanlagen beurteilt. In einem Teilprojekt des Forschungsprogrammes Fischnetz<sup>1</sup> wurden in der Schweiz zum ersten Mal das Auftreten und die Wirkung endo-

---

<sup>1</sup> <sup>1</sup>Ziel des Forschungsprogrammes „Fischnetz“ ist die Analyse der Gründe für den Rückgang der Fischereierträge

kriner Substanzen in Schweizer Fließgewässern weiträumig analysiert (Burkhardt-Holm et al., 2002). Die definitiven Ergebnisse dieser Studie wurden Anfangs 2004 veröffentlicht (Fischnetz, 2004).

Die momentan verfügbaren Messdaten zu endokrin wirksamen Stoffen in Kläranlagenabläufen, Fließ- und Oberflächengewässern in der Schweiz wurden in einer Studie zusammengefasst (BUWAL, 1999b). Langjährige Messreihen bekannter organischer Schadstoffe liegen bei der Rheinüberwachungsstation in Basel vor. Die Situation in Bezug auf organische Schadstoffe im Klärschlamm fasst die Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung der FAL aus dem Jahr 2001 zusammen.

Zur Eliminationsleistung von schweizerischen Abwasserreinigungsanlagen in Bezug auf synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich liegen einzelne Untersuchungen vor. So wurde z. B. gezeigt, dass die Antibiotika Ciprofloxacin und Norfloxacin in fünf verschiedenen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen zu etwa 79 -87% durch Adsorption an Feststoffe eliminiert werden (Golet et al., 2002). In einer weiteren Studie zeigten z. B. (Singer et al., 2002) mit Messungen in sieben verschiedenen Schweizer Abwasserreinigungsanlagen, dass das Biozid Triclosan zu 94% eliminiert wird.

In Kapitel 5 werden Möglichkeiten zur Elimination von synthetischen organischen Schadstoffen im Spurenbereich (z.B. biologischer und chemischer Abbau, Adsorption) in verschiedenen Abwasserreinigungssystemen aufgezeigt.

## **2.4 Schlussfolgerung**

### **Wasseraufbereitung**

- Ein Drittel des Schweizer Trinkwassers wird ohne Aufbereitung ins Trinkwassernetz eingespiesen.
- Die heute in der Schweiz eingesetzten Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung sind bei einer geeigneten Kombination in der Lage viele synthetische organische Stoffe im Spurenbereich weitgehend aus dem Trinkwasser zu eliminieren. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass Stoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze weiterhin vorliegen könnten. Inwieweit diese eliminiert werden, kann deshalb nicht festgestellt werden.
- Bei einzelnen Aufbereitungsverfahren können unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Eine Verbesserung der Rohwasserqualität bzw. eine Optimierung der Verfahren bezüglich gewünschter und unerwünschter Effekte ist in diesen Fällen unerlässlich.
- Der Ressourcenaufwand (z. B. Chemikalien, Energie, Geld) und mögliche Folgeprobleme (z. B. Entsorgung von Konzentraten aus Membranfiltrationsanlagen) müssen neben der erreichten Reinigungsleistung in Optimierungsstudien gegeneinander abgewogen werden.

## Abwasserentsorgung

- Synthetische organische Stoffe im Spurenbereich im Abwasser stammen aus drei Hauptquellen: den Haushalten, der Industrie und von der Abschwemmung von Oberflächen bei Niederschlagsereignissen.
- Über das Verhalten synthetischer organischer Stoffe im Spurenbereich in verschiedenen Entwässerungssystemen ist erst wenig bekannt.
- In der Schweiz werden in ungefähr einem Drittel der zentralen Abwasserreinigungsanlagen 90% des gesamten Abwassers gereinigt. Der Ausbaugrad der Abwasserreinigung kann für den Zustand im Jahr 1996 quantifiziert werden. In den letzten zehn Jahren hat sich die Situation aufgrund der Massnahmen zur Reduktion der Stickstofffrachten im Rhein verbessert.
- Die Reinigungsleistung von Abwasserreinigungsanlagen ist für CSB, BSB<sub>5</sub> und totem Phosphor sehr hoch. Eine Studie im Kanton Bern zeigte, dass 95% der BSB<sub>5</sub>-Zulauf, 89% der CSB-Zulauf, 87% der Phosphorzulauf und 28% des Stickstoffes in den Berner Abwasserreinigungsanlagen eliminiert werden (GSA, 1997). Zur Erhöhung der Stickstoffelimination in Schweizer Abwasserreinigungsanlagen werden seit 1995 Massnahmen ergriffen um die Emissionen bis 2005 um 2'600 tN/Jahr zu reduzieren (entspricht ca. 10% der Emissionen von 1996).
- Die Quantifizierung der Stoffflüsse der Abschwemmung bei Regenereignissen ist aufgrund der sehr vielfältigen Eintragspfade und der zeitlichen Variabilität der Konzentrationen schwierig.
- Die Qualität der Fliessgewässer hat sich dank der grossen Anstrengungen zur Reduktion von Kohlenstoff, Nährstoffen und Schwermetallen zwischen 1977 und 1998 laufend verbessert. Zu synthetischen organischen Stoffen im Spurenbereich existieren im Moment punktuelle Messungen. Gesamtschweizerische Analysen über mehrere Jahre fehlen.



## 3 Organische Mikroverunreinigungen

### 3.1 Einleitung

Der Verbrauch von Produkten in unzähligen Anwendungen in Industrie, Landwirtschaft und privaten Haushalten führt unweigerlich zu einem Austrag vieler Stoffe in die Umwelt und damit auch in die Hydrosphäre. Aufgrund von Messungen einzelner Stoffe wurde gezeigt, dass in Gewässern eine Vielzahl organischer Stoffe aus dem zivilisatorischen Gebrauch im Spurenbereich (organische Mikroverunreinigungen) gefunden werden kann.

Um die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen in der Schweiz einzugrenzen, stellt diese Studie den aktuellen Wissenstand, sowie Wissenslücken zu den folgenden Themen zusammen:

#### a) Charakterisierung der organischen Mikroverunreinigungen

- Wie werden organische Mikroverunreinigungen definiert und klassifiziert?
- Welche Stoffe werden heute in den schweizerischen Gewässern gefunden?
- Wie lassen sich organische Mikroverunreinigungen aufgrund bestehender Verfahren in Abhängigkeit ihres Auftretens, physikalisch-chemischer Prozesse, biologischer Prozesse und toxikologischen Eigenschaften charakterisieren?

#### b) Methoden zur Priorisierung und Quantifizierung

- Wie werden organische Mikroverunreinigungen aufgrund aktueller Gesetzgebungen, chemischer Einzelstoffanalytik, biologischer Testsysteme, Summenparametern, Stoffflussanalysen, Kosten-Nutzen Analysen, sowie der Verfügbarkeit von Stoffdaten priorisiert und quantifiziert?

#### c) Quellen und Emissionen

- Wie weit ist es möglich die Gesamtheit aller in der Schweiz verwendeten organischen Stoffe quantitativ zu erfassen und deren weitere Entwicklung zu beschreiben?
- Was ist die Belastungslage in der Schweiz? Was ist der Wissensstand der Belastungslage mit organischen Mikroverunreinigungen?

## 3.2 Charakterisierung der organischen Mikroverunreinigungen

### 3.2.1 Definition organische Mikroverunreinigungen

Der Begriff Mikroverunreinigung wurde vor dem Hintergrund sich ständig verbessernder chemischer Analytik und der damit verbundenen Messung von Umweltchemikalien in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen in die wissenschaftliche Diskussion eingeführt. Ursprünglich wurden Umweltchemikalien als Mikroverunreinigungen bezeichneten, falls sie in Konzentrationen kleiner als eins in einer Million (mg/kg, mg/L, ppm) auftreten (Giger, 1995). Die wissenschaftliche Diskussion zeigt jedoch auch, dass je nach Umweltverhalten und Analytik in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen von Mikroverunreinigungen gesprochen wird und anorganische Umweltchemikalien meistens ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich können alle Emissionen von Umweltchemikalien zu Mikroverunreinigungen führen falls sie nach Verdünnungs-, Abbau-, und Verteilprozessen in tiefen Konzentrationen in Wasser, Luft und Boden wieder gefunden werden. Eine Wasserverunreinigung ist durch die Gewässerschutzverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 1998a) definiert. Gemäss Gewässerschutzverordnung (Anh. 1, Art. 1, Abs. 3) soll die Wasserqualität so beschaffen sein, „dass Stoffe, die Gewässer verunreinigen können und die durch menschliche Tätigkeit ins Wasser gelangen können, im Gewässer nur in nahe bei Null liegenden Konzentrationen vorhanden sind, wenn sie dort natürlicherweise nicht vorkommen.“

Um den Umfang der vorliegenden Studie einzugrenzen werden Umweltchemikalien als organische Mikroverunreinigungen bezeichnet, wenn sie die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Stoffe gemäss Gewässerschutzverordnung (Anh. 1, Art. 1, Abs. 3) (Schweizerischer Bundesrat, 1998a), sowie natürliche Stoffe, welche durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt gelangen;
- Stoffe, welche durch Emissionen im Konzentrationsbereich von Mikro- und Nanogramm pro Liter in Gewässern angetroffen werden können.

In diesem Sinne geht die Studie von der Gesamtheit aller von der Gesellschaft verwendeten organischen Stoffe als Quelle für organische Mikroverunreinigungen aus. Dementsprechend wird auch von Stoffen, welche im Einlauf einer Kläranlage in hohen Konzentrationen auftreten, von (potentiellen) organischen Mikroverunreinigungen gesprochen. Auf Schwermetalle und Biopolymere wird in dieser Studie nicht eingegangen.

### 3.2.2 Organische Mikroverunreinigungen in der Umwelt

#### 3.2.2.1 Einteilung von Stoffen und Produkten in Grundklassen

Die moderne Zivilisation produziert etwa 100'000 verschiedene Chemikalien (Giger, 2002). Dazu kommen Umwandlungsprodukte aus der Produktion, aus der Verwendung und aus biologischen Prozessen. Natürliche Stoffe wie Toxine und natürliche Steroide werden ebenfalls innerhalb der Mikroverunreinigungsproblematik genannt. Die Gesamtheit aller dieser Stoffe stellt ein Reservoir für potentielle organische Mikroverunreinigungen dar und kann gemäss Tab 5 vereinfacht eingeteilt werden.

Tab 5: Vereinfachte Einteilung der Gesamtheit aller Stoffe, welche ein Potential für organische Mikroverunreinigungen darstellen.

Vereinfachte Stoff-Einteilung	Bemerkung
<b>Chemische Grundstoffe</b>	Chemikalien, welche in der Produktion von Konsumgütern als Rohstoffe eingesetzt werden und nur teilweise direkt kommerziellen Produkten zugeordnet werden können.
<b>Nebenprodukte industrieller Produktionsprozesse</b>	Nebenprodukte aus der industriellen Produktion von kommerziellen Produkten (z.B. aus unvollständiger Synthese)
<b>Chemische Inhaltsstoffe kommerzieller Produkte</b>	Direkte Verwendung von Chemikalien oder Verwendung von Produkten mit chemischen Inhaltsstoffen für den industriellen, professionellen oder privaten Gebrauch (u.a. Bauchemikalien, pharmazeutische Erzeugnisse, Pflanzenschutzmittel, Wasch- und Reinigungsmittel, etc.)
<b>Umwandlungsprodukte aus der Verwendung</b>	Bei der Verwendung von kommerziellen Produkten können Umwandlungsprodukte entstehen (z.B. bei der Verbrennung von Treibstoffen)
<b>Abbauprodukte</b>	Wenn Stoffe aus der Produktion oder aus kommerziellen Produkten in die Umwelt emittieren, können durch Transformationsprozesse Abbauprodukte entstehen
<b>Natürliche Stoffe</b>	Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere können in ihrem Stoffwechsel z.B. toxische oder hormonaktive Stoffe und Steroide produzieren. Vor allem Stoffe, welche synthetisch hergestellten Chemikalien in ihrer Struktur sehr ähnlich sind (z.B. natürliche Steroide), werden in der wissenschaftlichen Diskussion vermehrt als organische Mikroverunreinigungen wahrgenommen (Kolpin et al., 2002).

Um jedoch eine Übersicht über die Vielfalt der organischen Mikroverunreinigungen zu erhalten, bietet sich an, Stoffe und Produkte in detailliertere Klassen einzuteilen. Die EU beispielsweise stellt mit dem „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ (European Commission, 2003g) eine Methode zur Verfügung, Stoffe nach deren Verwendung in der Industrie (siehe Tab 6) und nach funktionaler Verwendung zu klassieren. Die Klassierung nach Industriekategorien ermöglicht, sich ein Bild über die Vielfalt der industriell eingesetzten Stoffe zu machen. Je nach Industriekategorie ist es so auch möglich die Emissionspfade für die verwendeten Stoffe einzuschränken. In diesen Kategorien wird zwar eine Industriekategorie „Haushalte“ ausgewiesen (vgl. Tab 6 „5 Personal/domestic“), jedoch in einem Detaillierungsgrad, welcher für die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen ungenügend ist.

Tab 6: Industriekategorien zur Einteilung von Stoffen nach Verwendungsort gemäss „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ der Europäischen Union (European Commission, 2003g).

Industriekategorien	Bemerkung
1 Agricultural industry	e.g. Plant protection products; fertilisers.
2 Chemical industry: basic chemicals	e.g. Solvents; pH-regulating agents (acids, alkalis).
3 Chemical industry: chemicals used in synthesis	e.g. Intermediates (including monomers); process regulators.
4 Electrical/electronic engineering industry	e.g. Electrolytes; semiconductors. Not: galvanics; electroplating agents.
5 Personal/domestic	e.g. Consumer products such as detergents (including additives); cosmetics; agricultural pesticides for domestic use.
6 Public domain	e.g. Professional products used in public areas as non-agricultural pesticides, cleaning agents, products used in offices such as correction fluids, printing inks.
7 Leather processing industry	e.g. Dyestuffs; tanning auxiliaries.
8 Metal extraction industry, refining and processing industry	e.g. Heat transferring agents.
9 Mineral oil and fuel industry	e.g. Gasoline; motor oil; gear oil; hydraulic fluid; colouring agents; fuel additives; antiknock agents; waste oil detoxification agents.
10 Photographic industry	e.g. Antifogging agents; sensitisers.
11 Polymers industry	e.g. Stabilisers; softeners; antistatic agents; dyestuffs.
12 Pulp, paper and board industry	e.g. Dyestuffs; toners.
13 Textile processing industry	e.g. Dyestuffs; flame retardants.
14 Paints, lacquers and varnishes industry	e.g. Solvents; viscosity adjusters; dyestuffs; pigments.
15 NEW SUBSTANCES: Engineering industry: civil and mechanical	e.g. Agents used in construction work; agents used in automobile, aircraft and ship building.

Der Verbrauch von Stoffen in Haushalten alleine ist sehr vielfältig und trägt einen grossen Teil zur Komplexität der organischen Mikroverunreinigungen bei. Besser repräsentiert wird diese Komplexität durch die Einteilung nach Funktion der Stoffe. Bei der Klassierung nach funktionaler Verwendung werden zwischen 55 Funktionskategorien unterschieden. Beispiele dieser Kategorien sind (vollständige Liste ist im Technical Guidance Document enthalten (European Commission, 2003g)):

- Farbmittel
- Flammschutzmittel
- Gefrierschutzmittel
- Kältemittel
- Lösungsmittel
- Pflanzenschutzmittel
- Pharmazeutische Wirkstoffe
- Treibstoff und deren Zusatzstoffe
- Weichmacher
- etc.

Teilweise können die Funktionskategorien einer spezifischen Produktegruppe (z.B. Pflanzenschutzmittel) zugewiesen werden. Andere repräsentieren Stoffe, welche in verschiedenen Produktegruppen eingesetzt werden können (z.B. Weichmacher). Gemessen an der Anzahl von potentiellen organischen Mikroverunreinigungen unterscheiden sich die Funktionskategorien teilweise deutlich. Beispielsweise sind Kategorien wie Pflanzenschutzmittel und pharmazeutische Wirkstoffe kaum überblickbar, während die Flammschutzmittel mit ein paar Schlüsselstoffen eingrenzbar sind. In Tab 7 bis

Tab 11 sind komplexere Funktionskategorien beispielhaft in weitere Verbrauchsgruppen aufgeschlüsselt, um die Vielfalt des Einsatzes von kommerziellen Produkten und das damit verbundene grosse Potential für organischen Mikroverunreinigungen zu verdeutlichen.

Tab 7: Verbrauchsgruppen pharmazeutischer Erzeugnisse, sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden (Erickson, 2002; Halling-Sorensen et al., 1998; Jones et al., 2002; Kolpin et al., 2002; Tauxe et al., 2003; Tixier et al., 2003).

<b>Verbrauchsgruppe</b>	<b>Potentielle Mikroverunreinigungen</b>
Analgetika (Schmerzmittel)	Paracetamol, Ibuprofen, Acetylsalicylsäure, Aspirin, Morphin
Antibiotika	Amoxycillin, Penicillin, Oxytetracylin, Erythromycin, Ciprofloxacin, Clarithromycin, Sulfamethoxazol, Azithromycin, Trimethoprim
Antiasthmatica	Albuterol, Salbutamol
Antidementiva (bei Demenz – z.B. bei Alzheimer)	Piracetam
Antidepressiva	Fluoxetin, Diazepam
Antidiabetika	Metformin
Antiepileptika	Carbamazepin; Natriumvalproat
Antiazida (Magen-Darm-Mittel)	Cimetidin, Ranitidin
Antirheumatika	Sulphasalazin
Antispasmodika (Entkrampfungsmittel)	Mebeverin Hydrochlorid
β-Blocker	Metoprolol, Atenolol, Propranolol, Nadolol, Carazolol, Timolol, Betaxolol, Bisoprolol
Entzündungshemmer	Mefenamidsäure, Naproxen, Ibuprofen, Diclofenac, Indometacin, Fenoprofen, Ketoprofen, Phenazone, Acetaminophen,
Gichtmittel	Allopurinol
Lipid-Regulatoren	Bezafibrat, Gemfibrozil, Fenofibrat, Etofibrat, Clofibrat
Steroide	Coprostanol
Reproduktive Hormone	17α-Estradiol, 17β-Estradiol, Estriol, Estron, Progesteron, Testosteron,
Verhütungsmittel (Antibaby-Pille)	17α-Ethynyl estradiol, Mestranol, 19-Norethisteron
Röntgenkontrastmittel	Iopamidol, Amidotrizoesäure, Iopromid
Zytostatika	Ifosfamid, Cyclophosphamid

Tab 8: Verbrauchsgruppen von Tierarzneimitteln, sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden (Boxall et al., 2003)

Verbrauchsgruppe	Wirkung	Potentielle Mikroverunreinigungen
Bakterizide	Wachstumshemmung oder Abtötung von Bakterien	Amoxicillin, Dihydrostreptomycin, Enrofloxacin, Lincomycin, Oxytetracyclin, Sulfadiazin, Tylosin
Endectozide	Mittel gegen Parasiten	Ivermectin, Pyrantel, Triclabendazol
Kokzidiostatika und Antiprotozoostatika	Kontrolle von Darminfektionen durch Einzeller (Fleischproduktion, v.a. Geflügelzucht)	Amprolium, Clopidol, Dimetridazol, Narasin, Nicarbazin
Antimykotika	Mittel zur Pilzbekämpfung	Chlorhexidin, Griseofulvin, Miconazol
Aquakultur Behandlungsmittel	Aufzucht von Aquakulturen	Amoxicillin, Azamethiphos, Cypermethrin, Emamectin, Florfenicol, Hydrogene, Peroxide, Oxolinsäuren, Oxytetracyclin
Hormone	Steuerung und Koordination von Zellfunktionen	Altrenogest, Estradiol, Benzoate, Ethinyl Estradiol, Methylestosteron, Melatonin, Progesterone
Wachstums promotoren	Wachstumsunterstützung in der Fleischproduktion	Flavophospholipol, Monensin, Salinomycin
Anästhetika	Betäubungsmittel	Halothan, Isofluran, Lidocain/Lignocain, Procain
Euthanasie Produkte	Mittel für die Abtötung von kranken Tieren	Pentobarbiton-Natrium
Beruhigungsmittel	-	Phenobarbiton
NSAIDS	„Nonsteroidal anti-inflammatory agents“	Phenylbutazon
Enterektasika	Mittel gegen Darmblähungen (v.a. bei Kühen)	Dimethicon, Ploxalen

Tab 9: Verbrauchsgruppen von Zusatzstoffen in der Tierernährung gemäss „Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlamentes und Rates über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung“ (European Commission, 2002d) , sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden.

Verbrauchsgruppen	Potentielle Mikroverunreinigungen
Technologische Zusatzstoffe	
Konservierungsmittel	
Antioxidationsmittel	Benzoessäure, Ascorbinsäure
Emulgatoren	
Stabilisatoren	
Verdickungsmittel, Gelmittel, Trennmittel	
Säureregulatoren	
Sensorische Zusatzstoffe	
Farbstoffe	
Aromastoffe und appetitanregende Stoffe	
Ernährungsphysiologische Stoffe	
Vitamine, Spurenelemente	
Aminosäuren	
Verdaulichkeitsförderer	
Darmflorasanierungsmittel	
Wachstumsförderer	

Tab 10: Verbrauchsgruppen von Körperpflegeprodukten (BAG, 2002), sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden.

Verbrauchsgruppe	Potentielle Mikroverunreinigungen
Creμες, Emulsionen, Lotionen, Gelees und Öle für die Hautpflege (Hände, Gesicht, Füße usw.)	
Schönheitsmasken (ausgenommen Hautschälmittel)	
Schminkgrundlagen (Flüssigkeiten, Pasten, Puder)	
Gesichtspuder, Körperpuder, Fusspuder usw.	
Toilettenseifen, desodorierende Seifen usw.	Galaxolid, Tonalid
Parfums, Toilettenwässer und Kölnisch Wasser	Acetophenon
Bade- und Duschzusätze (Salz, Schaum, Öl, Gelee usw.)	
Haarentfernungsmittel	
Desodorantien und schweisshemmende Mittel	1,4-Dichlorobenzol, Triclosan
Haarbehandlungsmittel	
Rasiermittel, Vor- und Nachbehandlungsmittel	
Schmink- und Abschminkmittel für Gesicht und Augen	
Lippenpflegemittel und -kosmetika	
Zahn- und Mundpflegemittel	Triclosan
Nagelpflegemittel und -kosmetika	
Mittel für die äusserliche Intimpflege	
Sonnenschutzmittel	Butyl Methoxy-dibenzoylmethan, 4-Methylbenzylidene Camphor, Octyl Methoxycinnamate, Terephthalylidene Dicumphor Sulfonsäure, Octocrylen, Octyl Triazon, Phenylbenzimidazol Sulfonsäure, Benzophenon,
Mückenschutzmittel	DEET (N,N-diethyl-meta-toluamid)
Ohne Sonneneinwirkung bräunende Mittel	
Hautbleichmittel	
Antifaltenmittel	

Tab 11: Verbrauchsgruppen von Lebensmitteladditiven (BAG, 2002), sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden.

Verbrauchsgruppe	Potentielle Mikroverunreinigungen
Gelier- und Verdickungsmittel	Cellulosederivate, Gelatine, Pektine
Süsstoffe	Cyclamate, Saccharin, Aspartam, Acesulfam, Thaumatin
Farbstoffe	Erythrosin, Tertrazin, Indigotin, Rhodamin,
Konservierungsmittel	Ameisensäure, Benzoesäure, Dimethylcarbonat, Ethanol, Hexamethylentetramin, Lysozym, Natamycin, Nisin, Propionsäure, Schwefeldioxid, Sorbinsäure
Emulgatoren	Fettsäure-Ester, Fettsäure-Salze, Ester modifizierter Fettsäuren, Ester hydrophiler Säuren mit Fettalkoholen, Gallensäuren und Gallensäureamide
Stimulantien	Koffein

Tab 12: Verbrauchsgruppen von Wasch- und Reinigungsprodukten eingeteilt nach den hauptsächlichsten Inhaltsstoffen der Detergenzien (European Commission, 2002c), sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden.

Verbrauchsgruppe	Potentielle Mikroverunreinigungen
Phosphate	
Phosphonate	
Anionische Tenside	Alkylbenzolsulfonate (LAS), Sekundäre Alkylsulfonate (SAS)
Kationische Tenside	
Amphotere Tenside	
Nichtionische Tenside	Nonylphenoethoxylate, Nonylphenol, Nonylphenolessigsäuren
Bleichmittel auf Sauerstoffbasis	DSBP (Distyrylbiphenyl), DAS1 (Diaminostilben)
Bleichmittel auf Chlorbasis	
Komplexbildner	EDTA, NTA, EDDS
Phenole und Halogenphenole	
Paradichlorbenzol	
Aromatische Kohlenwasserstoffe	
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	
Seifen	
Zeolithe	
Polycarboxylate	

Tab 13: Verbrauchsgruppen von Agrochemikalien, sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden (Chèvre, 2003; Kolpin et al., 2002).

Verbrauchsgruppe	Potentielle Mikroverunreinigungen
Anorg. Dünger	
Herbizide	Atrazin, Alachlor, Bentazon, Chloridazon, Cyanazin, Dacthal, Dicamba, Dichlorprop, Dimefuron, Dimethenamid, Diuron, Dinoterb, Ethofumesat, Isoproturon, Linuron, MCPA, Mecropop, Metamitron, Metazachlor, Metolachlor, Napropamide, Propachlor, Simazine, Tebutam, Terbuthryn, Terbutylazin, Triclopyr
Insektizide	Aldrin, Azonphos-ethyl, Azinfos-methyl, Carbaryl, Carbofuran, cis-Chlordan, Chlorpyrifos, Diazinon, Dichlorvos, Dieldrin, Dimethoat, Disulfoton, Endosulfan, Fenitrothion, Fenthion, Lindan ( $\gamma$ -HCH), Phosphorsäureester, Methylparathion
Fungizide	Metalaxyl, Oxadixyl, Penconazole, Phenylamid
Wachstumsregulatoren	

Tab 14: Verbrauchsgruppen von Bioziden gemäss Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Rates und Parlament über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten (European Commission, 1998a) und der im Vernehmlassungsentwurf vorliegenden neuen schweizerischen Biozidverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2005d), sowie Beispiele potentieller organischer Mikroverunreinigungen, soweit sie in der Literatur genannt werden.

<b>Verbrauchsgruppe</b>	<b>Potentielle Mikroverunreinigungen</b>
<b>1 Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte</b>	
Biozidprodukte für die menschliche Hygiene Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte	Triclosan 4-Methylphenol
Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich Trinkwasserdesinfektionsmittel	Triclosan Triclosan
<b>2 Schutzmittel</b>	
Topf-Konservierungsmittel Beschichtungsschutzmittel Holzschutzmittel Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien Schutzmittel für Mauerwerk Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen Schleimbekämpfungsmittel Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten	Perfluoralkylsulfonate
<b>3 Schädlingsbekämpfungsmittel</b>	
Rodentizide (Nagetiere) Avizide (Vögel) Molluskizide Fischbekämpfungsmittel Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden Repellentien und Lockmittel	Carbaryl
<b>4 Sonstige Biozid-Produkte</b>	
Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel Antifouling-Produkte  Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie Produkte gegen sonstige Wirbeltiere	Org. Zinnverbindungen, Triazin, Irgarol

### 3.2.2.2 Messungen in Gewässern

Verschiedene Studien in der Schweiz und im Ausland haben organische Mikroverunreinigungen in Gewässern quantitativ nachgewiesen. Eine Auswahl dieser Messungen in Oberflächengewässern ist in Tab 15 zusammengestellt. Das Nationale Netz zur Qualitätsbeobachtung des Grundwassers (NAQUA) stellt regelmässig schweizerische Messdaten zum Vorkommen von Stoffen im Grundwasser zusammen (BUWAL/BWG, 2004).

Eine detaillierte Darstellung dieser Resultate kann in den entsprechenden Studien nachgelesen werden.

Tab 15: Auswahl gemessener organischer Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässern in der Schweiz und anderen Ländern.

Stoff	Konzentration ca. (µg/l)	Verwendung	Land	Referenz
Ibuprofen	0.02 - 0.05	Analgetikum	CH	(AWBR, 2000; Tixier et al., 2003)
Ciprofloxacin	0.02	Antibiotika	CH	(Giger et al., 2003)
Clarithromycin	0.07	Antibiotika	CH	(McArdell et al., 2003)
Sulfametoxazol	0.01	Antibiotika	CH	(Bosshart, 2005)
Carbamazepin	0.02 - 0.20	Antiepileptikum	CH	(AWBR, 2000; Tixier et al., 2003)
Bisphenol A	0.008 – 0.024	Ausgangssubstanz zur Herstellung von Polycarbonat, Epoxidharzen, etc.	CH	(AWBR, 2000; Bosshart, 2005)
Methyl-tert-butylether	0.06-0.9	Benzinzusatzstoff	CH	(BUWAL, 2002)
Triclosan	0.02	Biozid	CH	(Singer et al., 2002)
DSBP, DAS1	0.4 – 1.2	Bleichmittel		(Poiger et al., 1999; Stoll et al., 1998)
Naproxen	0.10	Entzündungshemmer	CH	(Tixier et al., 2003)
Diclofenac	0.03 - 0.10	Entzündungshemmer	CH	(AWBR, 2000; Tixier et al., 2003)
Ketoprofen	0.01	Entzündungshemmer	CH	(Tixier et al., 2003)
Tri(2-chloroethyl) phosphat	0.10	Flammschutzmittel	USA	(Kolpin et al., 2002)
Oxadixyl	0.01 – 0.03	Fungizid	CH	(Vonarburg, 2002)
Coffein	0.006 - 0.250	Genussmittel	CH	(Buerge et al., 2003a)
Mecoprop	0.04	Herbizid	CH	(Buser et al., 1998a)
Atrazin	0.01 – 0.66	Herbizid	CH	(Balsiger, 2000; Vioget and Strawczynski, 2002; Vonarburg, 2002)
Metolachlor	0.01 – 0.22	Herbizid	CH	(Balsiger, 2000; Vioget and Strawczynski, 2002; Vonarburg, 2002)
Diuron	0.01 – 0.16	Herbizid	CH	(Balsiger, 2000; Vioget and Strawczynski, 2002)
Diazinon	0.01 – 4.0	Insektizid	CH	(AFU St.Gallen, 2003; Chèvre, 2003)
Benzotriazol, Tolyltriazol	0.17 – 4.0	Korrosion- und Brandschutz	CH	(AWEL, 2004a; Bosshart, 2005)
Bezafibrat	0.35	Lipoid Regulator	D	(Ternes, 1998)
DEET	0.02 – 0.14	Mückenschutzmittel	CH	(Vonarburg, 2002)
Nonylphenoethoxylate	1.00	Nichtionisches Tensid	CH	(Ahel et al., 1994b)
Iopamidol, Iopromid, Ioxithalaminsäure	0.01 - 0.05	Röntgenkontrastmittel	CH	(Bosshart, 2005)
Benzophenon	0.035	Sonnenschutzmittel	CH	(Balmer et al., 2005; FAW, 2003)
4-Methylbenzyliden Camphor	0.028	Sonnenschutzmittel	CH	(Balmer et al., 2005; FAW, 2003)
Nonylphenol	0.1 – 1.0	Tensid (Vorgängersubstanz)	CH	(Ahel et al., 2000)
Mestranol	0.07	Verhütungsmittel	USA	(Kolpin et al., 2002)
Diethylphthalat	0.20	Weichmacher für Kunststoffe	USA	(Kolpin et al., 2002)
Cyclophosphamid		Zytostatika	CH	(Buerge et al., 2002)
Metoprolol	0.05	β-Blocker	D	(Ternes, 1998)

### 3.2.3 Umweltverhalten

#### 3.2.3.1 Übersicht Umweltverhalten

Wenn Stoffe in die Umwelt gelangen, werden sie innerhalb eines Umweltkompartimentes weiter transportiert, in andere Umweltkompartimente verlagert oder unterliegen Abbaumechanismen. Der Transport erfolgt durch die Tendenz von Stoffen ein Gleichgewicht innerhalb einer Phase oder zwischen zwei Phasen herzustellen (Dispersion, Auswaschung, Verflüchtigung, Sorption) und durch den advektiven Transport der Stoffe mit einem Medium (z.B. Wasser). Die Transformation in andere chemische Substanzen geschieht durch physikalisch-chemische Prozesse (z.B. Hydrolyse) oder durch Mikroorganismen (biologischer Abbau).

Die Emissionen, Akkumulation, sowie Transport- und Transformationsprozesse bestimmen somit, welcher Stoff wann und in welchen Konzentrationen anzutreffen ist. Die Exposition von Organismen gegenüber organischen Mikroverunreinigungen via direkte Aufnahme (z.B. ein Fisch im Wasser) oder indirekte Aufnahme (z.B. Trinkwasser für den Menschen) hängt vom Ort des Auftretens der Stoffe ab. Entscheidend für die Effekte in Organismen sind die vorliegenden Konzentrationen, der zeitliche Verlauf der Exposition, das Potential sich in Organismen anzureichern und die Toxizität.

Prozesse und Stoffeigenschaften, welche das Umweltverhalten und die zu erwartenden Konzentrationen von organischen Mikroverunreinigungen bestimmen, sind anschließend kurz beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse ist in diversen Lehrbüchern nachzulesen (Schwarzenbach et al., 2003; Van Leeuwen and Hermens, 1996). Eine Beschreibung der toxikologischen Eigenschaften von organischen Mikroverunreinigungen folgt im Kapitel 3.2.6.1 (Seite 82).

#### 3.2.3.2 Transportprozesse

##### **Mechanismen**

**Advektion** ist der verantwortliche Prozess für den Transport eines Stoffes infolge der Bewegung des Mediums in welchem er sich befindet; z.B. Transport durch das Fließen des Wassers im Fluss, oder durch Windbewegung in der Luft. Advektion ist daher nicht stoffspezifisch, sondern hängt alleine von der Bewegung des Mediums ab.

**Dispersion** wird durch Konzentrationsunterschiede in einem Medium und die unterschiedliche Bewegung von Wasserpaketen hervorgerufen und resultiert im Idealfall in der homogenen Konzentrationsverteilung eines Stoffes. Durch Dispersion werden Verunreinigungen verdünnt, z.B. wenn Verunreinigungen im Auslauf einer Kläranlage sich im Fluss ausbreiten. Die Geschwindigkeit des Verdünnungsprozesses hängt von der mechanischen Dispersion des Mediums und der molekularen Diffusionseigenschaften des Stoffes im betreffend Medium ab.

### Gleichgewichtsverteilung zwischen Phasen

**Aquatische Auflösung** bezeichnet den Prozess, welcher für die Lösung von Stoffen aus deren reiner flüssigen Phase, aus flüssigen Substanzgemischen oder aus Feststoffen ins Wasser verantwortlich ist. Die maximale Löslichkeit einer reinen Substanz in Wasser ist häufig bekannt, während sich ihre Löslichkeit aus einer organischen flüssigen Phase näherungsweise proportional mit ihrem Molenbruch im Gemisch vermindert (Gesetz von Raoult, z.B. (Schluep et al., 2001)). Die Löslichkeit aus einem Feststoff wiederum hängt von der physischen Verfügbarkeit des Stoffes im Feststoff und dessen Diffusionseigenschaften aus dem Feststoff ins Wasser ab. Die Wasserlöslichkeit eines reinen Stoffes hängt von dessen Polarität ab. In der Regel nehmen Wasserlöslichkeit und Siedepunkt mit zunehmender Polarität zu und ändern sich mit wechselnden Umweltbedingungen (pH-Wert, Temperatur). Als gut wasserlöslich gilt z.B. der Mineralölbestandteil Benzol (1780 mg/l), als schwer löslich gelten z.B. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzo(a)pyren. Doch auch schwer lösliche Stoffe können sich im Spurenbereich im Wasser lösen. Gerade auch dieser Effekt führt zum Vorhandensein von organischen Mikroverunreinigungen im Wasser (z.B. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe „PAK“ (Schluep, 2000) mit Löslichkeiten zwischen beispielsweise 25 mg/l für Naphthalin und 0.003 mg/l für Benzo(a)pyren).

**Verflüchtigung** eines Stoffes aus seiner reinen Phase wird durch dessen Dampfdruck beschrieben. Ist ein Stoff im Wasser gelöst, kann der Verflüchtigungsprozess über die Henry-Konstante (Verteilungskoeffizient Luft-Wasser) beschrieben werden. Die Henry-Konstante hängt wiederum von Dampfdruck und Löslichkeit des Stoffes ab. Die Kinetik des Verflüchtigungsprozesses ist durch den advektiven und diffusiven Charakter des Stoffes in den beiden Medien Luft und Wasser definiert. Bei technischen Systemen beispielsweise ist die Kinetik abhängig vom Belüftungssystem und der eingesetzten Luftmenge (bei wenig flüchtigen Stoffen). Als flüchtig gelten z.B. generell Lösungsmittel wie Tetrachlorethylen (Dampfdruck 1.9 kPa), als nicht flüchtig Tenside (Nonylphenoethoxylate – Dampfdruck < 0.001 kPa) oder verschiedene pharmazeutische Wirkstoffe.

**Sorption** beschreibt wie Stoffe an Feststoffe gebunden werden und beinhaltet zwei Grundmechanismen. Organische Substanzen können entweder in die Matrix hinein diffundieren (hydrophobe Wechselwirkung bzw. Absorption) oder sich durch elektrostatische Kräfte an feste Oberflächen anlagern (Adsorption). Sorption ist normalerweise ein reversibler Vorgang und ist häufig für die Retardation von Verunreinigungen z.B. bei der Bodenversickerung oder dem Transport durch Grundwasserträger verantwortlich. Die sorbierte Stoffmenge wird durch eine Sorptionskonstante  $K_d$ , der Menge an organischer Substanz in der betreffenden Matrix, sowie vom Anteil des Stoffes, der in gelöster Form vorliegt, bestimmt. Die Sorptionskonstante  $K_d$  kann bei überwiegend hydrophoben Wechselwirkungen (bei relativ unpolaren und nicht-ionischen Verbindungen) aus dem Oktanol-Wasser - Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  abgeschätzt werden (Schwarzenbach et al., 2003). Bei höherem organischem Anteil in der Matrix und grösserem  $K_{ow}$  wird ein grösserer Anteil des Stoffes sorbiert. Das bedeutet, dass beispielsweise in einem Grundwasserleiter, welcher einen geringen organischen Anteil an den Feststoffen aufweist, auch ein Stoff mit hohem  $K_{ow}$  nur in geringen Mengen sorbiert wird. Einen hohen

Kow und damit starke Sorptionseigenschaften weisen beispielsweise langkettige Tenside (z.B. Nonylphenoethoxylate mit  $\log Kow \sim 4$ ) auf. Wenig sorbiert z.B. der Benzinzusatzstoff MTBE ( $\log Kow = 0.9$ ). Viele Kd-Werte können allerdings nicht vom Kow abgeleitet werden, wenn die Sorption auf elektrostatischen Kräften beruht. So wurden beispielsweise beim Antibiotika Fluoroquinolon und dem Antibiotika Norfloxacin trotz negativem Kow starke Sorptionseigenschaften aufgrund elektrostatischer Kräfte festgestellt (Golet et al., 2003). Kd-Werte werden bei Veterinärpharmaka und Antibiotika aufgrund dieses Verhaltens generell häufig unterschätzt (Thiele-Brun, 2003; Tolls, 2001).

**Bioakkumulation** beschreibt den Prozess, welcher zu höheren Konzentrationen im Organismus führt als in der direkten Umgebung (z.B. bei Fischen im Wasser). Die Bioakkumulation ist das Nettoresultat von Aufnahme und Eliminationsprozessen des Organismus. Die Aufnahme erfolgt über verschiedene Pfade aus Luft, Wasser, Boden, Sediment und aus der Nahrungskette und hängt von diversen Umweltfaktoren und physiologischen Charakteristiken des Organismus ab. Eliminationsprozesse beinhalten beispielsweise Ausscheidungsprozesse, Biotransformationsprozesse, Verdünnung durch Wachstum etc. Das Bioakkumulationsverhalten eines Stoffes wird mit einem Biokonzentrationsfaktor (BCF) angegeben und ist von den folgenden Grössen abhängig: Molekülgrösse, Molekülladung, Speziation und Oberfläche/Volumen Verhältnis. Der Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient Kow ist ein Mass für die Lipophilie eines Stoffes und demnach auch ein Mass für die Bioakkumulationseigenschaften eines Stoffes. Je grösser der Kow, desto höher ist die zu erwartende Bioakkumulation.

### Transport zwischen Phasen

Beispiele für den Transport von Stoffen zwischen zwei Phasen sind (nicht vollständig):

**Bodenauswaschung** erfolgt durch die Versickerung von Wasser im Boden. Für die Berechnung dieses Prozesses geht man häufig von einer Gleichgewichtsverteilung des Schadstoffes zwischen fester Bodenphase und Porenwasser aus. Es gibt auch Ansätze, welche den Transport bei physikalischem und chemischem Ungleichgewicht modellieren. Durch die Bodenauswaschung werden Schadstoffe vom Oberboden in den Unterboden und ins Grundwasser transportiert.

**Sedimentation** setzt die Sorption von Stoffen an Partikel und den advektiven Transport der Partikel im Wasser voraus. Durch Sedimentation werden Partikel aus der Wassersäule von Oberflächengewässern entfernt und in die Sedimente eingelagert. Schadstoffe können aus dem Sediment resuspendiert werden und so wieder ins Wasser gelangen.

**Oberflächenabfluss** bezeichnet das Abfliessen von Niederschlagswasser von befestigten und unbefestigten Oberflächen in benachbarte Kompartimente, wie z.B. von Dächern und Strassen in die Kanalisation, oder von Landwirtschaftsflächen in Gewässer. Dabei können Schadstoffe in gelöster Form oder sorbiert an Partikel transportiert werden.

**Atmosphärische Deposition** geschieht entweder durch trockene oder nasse Deposition. Trockene Deposition ist die Summe von Partikelabsetzung und Gasabsorption. Nas-

se Deposition resultiert aus Auswaschung von Schadstoffen aus der Atmosphäre durch Niederschlag. Auch nicht flüchtige Stoffe können bei starken Sorptionseigenschaften partikelgebunden über die Luft transportiert und wieder deponiert werden. Beispiele dazu sind MTBE, welches in abgelegenen Bergseen gefunden wurde (BUWAL, 2002) oder Nonylphenol in der Umgebungsluft von Abwasserreinigungsanlagen (Canadian Environmental Protection Act, 2001). Oberflächenaktive Stoffe (Tenside) lagern sich generell gut an Aerosole an und können deren Eigenschaften verändern. Dies kann zu Effekten führen wie beispielsweise der Erhöhung der Aufnahmekapazität von hydrophoben Stoffen wie Pestiziden in Nebelwolken (Mohd and Brimblecombe, 2004).

- ⇒ *Organische Stoffe verteilen sich zwischen verschiedenen Phasen in einem Gleichgewicht. Hat ein Stoff wenig Tendenz sich in eine spezifische Phase zu begeben führt dies zu einer Konzentration im Spurenbereich. So können z.B. Stoffe von geringer Wasserlöslichkeit als relevante organische Mikroverunreinigungen in Gewässern auftreten.*
- ⇒ *Wenn die Sorption von Stoffen auf elektrostatischen Kräften beruht (polare und ionische Verbindungen, wie z.B. viele Veterinärpharmaka oder Antibiotika) können Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff und Wasser nicht aus dem Kow abgeschätzt werden. Die Sorptionseigenschaften dieser Stoffe werden häufig unterschätzt.*
- ⇒ *Stoffe können auch partikelgebunden mit Aerosolen weit verfrachtet werden und damit auch bei geringer Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit im Spurenbereich in Gewässer gelangen. Dabei können die partikelgebundenen Stoffe Interaktionen mit weiteren Stoffen eingehen und z.B als Lösungsvermittler (Tenside) für hydrophobe Stoffe wirken.*

### 3.2.3.3 Abiotische Transformationsprozesse

**Hydrolyse** verändert die chemische Struktur eines Stoffes durch die direkte Reaktion mit Wasser oder Hydroxiden. Dabei entstehen Reaktionsprodukte, welche besser wasserlöslich und weniger lipophil sind, d.h. mobiler als der Ausgangsstoff sind. Beispielsweise entsteht das Herbizid Mecoprop durch Hydrolyse des Wurzelschutzmittels Preventol, welches in Dachplanen und anderen Baustoffen eingesetzt wird (Bucheli et al., 1998b). Die Reaktion ist abhängig vom pH des Wassers. Einige typische Beispiele von hydrolytisch instabilen Stoffen und deren Abbauprodukte sind in Tab 16 aufgeführt.

Tab 16: Beispielsreaktionen einiger hydrolytisch instabiler Stoffe und deren Reaktionsprodukte nach der Hydrolyse (Van Leeuwen and Hermens, 1996).

Ausgangsstoff	Reaktionsprodukte
Ester	Carboxylsäure + Alkohol
Amide	Carboxylsäure + Amine
Carbamate	Amine + Alkohol + Kohlendioxid
Organophosphate	Phosphat Diester + Alkohol
Halogenierte Alkane	Alkohole + Halogen Ionen

**Oxidation** ist der Prozess, bei welchem ein Stoff Elektronen an einen Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) abgibt. Beispiele für Oxidationsmittel sind Alkoxyradikale, Peroxyradikale, Hydroxylradikale, Sauerstoffradikale, Ozon, Permanganat und Chromat. Oxidation ist der wichtigste Transformationsprozess von organischen Stoffen in der Troposphäre, ist aber auch für die Transformation von vielen organischen Mikroverunreinigungen im aquatischen Milieu wie Oberflächengewässer oder durch Techniken der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserreinigung verantwortlich (vgl. Kapitel 5.2.3.1, Seite 179). Beispiele von oxidierbaren Stoffen sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Hydroquinolone, Lineare Alkylbenzolsulfonate, Nonylphenol Ethoxylate und Thiophosphat Ester (Canonica and Tratnyek, 2003).

**Reduktion** ist der Prozess, bei welchem ein Stoff Elektronen von einem Donator (Reduktionsmittel –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$ , etc.) erhält. Reduktionsreaktionen sind für bestimmte organische Mikroverunreinigungen ein wichtiger Transformationsprozess. Es wurde z.B. gezeigt, dass Nitroaromaten, Azo-Verbindungen (Diazene – v.a. für Farben und pharmazeutische Wirkstoffe), halogenierte Aliphaten und Aromaten (inkl. PCB und Dioxine) unter bestimmten Bedingungen in der Umwelt reduziert werden (Wolfe and Macalady, 1992). Reduktive Bedingungen herrschen v.a. in Klärschlamm, gesättigtem Boden und anoxischen Sedimenten.

**Photolyse** bezeichnet die Spaltung einer chemischen Bindung nach Absorption von Lichtenergie. Die Photolyse ist vor allem in der Atmosphäre ein wichtiger Transformationsprozess. In aquatischen Systemen wird ein Grossteil der Lichtenergie durch Partikel und gelöste Stoffe absorbiert. Bekannte Beispiele der Photolyse von organischen Mikroverunreinigungen sind Azo-Verbindungen, Diazirine, Ketone, und Chlorfluorkohlenwasserstoffe.

- ⇒ *Abiotische Prozesse können eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von organischen Mikroverunreinigungen in der Umwelt oder in technischen Trink- oder Abwasserreinigungssystemen spielen, führen aber häufig auch zu mobileren Reaktionsprodukten als ihre Ausgangsprodukte.*
- ⇒ *Abiotische Prozesse führen selten zu einer direkten Mineralisation von organischen Verbindungen zu  $\text{CO}_2$  und Wasser. Oft stellen sie die Initialreaktion dar und führen zu Reaktionsprodukten, welche durch biologische Prozesse mineralisiert werden können.*

### 3.2.3.4 Biologische Transformationsprozesse

#### **Biologischer Abbau**

Der biologische Abbau von organischen Stoffen in der Kläranlage oder in der Umwelt reduziert Konzentrationen und ist damit ein Schlüsselparameter bei der Beurteilung des Risikos von Stoffen in der Umwelt. Abbauraten oder Halbwertszeiten zum Zweck einer Risikobewertung werden bevorzugt unter den entsprechenden Bedingungen (Kläranlagen, Gewässer, Sediment oder Boden) ermittelt (OECD, 2003a).

Wichtige Faktoren, die den biologischen Abbau in Kläranlagen oder in der Umwelt beeinflussen, sind unter anderem:

- **Intrinsische Stoffeigenschaften:** chemische Struktur, Adsorptionseigenschaften, Verflüchtigung, Toxizität
- **Biologische Faktoren:** Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation, katabolische Verschiedenheit, spezifische katabolische Aktivität, Möglichkeiten der Adaptation, Absetzverhalten (nur in der Kläranlage relevant)
- **Matrixfaktoren:** pH, Temperatur, Leitfähigkeit, Licht, Redoxpotential, Oxidationsmittel, Konzentration der Stoffe, Anwesenheit und Konzentration von weiteren (auch natürlichen) Stoffen
- **Kläranlagenspezifische Faktoren:** Schlammalter, Hydraulische Aufenthaltszeit, Belüftung, Reaktorverfahren (Belebungsbecken, Tropfkörper, Plug-Flow), nachgeschalteter Sandfilter, etc. (vgl auch Kapitel 5)

Im Gegensatz zu abiotischen Reaktionen laufen biologische Abbauprozesse mit geringem Energieaufwand ab. Der biologische Abbau kann erwünscht oder auch unerwünscht sein, je nachdem, ob dabei Verbindungen mit geringerer Schadwirkung entstehen bzw. ein Totalabbau stattfindet oder ob Zwischen- bzw. Endprodukte gebildet werden, die eine höhere Toxizität oder Mobilität als die Ausgangsverbindungen aufweisen.

Man unterscheidet zwischen Totalabbau ('ultimate biodegradability') und Primärabbau ('primary degradation'). Beim Totalabbau wird ein organischer Stoff vollständig zu Biomasse und CO<sub>2</sub> umgesetzt. Beim Primärabbau wird nur ein Teil des organischen Stoffes zu Biomasse und CO<sub>2</sub> abgebaut. Der restliche Teil wird in Form von Metaboliten von den Mikroorganismen ausgeschieden. Diese Metaboliten können unter Umständen von anderen Mikroorganismen weiter abgebaut werden. *tert.*-Butylalkohol (TBA) beispielsweise, ein Metabolit des Abbaus von Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) wird unter Laborbedingungen sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen (vgl. unten) meistens vollständig mineralisiert (Hatzinger et al., 2001; Schmidt et al., 2004a). Unter natürlichen Bedingungen im Feld ist für den MTBE-Abbau jedoch eine lange Adaptationszeit erforderlich. Zudem akkumuliert der Metabolit TBA insbesondere unter anaeroben Bedingungen häufig. Ein weiterer Abbau erfolgt nur sehr langsam (BMG Engineering AG, 2004; Schmidt et al., 2004a). Die Problematik der Metaboliten wird weiter unten in Kapitel 3.2.5 ab Seite 80 diskutiert.

- ⇒ *Der biologische Abbau von organischen Stoffen in der Kläranlage und in der Umwelt reduziert Konzentrationen und ist damit ein Schlüsselparameter bei der Beurteilung des Risikos von Stoffen in der Umwelt.*
- ⇒ *Der Abbau wird von verschiedenen Faktoren bestimmt, wie den intrinsischen Stoffeigenschaften, Eigenschaften der Mikroorganismenpopulation, sowie den Eigenschaften des technischen Abwasserreinigungssystems und des Umweltsystems.*

## Biologische Reaktionsprozesse

Die wichtigsten biologischen Abbauprozesse laufen unter aeroben Bedingungen, d.h. unter Anwesenheit und Mitwirkung von (gelöstem) Sauerstoff ( $O_2$ ) ab. Dabei wirkt Sauerstoff bei Oxygenase - Reaktionen sowohl als Substrat (z.B.: Oxidation von Benzol zu Catechol) als auch als terminaler Elektronenakzeptor für die bei der Oxidation von organischen Stoffen frei werdenden Elektronen. Dabei wird das Oxidationsmittel  $O_2$  zu  $H_2O$  reduziert. Aerobe Prozesse sind insbesondere wichtig im Belüftungsbecken von Kläranlagen, in Oberflächengewässern, im Boden und im Untergrund (Grundwasserkontaktbereich), so lange die  $O_2$ -Konzentration nicht limitierend wirkt. Unter aeroben Bedingungen gewinnen die Mikroorganismen viel Energie, die sie zum Aufbau neuer Biomasse verwenden können.

Infolge der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser tritt insbesondere an Orten, die schlecht durchlüftet werden (Grundwasser, Sedimente) während des Abbaus eine  $O_2$ -Limitation auf, so dass sog. anoxische oder bei tieferem Redoxpotential anaerobe Prozesse überwiegen. Anaerobe Prozesse können auch oxidativ ablaufen, d.h. beim Abbau organischer Stoffe frei werdende Elektronen werden auf sog. alternative Elektronenakzeptoren übertragen. Unter anoxischen oder anaeroben Prozessen sind dies Nitrat ( $NO_3^-$ ), Mangan ( $Mn^{4+}$ ), Eisen ( $Fe^{3+}$ ), Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ). Die nach Übertragung der Elektronen dabei entstehenden reduzierten Komponenten sind Stickstoffgas ( $N_2$ ), reduziertes Mangan ( $Mn^{2+}$ ), reduziertes Eisen ( $Fe^{2+}$ ), Sulfid ( $HS^-$ ) und Methan ( $CH_4$ ). Gelangen organische Stoffe in das Grundwasser (z.B. durch Leckagen von Heizöl) laufen die dominierenden Abbauprozesse infolge der geringen Verfügbarkeit von  $O_2$  unter anaeroben Bedingungen ab. Wiedemeier et al. (Wiedemeier et al., 1999) wertete den Abbau von monoaromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole an 38 kontaminierten Standorten aus und kam zum Schluss, dass die dominierenden Prozesse unter Sulfat-reduzierenden (70%), methanogenen (16%) und denitrifizierenden (9%) Bedingungen ablaufen. Aerobe Prozesse sind erst im Abstrom von kontaminierten Standorten wieder wichtig, wenn migrierende Stoffe bei tiefen Konzentrationen abgebaut werden.

Der anaerobe Abbau läuft generell langsamer als der aerobe Prozess ab. Die Mikroorganismen gewinnen beim anaeroben Abbau bedeutend weniger Energie, was daher auch zu einer geringeren Substratausbeute, d.h. geringerem Biomassezuwachs führt (Wiedemeier et al., 1999). Demzufolge braucht eine anaerobe Mikroorganismenpopulation eine längere Aufbauphase, bis sich die Abbauprozesse manifestieren können.

Die Abbaureaktionen können folgendermassen klassiert werden (McCarty, 1996):

### a) Verwendung eines organischen Stoffs als Wachstumssubstrat

- Bei der **biologischen Oxidation** eines organischen Stoffs (Elektronendonor) unter entweder aeroben oder anaeroben Bedingungen werden die beim Abbau entstehenden Elektronen auf ein Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) übertragen. Schadstoffe, die von Mikroorganismen (Reinkulturen und/oder Anreicherungskulturen) als Wachstumssubstrate verwendet werden können und dabei oxidiert werden, sind beispielsweise 4-Nitrotoluol (Haigler and Spain, 1993), cis-

Dichloroethen und Vinylchlorid (Coleman et al., 2002a; Coleman et al., 2002b), 1,2-Dichlorethan (Stucki and Thüer, 1995), 4,6-Dinitro-*ortho*-cresol (Gisi et al., 1997), Methyl-tert.-butylether (Schmidt et al., 2004a) oder die Komplexbildner NTA und EDTA (Bucheli-Witschel and Egli, 2001) unter aeroben Bedingungen, Toluol (Dolfing et al., 1990; Fries et al., 1994), Ethylbenzol (Rabus and Widdel, 1995), *para*- und *meta*-Xylol (Häner et al., 1995) oder Atrazin (Stucki et al., 1995) unter denitrifizierenden Bedingungen, monoaromatische Kohlenwasserstoffe, Phenol und *p*-Cresol (Lovley and Lonergan, 1990; Lovley et al., 1994) unter Eisen-reduzierenden Bedingungen, Naphthalin (Meckenstock et al., 2000) oder n-Alkane (Caldwell et al., 1998; Rueter et al., 1994; So and Young, 1999) unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen sowie beispielsweise Benzol und Toluol (Grbic-Galic and Vogel, 1987) unter methanogenen Bedingungen.

- Bei der **biologischen Reduktion** von organischen Stoffen werden diese als Elektronenakzeptoren verwendet. Insbesondere während dieser sog. *Dehalorespiration* werden hoch chlorierte Verbindungen wie Perchlorethylen, Trichlorethylen oder Tetrachlorkohlenstoff abgebaut resp. dechloriert. Niedriger chlorierte Verbindungen wie *cis*-Dichloroethene und Vinylchlorid werden unter diesen anaerob reduzierenden Verhältnissen nur unter bestimmten Bedingungen abgebaut. Für diese zwei Komponenten sind aerobe oxidative Bedingungen (siehe oben) erforderlich. Der Elektronendonator ist Wasserstoff, der durch Fermentation von organischen Stoffen unter anaeroben Bedingungen entsteht (Hageman et al., 2001; Holliger et al., 1993; Vancheeswaran et al., 2003; Wild et al., 1996). Diese Prozesse können jedoch nur ablaufen, wenn im betreffenden Umweltkompartiment sämtliche alternativen Elektronenakzeptoren, insbesondere Sulfat oder bioverfügbares  $\text{Fe}^{3+}$  verbraucht sind. Die Methanogenese verbleibt als direkt konkurrenzierender Prozess zur *Dehalorespiration*. Bei der *in-situ* Sanierung von Standorten, die mit chlorierten Stoffen wie Perchlorethylen oder Trichlorethylen belastet sind, kann die *Dehalorespiration* durch die Zugabe leicht abbaubarer organischer Stoffe (Elektronendonoren) gefördert werden, da natürliche organische Stoffe nicht in ausreichendem Mass im Grundwasser resp. Untergrund vorliegen (siehe u.a. (Vancheeswaran et al., 2003)).
- Die **Fermentation** erfordert keine Elektronenakzeptoren; resp. ein organischer Stoff agiert in einem ersten Schritt sowohl als Elektronendonator als auch als – akzeptor. Bei diesen Reaktionen entstehen aus organischen Stoffen (gelöst oder partikulär) einfache Verbindungen wie organische Säuren (z.B. Essig-, Propion- und Buttersäure), Kohlendioxid und als wichtigstes Fermentationsprodukt molekularer Wasserstoff. Diese Prozesse wurden bereits von Gujer und Zehnder 1983 im Rahmen der anaeroben Schlammbehandlung beschrieben (Gujer and Zehnder, 1983). Ein wichtiges Endprodukt der Fermentation ist Methan. Allerdings nutzen beispielsweise an kontaminierten Standorten auch andere Mikroorganismen Wasserstoff als Elektronendonator, wie z.B. die Nitrat-, Eisen- und Sulfat- Reduzierer oder die Bakterien während der *Dehalorespiration* (Wiedemeier et al., 1999)

b) Abbau/Transformation eines organischen Stoffs als Cometabolit

Zusätzlich kennt man den so genannten **Cometabolismus**, bei dem der organische Stoff umgesetzt wird, ohne dass die Mikroorganismen daraus Energie oder Biomasse gewinnen können. Die entsprechenden Enzyme und/oder co-Faktoren werden von den Mikroorganismen für andere Zwecke produziert. Cometabolismus wurde bei der Transformation von chlorierten Stoffen wie Trichlorethylen beobachtet (Wiedemeier et al., 1999). Weitere Beispiele sind die Benzinzusatzstoffe MTBE oder TBA, die durch Bakterien, welche Propan oder andere kurzkettige Alkane als Energie- und Wachstumssubstrate nutzen, cometabolisch abgebaut werden können (Steffan et al., 1997) oder der cometabolische Abbau von Chloroform (Hamamura et al., 1997).

- ⇒ *Der biologische Abbau findet unter aeroben und anaeroben Bedingungen statt, wobei ein spezifischer Stoff unterschiedlich gut, oder bei gewissen Bedingungen gar nicht abgebaut wird.*
- ⇒ *Gewisse Stoffe, welche alleine kein Wachstum von Mikroorganismen ermöglichen, werden nur gemeinsam mit einem gut nutzbaren Wachstumssubstrat abgebaut. Dieser als Cometabolismus genannte Prozess ermöglicht die Elimination von schwer abbaubaren Stoffen und Stoffen in tiefen Konzentrationen in Abwasserreinigungsanlagen und in der Umwelt.*

### **Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit**

a) Standardtestverfahren zur Chemikalienbewertung

Die Abbaubarkeit wird typischerweise in standardisierten Laborversuchen (OECD-Testverfahren) bestimmt. Eine aktuelle Übersicht über die verfügbaren OECD Richtlinien für Chemikaliertestverfahren (OECD, 2004) und eine Beschreibung der Abbautests für organische Stoffe (OECD, 2003a) kann von der OECD Homepage bezogen werden.

Die wichtigsten Testverfahren für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Stoffen für die Einstufung und Kennzeichnung gemäss Chemikaliengesetzgebung sind Testverfahren zur (aeroben) leichten biologischen Abbaubarkeit, *ready biodegradability*, OECD 301A-F (OECD, 2003a; OECD, 2004). Bei diesen strengen Testverfahren werden die chemischen Stoffe relativ wenigen nicht adaptierten Mikroorganismen aus Belebtschlamm oder Oberflächengewässern für eine maximale Dauer von 28 Tagen ausgesetzt. Die Abbauraten werden dabei mit unspezifischen Parametern wie der Elimination des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), dem biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) oder der Produktion von CO<sub>2</sub> bestimmt.

Weitere OECD-Standardverfahren sind die sog. inhärenten Tests OECD 302 A-C (*inherent biodegradability*), wo mehr Belebtschlamm eingesetzt wird und damit die Chancen eines möglichen Abbaus erhöht werden. Der OECD 302 A Test beinhaltet sogar eine Adaptationsphase, in der spezialisierte Bakterien heranwachsen können. Dasselbe gilt für den Simulationstest OECD 303 A, in dem der Abbau unter Verhältnissen ähnlich denen einer Kläranlage über mehrere Wochen bis Monate beobachtet wird.

Bei all diesen Standardverfahren werden die Stoffe dabei in relativ hohen Konzentrationen (2-100 mg/l) eingesetzt. Es ergeben sich dadurch die folgenden Schwachstellen:

- Metabolitenbildung (Primärabbau) ist meist nicht erkennbar
- Aufgrund der Testdauer von nur 28 Tagen kann nicht zwischen "nicht abbaubar" und zu kurzer Adaptationszeit unterschieden werden
- Übertragbarkeit der Resultate auf Abwassereinigungsanlagen oder aquatische Systeme ist nur bedingt möglich
- Eine Aussage über das Abbauverhalten bei sehr tiefen Konzentrationen, wie sie bei organischen Mikroverunreinigungen auftreten, ist nicht möglich.

Je nach Fragestellung können die erwähnten Testverfahren auch mit einer substanzspezifischen Analytik gekoppelt werden, um eine Metabolitenbildung feststellen oder einen allfälligen Primärabbau quantifizieren zu können. Auch können diese Verfahren ohne weiteres verlängert werden, um zusätzliche Daten für eine chemische Risikobewertung von beispielsweise Industriechemikalien (European Commission, 2003g) oder Pharmawirkstoffen (EMA, 2005) zu gewinnen.

Für die Bestimmung des anaeroben Abbaus von Stoffen im Rahmen von Risikobewertungen existiert ein ISO-Testverfahren (ISO, 1995) resp. ein Draft der OECD (OECD, 2003c). Für diesen Test werden Bakterien aus der anaeroben Schlammbehandlung verwendet. Die Resultate ermöglichen Aussagen darüber, ob Stoffe, die durch Adsorption an den Schlamm in die Schlammfäulung gelangen, abgebaut werden. Nur behelfsweise können mit diesem Testverfahren daher die Prozesse in den anaeroben Fluss- und Seesedimenten abgeschätzt werden (OECD, 2003a).

Im Rahmen der Bewertung von chemischen Stoffen gibt es nun ein neues OECD-Standardtestverfahren, OECD 309 (OECD, 2003a; OECD, 2004) für die Beurteilung der Abbaubarkeit bei tiefen Stoffkonzentrationen. Damit sollen Aussagen über den Abbau im Konzentrationsbereich 1-100 µg/l gemacht werden können. Das Testverfahren basiert jedoch auf <sup>14</sup>C-markierten Stoffen oder Einzelstoffanalytik und ist dementsprechend aufwändig. Ausserdem werden Aussagen für Konzentrationen unter 1 µg/l weiterhin nicht möglich sein.

#### b) Forschung im Labormassstab

Bei der Forschung im Labormassstab werden prinzipiell ähnliche Abbauprozesse verwendet. Auf der Grundlage eines beobachteten Abbaus in der Umwelt können beispielsweise Grundwassersäulen oder Mikrokosmen eingerichtet werden. Diese Systeme können während Monaten oder Jahren betrieben werden, bis sich die für den betreffenden Abbau spezialisierten Organismen gebildet haben. Die Bedingungen sind dabei selektiv, da den Bakterien keine weiteren Substrate zur Verfügung gestellt werden. Dies erlaubt die Entwicklung von adaptierten Mikroorganismenpopulationen. Beispiele dafür sind der aerobe Abbau von 1,2-Dichloroethan (Stucki et al., 1992), der denitrifizierende Abbau von Toluol (Kuhn et al., 1985) in Grundwassersäulen oder der denitrifizierende Abbau von Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) in Mikrokosmen (Bregnard et al.,

1997). Weitere Schritte sind die anschließende Anreicherung aktiver Mischkulturen in Flüssigmedium, bis zur Isolation von Reinkulturen.

Die Forschung im Labormassstab verwendet nach Möglichkeit eine substanzspezifische Analytik, um den Primärabbau oder das Auftreten von Metaboliten zu quantifizieren. Zudem werden Kohlenstoffbilanzen (beispielsweise durch den Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen) oder Elektronenbilanzen eingesetzt, um eine Kopplung des Abbaus mit anderen metabolischen Prozessen aufzuzeigen.

Ein biologischer Abbau ist häufig stereoselektiv, so dass eine spezialisierte Analytik mit Enantiomerentrennung verwendet wird, um den Abbau chiraler Verbindungen anzuzeigen. Diese Methode wurde beispielsweise beim Abbau chiraler Pflanzenschutzmitteln eingesetzt (Buerge et al., 2003b; Müller and Kohler, 2004; Zipper et al., 1999; Zipper et al., 1998).

Auch bei Untersuchungen im Rahmen der Forschung werden meistens hohe Konzentrationen eingesetzt. Ein beobachteter Abbau im Labor bedeutet nicht zwingend, dass der entsprechende Stoff auch unter natürlichen Bedingungen effizient abgebaut wird. Als mögliche Ursachen kommen eine geringe Wachstumsrate der Mikroorganismen, die Verfügbarkeit von anderen leichter abbaubaren Verbindungen, zu geringe Konzentrationen oder nicht optimale Abbaubedingungen in Frage. Zudem sind die im Labor herangezögten Organismen den natürlichen Lebensumständen nicht gewachsen.

#### c) Feldversuche

Untersuchungen direkt im Feld (*in-situ*) haben eine deutlich höhere Aussagekraft, da der Abbau bei den dort vorkommenden (realen) Konzentrationen und Bedingungen (pH, Temperatur, Elektronenakzeptoren, weitere Schadstoffe, etc.) untersucht werden.

Auf der einen Seite braucht es Massenbilanzen, um den Abbau beispielsweise in einer Kläranlage quantifizieren zu können. Solche Studien wurden insbesondere bei Tensiden vielfach durchgeführt (Alder et al., 1997; Matthijs et al., 1999; Wettstein, 2004). Auf der anderen Seite braucht es Methoden, um den biologischen Abbau direkt im Feld nachweisen und quantifizieren zu können; d.h. die Mineralisierung muss von weiteren Prozessen wie Adsorption oder Verdünnung unterschieden werden können.

In den letzten Jahren haben sich sog. Isotopenmessungen zum Nachweis des biologischen *in-situ* Abbaus durchgesetzt (Schmidt et al., 2004b). Die meisten chemischen Elemente besitzen stabile Isotope. So kommt zum Beispiel Kohlenstoff sowohl mit der Masse 12 ( $^{12}\text{C}$ ) als auch mit der Masse 13 ( $^{13}\text{C}$ ) vor. Beide Isotope sind Bestandteil aller kohlenstoffhaltigen Substanzen. Transformationsprozesse organischer Substanzen (mikrobieller Abbau, chemische Reaktionen), bei denen Bindungen gebrochen und/oder gebildet werden, verändern deren Isotopenverhältnisse, da beim Abbau beispielsweise die Bindungen mit leichteren Isotopen schneller gespalten werden. Diese Isotopenfraktionierung kann an einem kontaminierten Standort genutzt werden um Hinweise zu erhalten, ob ein *in-situ* Abbau von Schadstoffen stattfindet (Berg et al., 2005). Die Isotopenfraktionierung wurde beispielsweise zum Nachweis der Dechlorierung von Trichlorethen, cis, 1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid (Bloom et al., 2000) oder beim Abbau von MTBE (Hunkeler et al., 2001; Kolhatkar et al., 2002; Schmidt et al., 2004b) eingesetzt.

Eine weitere Methode zum Nachweis des *in-situ* Abbau ist der sog. 'push-pull' Test, der insbesondere zum Nachweis des Abbaus von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser eingesetzt wurde (Pombo et al., 2002; Schroth et al., 2001). Dabei wird eine Lösung mit einem nicht reaktiven Tracer, sowie einem oder mehreren reaktiven Stoffen (z.B. Substrate) in einen Grundwasserleiter initiiert ('pushed'). Nach einer bestimmten Inkubationszeit wird die Testlösung resp. Grundwasser wieder gepumpt ('pulled'), wobei im Vergleich zum Tracer Abbauraten berechnet werden können (Schroth et al., 2001).

#### d) Berechnung von Abbauraten / Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Im Rahmen der chemischen Risikobewertungen werden Abbauraten für die Kläranlage oder für das Oberflächengewässer aus den Resultaten von OECD-Standardtestverfahren abgeleitet (European Commission, 2003g). Diese Berechnung basiert auf dem ursprünglichen Modell von Cowan (Cowan et al., 1993), wurde jedoch in den späteren Jahren immer mehr verfeinert. Andere Autoren, wie beispielsweise Federle (Federle et al., 1997) versuchten, Mineralisierungsraten aus dem OECD 301 B Test (CO<sub>2</sub> Evolution Test) abzuleiten.

Ein anderer Ansatz ist die Abschätzung des biologischen Abbaus aus der chemischen Struktur. Verschiedene sog. quantitative Struktur-Aktivitätsbeziehungen (QSAR) wurden beispielsweise von Loonen (Loonen et al., 1999) und Jaworska (Jaworska et al., 2003) beschrieben. Auch die amerikanische Environmental Protection Agency hat in ihrem Computerprogramm zur Abschätzung von Stoffdaten (EPI Suite Version 3.12 vom 30. November 2004) solche QSAR integriert (EPA, 2004a). Weitere Modelle, die auch mögliche Abbauege aufgrund der molekularen Struktur berechnen, sind in der Literatur beschrieben (Boxall et al., 2004).

- ⇒ *Bei Standardtestverfahren zur Bestimmung des biologischen Abbaus werden Stoffe in hohen Konzentrationen eingesetzt. Sie sind deshalb nur bedingt auf Abwasserreinigungsanlagen oder aquatische Umweltsysteme übertragbar und erlauben keine Aussagen zur Abbaubarkeit der Stoffe im Spurenbereich. Ausserdem ist eine Metabolitenbildung meist nicht erkennbar und es kann aufgrund der Testdauer von nur 28 Tagen nicht zwischen "nicht abbaubar" und zu kurzer Adaptationszeit unterschieden werden.*
- ⇒ *Neuere Standardtestverfahren für die Beurteilung der Abbaubarkeit bei tiefen Stoffkonzentrationen sind analytisch sehr Aufwändig und erlauben weiterhin keine Aussagen für Konzentrationen unter 1 µg/L.*
- ⇒ *Mit den heutigen Forschungsmethoden kann die Abbaubarkeit von Stoffen im Spurenbereich im Labormassstab untersucht werden. Die Resultate sind jedoch häufig nicht auf reale Systeme übertragbar.*
- ⇒ *Feldversuche haben eine deutliche höhere Aussagekraft, da sie unter realen Bedingungen durchgeführt werden. Die Forschung kennt verschiedene Methoden, welche in Einzelfällen zu guten Aussagen bezüglich der Abbaubarkeit von Stoffen im Spurenbereich führten.*
- ⇒ *Es existieren verschiedene theoretische Ansätze zur Bestimmung von Abbauraten aufgrund der chemischen Struktur der Stoffe, welche für Abschätzungen im Sinne von Screenings allgemeine Aussagen zulassen.*

### 3.2.4 Grenzen des biologischen Abbaus

#### 3.2.4.1 Datenlücken

Für viele organische Stoffe existieren keine oder nur rudimentäre Abbaubarkeitsdaten. In der EU wurde der Schutz der Umwelt vor gefährlichen Stoffen (Industriechemikalien) erst 1979 im Chemikaliengesetz verankert. Eine Prüfpflicht für die Auswirkungen auf die Umwelt besteht erst seit 1992 (European Commission, 1992). Allerdings galt dies nur für sog. Neustoffe. Altstoffe wurden während der internationalen Bewertungsprogramme teilweise nachgeprüft oder die Hersteller liessen die Abbaubarkeit im Hinblick auf die Havarienvorsorge freiwillig ermitteln. Für Pharmawirkstoffe gibt es aktuell nur einen Entwurf mit Vorgaben für eine Umweltrisikobewertung (EMA, 2005). Einzig zu den Pflanzenschutzmitteln ist durch das detaillierte Zulassungsverfahren der Pflanzenschutzmittelverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2005c), basierend auf einer international harmonisierter Qualitätsbeurteilung von FAO und WHO (FAO, 2004; FAO/WHO, 2002), die Datenlage besser.

Daten zum anaeroben Abbau sind selten. Dieser Parameter wird nicht für Einstufungszwecke, sondern nur für die Abschätzung des Umweltverhaltens im Rahmen einer Risikobewertung verwendet. In der Praxis ist man dazu übergegangen, diejenigen synthetischen organischen Stoffe hinsichtlich anaeroben Abbaus zu untersuchen, welche stark an organische Materialien adsorbieren (Adsorption an Klärschlamm und Sedimente) und somit mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Umwelt einem anaeroben Abbau ausgesetzt sind.

#### 3.2.4.2 Stoffeigenschaften

Die chemische Struktur einer organischen Verbindung bestimmt weitgehend die biologische Abbaubarkeit. Unter aeroben Bedingungen wird die biologische Abbaubarkeit durch Substituenten wie -F, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H oder tert.-butyl reduziert. Entsprechende Beispiele sind für unterschiedliche Anwendungsgebiete von organischen Stoffen bekannt: Polybromierte Diphenylether (Flammschutzmittel), Triclosan (Biozid in Körperpflegeprodukten), Moschusverbindungen (Geruchsstoffe in Parfüms), Perfluoralkylsulfonate (Schutzstoff Teppichindustrie), Trinitrotoluol (Explosivstoff), MTBE (Benzinzusatzstoff), Atrazin (Pflanzenschutzmittel), Diclofenac (Pharmawirkstoff).

Neben der chemischen Struktur beeinflussen auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften die Abbaubarkeit in der Umwelt. Flüchtige Verbindungen können beispielsweise aus Belebungsbecken von Abwasserreinigungsanlagen und aus Oberflächengewässern gestrippt und somit einem biologischen Abbau entzogen werden. Die Adsorption von Verbindungen an Klärschlamm in Abwasserreinigungsanlagen, an organisches Material bzw. an Sedimente in Oberflächengewässern und in Böden führt zu einer geringeren Bioverfügbarkeit und somit zu einem verminderten Abbau (z.B.: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Nonylphenol, chlorierte Aromaten).

### 3.2.4.3 Restkonzentrationen

Auch gut abbaubare Stoffe werden meist nicht vollständig eliminiert. Typischerweise verbleiben geringe Konzentrationen. Diese Restkonzentrationen werden auch bei natürlichen organischen Stoffen wie beispielsweise Glukose (1-100 µg/l beim Abbau eines einzelnen Substrats durch Reinkulturen im Chemostat) beobachtet (Egli, 2004). Bei gewissen auch gut abbaubaren Schadstoffen, wie beispielsweise Estradiol, Bisphenol A, Phenol, Benzol, Toluol wurde im Auslauf von Kläranlagen Restkonzentrationen im µg/l-Bereich gemessen (Andersen et al., 2003; Patterson and Kodukala, 1981; Wettstein et al., 2002).

Bei tiefen Konzentrationen können Mikroorganismen ihren Energiestoffwechsel nicht mehr decken und deshalb nicht mehr wachsen. Folgende Ursachen können für diese "Ineffizienz" bei tiefen Konzentrationen verantwortlich gemacht werden:

- Ineffiziente Enzymkinetik (hoher  $K_m$ -Wert)
- Fehlende Induktion der entsprechenden Abbauenzyme
- Ungenügende Aufnahme (Transport) der Verbindung in die Mikroorganismen
- Substrataffinität (evtl. ist ein energetisch günstigeres Substrat vorhanden)

Durch verschiedene Reaktorsysteme resp. technische Massnahmen kann die Restsubstratkonzentration im Vergleich zu einem Chemostat vermindert werden (vgl. auch Kapitel 5.2.2, Seite 176):

- Erhöhung des Schlammalters
- Verlängerung der hydraulischen Aufenthaltszeit durch Vergrößerung des Belüftungsbeckens oder durch Nachschaltung eines Sandfilters
- Modifikation des Reaktorsystems: Plug-Flow statt Chemostat

### 3.2.4.4 Abbaukinetik

Die in der Umwelt zu erwartenden Konzentrationen sind abhängig von der Geschwindigkeit des biologischen Abbaus. Wie schnell Mikroorganismen wachsen und somit organische Stoffe abbauen können, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Abbaukinetik wird durch die so genannte Monod-Kinetik definiert. Die maximale Wachstumsrate von Mikroorganismen kann je nach Spezies, Art der abzubauenen Verbindung und den Umweltbedingungen stark variieren. Die "Effizienz" der am Abbau beteiligten Enzyme beeinflusst zusätzlich die Wachstumsrate und die zu erwartende Restkonzentration. Die Wachstumsrate ihrerseits ist von der Konzentration des abzubauenen Stoffes abhängig. Bei kleinen Konzentrationen (typischerweise <100 µg/l) kann die Abbaurate vereinfacht als linear abhängig von der Stoffkonzentration betrachtet werden (Kinetik 1. Ordnung, vgl. Kapitel 5.2.1, Seite 172).

Neben der Konzentration im Wasser spielt auch der Stofftransport in die Mikroorganismen eine wichtige Rolle. Bei geringen Konzentrationen ist der Stofftransport in die Mik-

roorganismen zu gering, um den Energiebedarf zu decken, so dass kein Wachstum mehr stattfinden kann.

Bei hohen Substratkonzentrationen bevorzugen Mikroorganismen meist diejenigen Stoffe, die für sie leichter zugänglich sind und eine höhere Wachstumsrate erlauben. Dies führt dazu, dass schwerer abbaubare Stoffe erst dann abgebaut werden, wenn die übrigen leicht abbaubaren Stoffe bereits eliminiert wurden (diauxisches Wachstum). Kinetische Studien mit bis zu 6 verschiedenen Zuckern wurden von Lendenmann zu diesem Thema beschrieben (Lendenmann et al., 1996).

Es ist jedoch fraglich, ob organische Mikroverunreinigungen überhaupt zum Wachstum beitragen. Unter Umständen finden lediglich Cometabolismus und Mischsubstratwachstum statt. Cometabolismus wurde bereits in Kapitel 3.2.3.4 (Seite 69) beschrieben. Mischsubstratwachstum wurde häufig unter Kohlenstoff - limitierenden Bedingungen (tiefen Substratkonzentrationen) beobachtet. Beispiele dafür sind der simultane Abbau des Komplexbildners NTA mit Glucose (Bally and Egli, 1996), Essigsäure mit para-Toluolsulfonat (Tien, 1997), Fructose mit 2,4-D (Füchslin, 2002) oder Succinat mit Benzol (Bucheli-Witschel and Egli, 2001).

Die gleichzeitige Nutzung von organischen Mikroverunreinigungen mit natürlich vorkommenden Substraten bieten den Mikroorganismen wichtige Vorteile wie beispielsweise (Egli, 2004):

- Wettbewerbsvorteil beim Abbau von Stoffen bei niedrigen Konzentrationen
- eine erhöhte Fähigkeit auf Änderungen im Substratangebot zu reagieren

Die vorhandenen Informationen aus der Forschung weisen darauf hin, dass gewisse Stoffe unter natürlichen Bedingungen abgebaut werden können, auch wenn sie im ng/l-Bereich oder darunter vorkommen. Die Fragen, wie dies für gewisse Stoffe möglich ist, während andere Stoffe bei tiefen Konzentrationen nicht mehr genützt werden können, sind jedoch nicht beantwortet (Egli, 2004).

#### 3.2.4.5 Adaptation

Mikroorganismen haben die Fähigkeit sich an neue Stoffe zu adaptieren, so dass eine Vielzahl von anthropogenen Verbindungen, die natürlicherweise nicht vorkommen, abgebaut werden können. Je nach Verbindung ist die Adaptation ein sehr langsamer Prozess, der teilweise auf Veränderungen im Erbgut der Mikroorganismen beruht. Die adaptierten Spezialisten wachsen oft verhältnismässig langsam, was u.a. darauf zurückzuführen ist, dass die entsprechenden Enzyme nicht optimal an den abzubauenden Stoff angepasst sind.

Eine andere Form von Adaptation spielt sich in Mischpopulationen (z.B.: Belebtschlamm) ab. Hier sind die abbauenden Mikroorganismen zwar vorhanden, doch ist die zahlenmässig geringe Population nicht in der Lage eine genügende Abbauleistung zu erbringen. Da diese Spezialisten oft langsam wachsen, benötigt deren Aufbau Zeit. Stossbelastungen beziehungsweise ein tiefes Schlammalter führen dazu, dass die notwendige Population nicht erreicht wird und somit der Abbau ungenügend bleibt. Durch

die Anwendung von Festkörperreaktoren (hohes Schlammalter) bzw. die Zugabe von spezifischen Mikroorganismen kann der Abbauprozess verbessert werden.

Untersuchungen zum Abbau von organischen Mikroverunreinigungen als Einzelstoffe haben gezeigt, dass für viele Schadstoffe der Schwellenwert zur Induktion der abbauenden Mikroorganismen im Auslauf von Kläranlagen überschritten wird (IAWR, 2003). Gemäss den Autoren dieser Studie gelangen dadurch adaptierte Organismen in den Vorfluter, was einen weiteren Abbau wahrscheinlich macht.

Die Prozesse bei der Adaptation an organische Mikroverunreinigungen sind nicht klar. Da die Konzentrationen der organischen Mikroverunreinigungen nicht ausreichen, um einen bedeutenden Beitrag zum Zellwachstum zu leisten, könnte erwartet werden, dass die Transformation von organischen Mikroverunreinigungen mittels Enzymen geschieht, die durch andere Umwelteinflüsse induziert worden sind. Man könnte daher eher von einer Adaptation an Umweltbedingungen, welche einen Abbau resp. eine Transformation von organischen Mikroverunreinigungen erlauben, sprechen.

- ⇒ *Für viele organische Stoffe existieren keine oder nur rudimentäre Abbaubarkeitsdaten. Dies trifft vor allem bei Industriechemikalien, aber auch bei Pharmaka zu. Eine bessere Datenlage findet man hingegen bei Pflanzenschutzmitteln. Daten zum anaeroben Abbau sind allgemein selten.*
- ⇒ *Nicht optimale Bedingungen (tiefe Temperaturen, Redoxverhältnisse, pH-Wert, Nährstoffmangel etc.) hemmen den biologischen Abbau in Abwasserreinigungsanlagen, Grundwasser, Oberflächengewässer und Boden.*
- ⇒ *Bei hohen Substratkonzentrationen, wie man es z.B. in Abwasserreinigungsanlagen antrifft, bevorzugen Mikroorganismen meist diejenigen Stoffe, die für sie leichter zugänglich sind und eine höhere Wachstumsrate erlauben.*
- ⇒ *Bei tiefen Konzentrationen in Gewässern ist der Abbau durch den geringen Massentransfer in die Mikroorganismen, bzw. durch die geringe Abbaukinetik limitiert.*
- ⇒ *Basierend auf dem heutigen Wissensstand ist es fraglich, ob organische Mikroverunreinigungen überhaupt zum Wachstum von Mikroorganismen beitragen. Es wird vermutet, dass deren Abbau hauptsächlich auf cometabolische Prozesse zurückzuführen ist, was bei einigen Stoffen auch beobachtet wurde. Es bestehen hier jedoch grosse Wissenslücken.*

### **3.2.5 Problematik der Metaboliten**

Beim Abbau können Metaboliten entstehen, die in der Umwelt nachweisbar sind bzw. in Umweltkompartimenten akkumulieren können. Metaboliten bestimmter Verbindungen können in Gewässern gleich häufig oder sogar häufiger als ihre Ausgangsverbindung auftreten (Boxall et al., 2004). Welche Metaboliten gebildet werden, wird durch das Umweltkompartiment, oder bei Emissionen in das Abwassersystem durch die Verfahrenstechnik bestimmt. Eine Zusammenstellung von Messdaten durch Boxall et al zeigt, dass die gebildeten Metaboliten häufig persistenter als ihre Ausgangsstoffe sind (Boxall et al.,

2004). Die Autoren der Studie relativieren jedoch diesen Befund mit der Feststellung, dass weniger persistente Metaboliten gerade wegen ihrer besseren Abbaubarkeit auch weniger gemessen werden. Biologische Transformationsprozesse führen oft zu polaren und besser wasserlöslichen Stoffen. Metaboliten können daher ganz andere Transporteigenschaften als ihre Ausgangsstoffe haben. Ein weiterer Datenvergleich aus Boxall et al. kommt zum Schluss, dass in den meisten Fällen die Metaboliten eine geringere oder die gleiche Toxizität, wie ihre Ausgangsprodukte aufweisen (Boxall et al., 2004). Allerdings konnte in Spezialfällen auch eine höhere Toxizität der Metaboliten festgestellt werden.

Ein Beispiel eines Metaboliten mit höherer Toxizität, grösserer Persistenz und verändertem Transportverhalten ist Nonylphenol, welches aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum endogenen Hormon 17 $\beta$ -estradiol eine östrogene Aktivität aufweist. Nonylphenol ist ein Abbauprodukt der gut wasserlöslichen Nonylphenolpolyethoxylate, welche in der Kläranlage nicht vollständig abgebaut werden (Wettstein, 2004). Nonylphenol ist schlechter wasserlöslich als die Ausgangsverbindung und wird zum Teil an den Belebtschlamm adsorbiert (Ahel et al., 1994a). Die im Auslauf gemessenen Konzentrationen adsorbieren in Oberflächengewässern an organisches Material und gelangen so in die Sedimente. Da Nonylphenol unter anaeroben Bedingungen nicht abgebaut wird, verbleibt Nonylphenol im Faulschlamm bzw. in Sedimenten (Giger and Alder, 2002).

Beim anaeroben Abbau von Trichlorethen und Tetrachlorethen (z.B.: Grundwasserverunreinigung durch chemische Reinigungsbetriebe) können als Metaboliten cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid auftreten. Vinylchlorid wirkt krebserzeugend. Je nach Umweltbedingungen findet unter aeroben oder anaeroben Bedingungen (z.B.: im Abstromgebiet der Grundwasserverunreinigung) eine Mineralisierung zu CO<sub>2</sub> und Salzsäure oder Ethen statt (Wiedemeier et al., 1999).

Bei der Risikobewertung von Agrochemikalien werden neben den Wirkstoffen auch die Abbauprodukte in die Bewertung miteinbezogen, im Bewusstsein, dass diese Substanzen auch toxisch sein können und dadurch gemeinsam (in der Regel additiv) mit den Ausgangssubstanzen wirken (Boxall et al., 2004). Diese Informationen fehlen für viele Industriechemikalien, wie Duftstoffe, polybromierte Flammschutzmittel, fluorierte Alkane, etc. Ausnahmen sind beispielsweise die oben erwähnten Stoffe Nonylphenol und Vinylchlorid.

- ⇒ *Abbauprodukte (Metaboliten) vieler organischer Mikroverunreinigungen werden gleichhäufig oder häufiger als ihre Ausgangsstoffe in Gewässern nachgewiesen. Sie können sich in ihrer Persistenz, ihrem Transportverhalten und ihrer Toxizität zum Ausgangsstoff unterscheiden und sollten daher bei der Risikobewertung eines Stoffes miteinbezogen werden.*
- ⇒ *Da Abbauege und Metaboliten der Stoffgruppe „Pflanzenschutzmittel“ bereits gut untersucht sind, sollten vermehrt andere Stoffgruppen mit potentiellen Mikroverunreinigungen auf ihre Metabolitenbildung hin erforscht werden.*
- ⇒ *Dazu begleitend sollten auch theoretische Prognoseansätze entwickelt, oder bestehende Modelle im Hinblick auf ihre Aussagekraft für natürliche Umweltsysteme weiterentwickelt werden.*

### 3.2.6 Toxizität

#### 3.2.6.1 Toxikologische Wirkung

##### **Toxikologie**

Die Toxikologie beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen von chemischen Stoffen mit dem Organismus, insbesondere mit den Effekten auf den Menschen (Humantoxikologie).

Die ursprüngliche Giftdefinition impliziert, dass es von jedem Stoff eine Dosis gibt, welche nicht toxisch ist. Erst über einer gewissen Schwellenkonzentration setzt die Giftwirkung ein. In der modernen Toxikologie findet dieses Konzept der kritischen Schwellenkonzentration immer noch Anwendung, man spricht beispielsweise vom sog. „No-Adverse-Effect-Level“ (NOAEL), d.h. jener Giftkonzentration, welche in einem Organismus keine erkennbaren Schädigungen hinterlässt. Der NOAEL bei nicht karzinogenen Effekten wird als Richtwert für die Festlegung von tolerierbaren Giftexpositionen des Menschen, dem sogenannten „Admissible Daily Intake“ (ADI), verwendet.

Die Arbeitsgebiete der Toxikologie beinhalten u.a.:

- Klinische Toxikologie: Verhütung und Behandlung akuter und chronischer Vergiftungen
- Arbeitsplatzhygiene: Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz durch Einhaltung stoffspezifischer Grenzwerte (MAK-Werte)
- Rückstandstoxikologie (auch: Lebensmitteltoxikologie)

##### **Ökotoxikologie**

Bei der Ökotoxikologie liegt der Fokus in erster Linie auf dem Verständnis der Auswirkungen von chemischen Stoffen auf die Organismen in der Umwelt. Dabei werden Schadstoffwirkungen nicht nur auf Einzelorganismen, sondern auf alle biologischen Ebenen, wie Zellen, Lebewesen, Populationen, Lebensgemeinschaften und das Ökosystem als Ganzes untersucht.

Grundlagen zur Ökotoxikologie finden sich u.a. in Büchern von Fent (Fent, 2003), Forbes (Forbes and Forbes, 1997) und Newman (Newman and Unger, 2003).

Die ökotoxische Wirkung eines Stoffes hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Wasserlöslichkeit, Dampfdruck,  $\log K_{OW}$ ), der biologischen Verfügbarkeit sowie der Konzentration des Stoffes in der Umwelt ab. Zentral sind Wirkungen auf der Ebene von Molekülen, Zellen und Organismen, da sich ökotoxische Effekte dadurch bis auf die höheren Ebenen der Populationen und Ökosysteme auswirken können.

Direkte toxische Wirkungen beeinträchtigen die Lebensfunktionen eines Organismus während indirekte Wirkungen erst sekundär durch Beeinträchtigung ökologischer Beziehungen (z.B. Räuber-Beute) hervorgerufen werden. Direkte Wirkungen können reversibel (Regeneration von geschädigtem Gewebe oder Erholung von unspezifischen toxischen Wirkungen, Narkose) oder irreversibel (z.B. Mutagenität, Tod) sein. Eine akute

Toxizität tritt innerhalb von kurzer Zeit auf, eine chronische erst nach einer längeren Einwirkungszeit.

### 3.2.6.2 Chemikaliengesetzgebung

Die Chemikaliengesetzgebung in der Schweiz wird aktuell im Rahmen des Verordnungsprojekts PARCHEM<sup>1</sup> weitgehend mit den entsprechenden Richtlinien in der Europäischen Union<sup>2</sup> harmonisiert.

Stoffe und Zubereitungen werden im Rahmen der Chemikaliengesetzgebung aufgrund ihrer inhärenten stofflichen Eigenschaften gemäss ihrer Gefährlichkeit eingestuft (physikalisch-chemische, toxikologische und ökologische Eigenschaften). Die Einstufung und Kennzeichnung erfolgt nach den Anforderungen des sog. 'EU Labeling Guide' (European Commission, 2001f).

#### **Toxikologie**

Generell werden die toxikologischen Wirkungen über Exposition (akut, chronisch), Expositionspfade (oral, dermal, inhalativ), Wirkungsort (lokal, systemisch) und Mechanismus (unspezifisch-narkotisch, spezifisch) unterschieden. Die Testmethoden sind in diversen EU-Richtlinien<sup>2</sup> oder in den OECD-Guidelines (OECD, 2004) beschrieben.

Die verschiedenen in Tab 17 aufgelisteten toxikologischen Endpunkte werden in der EU bei der Einstufung und Kennzeichnung im Rahmen des 'EU Labeling Guide' unterschieden (European Commission, 2001f) oder sind Gegenstand der aktuellen Diskussion bei der Anpassung der Chemikaliengesetzgebung sowie bei der Ausarbeitung neuer Testvorschriften für Chemikalien (BUWAL, 1999b; European Commission, 2001c; OECD, 2002; OECD, 2003b).

---

<sup>1</sup> <http://www.bag.admin.ch/parchem/allg/d/index.htm>

<sup>2</sup> <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/de/repert/1330.htm#133018>

Tab 17: Toxikologische Endpunkte.

Toxikologische Endpunkte	Beobachtete Effekte / Testverfahren	Verfügbarkeit von akzeptierten Daten für die Einstufung
Akute Toxizität	Tod oder irreversible Schäden nach einmaliger Exposition	+++
Subakute, subchronische oder chronische Toxizität	eindeutige funktionelle Störungen oder morphologische Änderungen von toxikologischer Bedeutung bei wiederholter oder längerer Exposition	+
Ätzende Wirkungen	Zerstörung der Haut in ihrer gesamten Dicke	++
Reizende Wirkungen	Länger andauernde Entzündungen der Haut, der Augen oder der Atemwege	++
Sensibilisierende Wirkungen	Kontaktdermatitis durch Hautkontakt oder Asthma durch Einatmen	+
Kumulative Wirkungen	Anreicherung im Körper	+
Schädigung über Muttermilch	Beeinträchtigung der Laktation oder Beeinträchtigung der Gesundheit des gestillten Säuglings	-
Krebserzeugende Wirkungen	Entstehung von Krebs (Karzinogenität)	+
Erbgutverändernde Wirkungen	Mutationen in Keimzellen (vererbare Schäden) und somatische Mutationen (Erbgutänderungen in Körperzellen)	++
Fortpflanzungsgefährdende Wirkungen	Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit Schädliche Auswirkungen auf die Entwicklung des Fötus im Mutterleib (Teratogenität)	-
Endokrine Wirkungen	Schädigung eines endokrinen Organs oder Änderung der Funktion desselben Interaktion mit Rezeptoren Veränderung des Hormonmetabolismus im endokrinen Organ oder peripher am Wirkort Sekundäre Wirkungen (Krebs, Verhaltensänderungen, Reproduktionsstörungen) Beispiel für <i>in vitro</i> Tests: <i>in vitro</i> ER-CALUX reporter gene assay (Legler, 1999)	- <sup>1)</sup>

+++ Daten sehr häufig vorhanden  
++ viele Daten vorhanden

+ Daten teilweise vorhanden  
- Daten kaum vorhanden

<sup>1)</sup> zu endokrinen Wirkungen *in vitro* wurden viele Daten publiziert. Diese werden jedoch sehr selten für die Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen verwendet. Auch werden diese Testverfahren bisher nicht als Standardtests für die Chemikalienbeurteilung in Betracht gezogen.

Daten für direkte toxische Wirkungen stammen in der Regel aus Tierversuchen. Für eine Einstufung als sensibilisierend werden jedoch epidemiologische Daten aus der Exposition beim Menschen für eine Beurteilung berücksichtigt. Auch bei der Einstufung in der EU als erwiesene krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe der Kategorie 1 oder bei der WHO als Karzinogene der Gruppe 1 wird ein Kausalzusammenhang zu Wirkungen beim Menschen gefordert (European Commission, 2001f; IARC).

Für die Einstufung und Kennzeichnung gemäss Chemikaliengesetzgebung werden in erster Linie akute Toxizitätsprüfungen herangezogen. Dabei werden im Tierversuch

einmalig hohe Dosen bis 2000 mg/kg Körpergewicht zur Bestimmung der LD<sub>50</sub> verabreicht.

### Ökotoxikologie

Die verschiedenen in Tab 18 aufgelisteten ökotoxikologischen Endpunkte werden in der EU für die Einstufung und Kennzeichnung im Rahmen des 'EU Labeling Guide' (European Commission, 2001f) oder für die Risikobewertung (European Commission, 2003g) verwendet resp. sind Gegenstand der aktuellen Diskussion bei der Anpassung der Chemikaliengesetzgebung sowie bei der Ausarbeitung neuer Testvorschriften für Chemikalien (BUWAL, 1999b; European Commission, 2001c; OECD, 2002; OECD, 2003b).

Tab 18: Ökotoxikologische Endpunkte.

Ökotoxikologische Endpunkte	Beobachtete Effekte / Testverfahren	Verfügbarkeit von akzeptierten Daten für die Einstufung
Akute aquatische Toxizität	Akut toxische Wirkungen auf Wasserorganismen (z.B. Mortalität bei Fischen, Schwimmfähigkeit bei Daphnien, Wachstumshemmung bei einzelligen Grünalgen)	++
Chronische aquatische Toxizität	Chronisch toxische Wirkungen auf Wasserorganismen (z.B. verlängerter Fischtest, Überleben und Reproduktion bei Daphnien, Entwicklung und Überleben von Fischen in frühen Entwicklungsphasen, Wachstumstests mit Jungfischen, verlängerter Algentest)	+
Bakterientoxizität	Toxische Wirkungen auf die Bakterien in Kläranlagen	++
Toxizität auf Pflanzen	Wachstumshemmtest mit höheren Pflanzen oder Wasserlinsen	+
Toxizität auf Bodenlebewesen	Wirkungen auf Würmer, Metabolismusstudien mit Bodenmikroorganismen	+
Toxizität auf Insekten	Wirkungen auf Bienen (oral, dermal)	+
Toxizität auf Vögel	Akute Toxizität sowie Effekte auf Reproduktion	+
Endokrine Wirkungen ( <i>in vitro</i> oder <i>in vivo</i> )	Beispiele: - Yeast Estrogen Screen, YES (Routledge and Sumpter) - Chemical Activated Luciferase Gene Expression im Zebrafisch (Legler et al., 2000)	- <sup>1)</sup>

+++ Daten sehr häufig vorhanden

++ viele Daten vorhanden

+ Daten teilweise vorhanden

- Daten kaum vorhanden

<sup>1)</sup> zu endokrinen Wirkungen wurden viele Daten publiziert. Diese werden jedoch sehr selten für die Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen verwendet. Auch werden diese Testverfahren bisher nicht als Standardtests für die Chemikalienbeurteilung in Betracht gezogen.

Bei der Einstufung und Kennzeichnung chemischer Stoffe aufgrund ihrer Auswirkungen auf die Umwelt werden zusätzlich die biologische Abbaubarkeit und die Bioakkumulation (gemessen im Fisch oder über den log K<sub>OW</sub>) in Betracht gezogen.

Bei der akuten aquatischen Toxizität werden hohe Wasserkonzentrationen bis 100 mg/l getestet. Für die meisten Stoffe liegen allerhöchstens Daten zur akuten Toxizität vor.

Die Wirkungen von chemischen Stoffen mit gleichen funktionellen Gruppen können behelfsweise auch über quantitative Struktur- und Aktivitätsbeziehungen (QSAR) abgeschätzt werden. Beispiele dieser Ansätze sind u.a. in Bradbury (Bradbury et al., 2003) aufgeführt. Bei komplexen Verbindungen mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen müssen die Resultate solcher QSAR-Abschätzungen jedoch mit Vorsicht interpretiert werden.

### 3.2.6.3 Bewertung der Risiken von Stoffen

Risikobewertungen auf der Grundlage der Gefährlichkeitsabschätzung sowie der Expositionsabschätzung stützen sich in der Regel auf Daten aus subakuten, subchronischen oder, bevorzugt, chronischen Toxizitätstests. Diese Daten werden jedoch nur bei Stoffen erhoben, die direkt in der Umwelt eingesetzt werden (Agrochemikalien), die in grossen Mengen produziert werden und damit einem Altstoffprogramm (European Commission, 1993b) unterliegen oder für Stoffe, die aufgrund ihrer Gefährlichkeit prioritär betrachtet werden.

#### **Risikobewertung für den Menschen (vereinfacht)**

Im Rahmen einer Risikobewertung zur Charakterisierung der Toxizität für den Menschen werden Referenzdosen (RfD) abgeleitet. Die amerikanische Umweltbehörde U.S. Environmental Protection Agency (EPA) unterscheidet zwischen sog. RfD-Werten für nicht-karzinogene Wirkungen und sog. 'Slope Factors' (SF-Werte) für karzinogene Wirkungen (EPA, 1993). Diese Werte werden beispielsweise für die Ableitung risikobasierter Sanierungsziele, 'Preliminary Remediation Goals' (PRGs) für Boden, Luft und Trinkwasser verwendet (EPA, 2002b).

Der RfD-Wert ist die tägliche Dosis eines Stoffes in mg/kg Körpergewicht, die ein Mensch ein Leben lang aufnehmen kann, ohne dass er dadurch nachteilige Wirkungen auf seine Gesundheit zu erwarten hat. RfD-Werte lassen sich über Unsicherheitsfaktoren aus längerfristigen Toxizitätsprüfungen ableiten. Dabei werden je nach Verfügbarkeit entweder NOAEL- (No-Observed-Adverse-Effect-Level) oder LOAEL-Werte (Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level) für eine Beurteilung herangezogen.

Vereinfacht werden für die Ableitung eines RfD-Werts für nicht-karzinogene Wirkungen folgende Unsicherheitsfaktoren verwendet, wobei auch zusätzlich sog. Modifizierungsfaktoren ('Expert Judgement') miteinbezogen werden können (EPA, 1993). Unsicherheitsfaktoren werden für die Extrapolation von einem LOAEL zu einem NOAEL, von subchronischen auf chronische Daten, von Langzeitstudien mit Tieren auf den Menschen sowie auch für die Berücksichtigung empfindlicher Menschengruppen angewendet:

<b>Toxikologischer Endpunkt</b>	<b>Unsicherheitsfaktoren</b>
NOAEL <sub>chronisch</sub>	100
LOAEL <sub>chronisch</sub>	1000
NOAEL <sub>subchronisch</sub>	1000
LOAEL <sub>subchronisch</sub>	10000

Bei krebserzeugenden Stoffen ergibt die tägliche Dosis multipliziert mit dem SF-Wert das statistische Risiko, über einen gewissen Zeitraum an Krebs zu erkranken. Die Einheiten des SF-Werts sind  $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})^{-1}$ . Die krebserzeugende Wirkung unterliegt keiner Dosis/Wirkungs-Beziehung. Es wird daher ein tolerables Krebsrisiko festgelegt.

Auch für die Ableitung der Konzentrationswerte der Altlasten-Verordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2000c) wurden RfD- und SF-Werte als zusätzliches Bewertungskriterium miteinbezogen. Dabei wurde das folgende Szenario gewählt:

- 70 kg Körpergewicht, kein spezifisches Kinderszenario
- Exposition 365 Tage pro Jahr während 70 Jahren
- Konsum von 2 Liter Trinkwasser pro Tag
- tolerierbares Krebsrisiko:  $10^{-5}$

Chronische Toxizitätstests liegen, wie bereits erwähnt, nur für die wenigsten Stoffe und Stoffgruppen vor. In den meisten Fällen liegen höchstens  $\text{LD}_{50}$ -Werte aus akuten Toxizitätsstudien mit Nagern vor. Eine Risikobewertung auf der Grundlage von  $\text{LD}_{50}$ -Werten wird in gesetzlichen Richtlinien gar nicht in Betracht gezogen (EPA, 1993; European Commission, 2003g) und ist wissenschaftlich aufgrund der unbekanntenen Dosis-Wirkungs-Beziehung und den unterschiedlichen Mechanismen bei akuter und chronischer Toxizität im Prinzip nicht möglich. Es hat sich jedoch in einem pragmatischen Ansatz gezeigt, dass RfD-Werte aus  $\text{LD}_{50}$ -Werten über einen Unsicherheitsfaktor von  $10^6$  für eine grobe Abschätzung im Sinne eines Worst-case verwendet werden können, was auch bei der Ableitung der Konzentrationswerte der AltIV vorgesehen wurde.

Chronische Testverfahren werden generell auf der Grundlage von Daten zur akuten Toxizität durchgeführt. Aber auch bei chronischen Verfahren werden relativ hohe Konzentrationen bis zu 50 mg/kg Körpergewicht und Tag oder höher in Toxizitätstests mit Säugern verwendet (European Commission, 2001f).

Krebserzeugende Wirkungen werden teilweise bei Konzentrationen beobachtet, die die 'maximal verträgliche Dosis' überschreiten, was bei der Einstufung in der EU dazu führt, dass aus Tierversuchen vorliegende Anhaltspunkte nicht ausreichen, um einen Stoff als krebserzeugend Kategorie 2 (Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten) einzustufen (European Commission, 2001f).

Kann ein Stoff nicht aus epidemiologischen Studien als für den Menschen erwiesenermassen krebserzeugend eingestuft werden, hängt eine Beurteilung von der jeweiligen Interpretation von Karzinogenitätsstudien bei Tieren ab. Wichtig ist auch die Berücksichtigung des Vorsorgeprinzips. So stuft die U.S. EPA Stoffe eher als krebserzeugend ein. Ein Beispiel dafür ist der Benzinzusatzstoff Methyl-tert-butylether (MTBE). Für diesen gemäss bestehendem Kenntnisstand (BMG Engineering AG, 2004) nicht mutagenen und nicht genotoxischen Stoff liegen einige Daten zu Karzinogenitätsstudien vor. In einem chronischen Test wurde Raten oral während 2 Jahren täglich eine minimale Dosis von 250 mg/kg verfüttert. Bei diesen hohen und systemisch toxischen Dosen entstanden Tumore, wobei bei lebenslangen Studien ähnliche Tumore auch spontan entstehen können (European Commission, 2002a). Während die EU MTBE als Grenzfall zwischen einer Nichteinstufung und einer möglichen Einstufung als krebserzeugend betrachtet

(European Commission, 2002a) und die WHO die vorliegenden Daten als für eine Risikobewertung nicht geeignet bezeichnet (WHO, 1998), stuft die U.S. EPA MTBE als krebserzeugend ein (EPA, 2002b; OEHHA, 1999). Auch der Konzentrationswert für MTBE in der AltIV (Schweizerischer Bundesrat, 2000c) beruht auf dem SF-Wert der U.S. EPA für karzinogene Effekte.

### Umweltrisikobewertung (vereinfacht)

Auf Stufe Umwelt lässt sich aus den ökotoxikologischen Daten und dem fallweise zu wählenden Unsicherheitsfaktor eine maximal tolerierbare Konzentration abschätzen. Die verfügbaren Daten stammen entweder aus akuten Toxizitätstests, in denen eine mittlere Effektkonzentration ( $EC_{50}$ ) oder eine mittlere letale Konzentration ( $LC_{50}$ ) bestimmt wurde, oder aus Daten von chronischen Testverfahren, in denen diejenige Konzentration bestimmt wurde, bei der in längerfristigen Tests keine Effekte beobachtbar waren (No-Effect-Concentration, NOEC). Für die Ableitung der tolerierbaren Konzentration, der sog. Predicted-No-Effect-Concentration (PNEC), hat die EU die Unsicherheitsfaktoren auf der Basis der verfügbaren Daten festgelegt (European Commission, 2003g) (Tab 19). Die Konzepte zur Ableitung der PNEC werden laufend diskutiert und an neue Erkenntnisse aus der Praxis adaptiert (Chèvre, 2003; Roelofs et al., 2003).

Chronische Testverfahren werden generell auf der Grundlage von Daten zur akuten aquatischen Toxizität durchgeführt. Aber auch bei chronischen Verfahren werden relativ hohe Konzentrationen bis zu 1 mg/l oder höher in aquatischen Tests geprüft.

Tab 19: Ableitung der Predicted-No-Effect-Concentration (PNEC) in der EU, vereinfacht nach (European Commission, 2003g).

Verfügbare Daten aus Toxizitätstests	Faktoren für die Ableitung der PNEC
niedrigster akuter L(E)C <sub>50</sub> in einem Set mit Daten für Algen, Daphnie und Fisch	1000
1 chronischer NOEC (Fisch oder Daphnie)	100
2 chronische NOEC in einem Set mit Daten für Fisch und/oder Daphnie und/oder Alge	50
Chronische NOEC in einem Set mit Daten für Fisch, Daphnie und Alge	10

#### 3.2.6.4 Neuerungen bei der Beurteilung der toxikologischen Wirkung

Chronische Wirkungen betreffen Wachstum, Entwicklung und Reproduktion, jedoch auch die Schädigung lebenswichtiger Organe. Viele dieser Endpunkte werden bei der Chemikalienbewertung von prioritären Stoffen bereits erfasst. Dazu gehören die Untersuchungen einer potentiellen Verzögerung oder Reduktion des Wachstums, resp. die Bestimmung der Wachstumsrate, die Untersuchung der Wirkung von Stoffen während früher Lebensstadien sowie mögliche keimschädigende (teratogene) Effekte.

Zu den Effekten, die nun in den letzten Jahren, bzw. teilweise bereits Jahrzehnten in zunehmendem Masse untersucht wurden, gehören:

- **Wirkungen auf das Verhalten:** Dazu gehören u.a. Störungen des Orientierungs-, Bewegungs-, Schwimm-, Fress- und Lernverhaltens, wie sie bei Fischen beobachtet wurden. Auch Vermeidungsverhalten gegenüber Stoffen wird beobachtet. Im Falle von MTBE, beispielsweise fordert die EU-Risikobewertung infolge des sehr tiefen Geruchs- und Geschmacksschwellenwerts bei Fischen die Untersuchung des Vermeidungsverhaltens (European Commission, 2002a).
- **Wirkungen auf das Nervensystem:** Neurotoxizität wurde bei der Exposition mit toxischen Naturstoffen und Umweltchemikalien festgestellt. Dabei verändern diese Stoffe die normale Aktivität des Nervensystems. Neuronen werden in ihrer Aktivität verändert oder gar abgetötet. Neurotoxizität wurde bei der Exposition mit Schwermetallen wie Blei und Quecksilber sowie bei gewissen Nahrungsmitteln und Nahrungsmittelzusatzstoffen, Pestiziden, Lösungsmitteln, Kosmetika und einigen natürlich vorkommenden Stoffe beobachtet. Eine gute Übersicht bietet die Webpage des National Institute of Neurological Disorders and Stroke, NINDS<sup>1</sup>.
- **Endokrine Effekte:** Dazu gehören Veränderungen des Reproduktionsverhaltens, Einwirkungen auf das Hormonsystem, Veränderung des Gleichgewichts von Geschlechtshormonen, Verlust von Geschlechtszellen, Störung der Geschlechtsausbildung, sowie Sterilität und Geschlechtsumwandlung. Zukünftige Forschungsrichtungen wurden in einem Bericht der WHO skizziert (WHO et al., 2004).

Der Fokus bei der Untersuchung und Diskussion 'neuer' Effekte liegt eindeutig bei den endokrinen Wirkungen. Östrogene Stoffe wirken verweiblichend, während androgene Stoffe vermännlichend wirken. Darüber hinaus können Stoffe auch auf die Schilddrüse wirken.

Die überwiegenden endokrinen Effekte, die bei Stoffen beobachtet werden, sind östrogene Wirkungen. Es gilt jedoch zu beachten, dass die östrogenen Effekte auch prioritär untersucht wurden und für die Beurteilung dieser Effekte auch seit mehreren Jahren 'Biomarker' wie die Vitellogenin-Induktion oder ein Test mit einer genmanipulierten Hefe vorliegen. Ein mehrjähriges EU-Projekt (COMPREHEND), welches endokrine Wirkungen in aquatischen Systemen im Zusammenhang mit der Ableitung von Abwasser untersuchte, kam zum Schluss, dass der überwiegende Anteil der östrogenen Wirkungen im Rohabwasser durch das weibliche Geschlechtshormon sowie durch Bestandteile der Antibabypille hervorgerufen werden (Aerni et al., 2004; Eggen et al., 2003; Pickering and Sumpter, 2003).

Es gilt jedoch zu beachten, dass das Ansprechen eines 'Biomarkers', wie der Vitellogenin-Induktion oder einer Färbung im Hefetest (Yeast Estrogen Screen YES gemäss (Routledge and Sumpter, 1996)) lediglich ein erstes Indiz für eine mögliche östrogene Wirkung, jedoch noch lange keinen Effekt auf Stufe Reproduktion oder Ökosystem beschreibt.

---

<sup>1</sup> <http://www.ninds.nih.gov/disorders/neurotoxicity/neurotoxicity.htm>

Bei Endpunkten, die bei sehr tiefen Konzentrationen bestimmt werden müssen, treten wiederholt Randeffekte oder Artefakte durch Probenahme oder Probenhandling auf. Das EU-Projekt COMPREHEND hat beispielsweise gezeigt, dass die analytische Bestimmung von östrogenen Steroiden in diesen tiefen Bereichen bei komplexen Matrices sehr schwierig ist (Aerni et al., 2004). Weitere Endpunkte bei tiefen Konzentrationsbereichen sind durchaus möglich.

Nebst diesen „neuen“ Endpunkten in tiefen Konzentrationsbereichen wird auch vermehrt das Phänomen der **Hormesis** diskutiert, welches generell durch Stimulation bei niedriger Exposition und Inhibition bei höherer Exposition charakterisiert werden kann (Calabrese, 2004; Calabrese and Baldwin, 2002; Hogue, 2004; Renner, 2004). Das bedeutet, dass die niedrige Exposition zu demselben Schadstoff die gegenteilige Wirkung haben kann wie eine hohe Exposition. Oder anders ausgedrückt: Eine niedrige Exposition zu Schadstoffen kann auch positive Effekte auf den Organismus haben.

#### 3.2.6.5 Toxikologische Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen

Die im Rahmen der Chemikaliengesetzgebung vorgesehenen Testverfahren für Stoffe, wie z.B. diejenigen der EU oder der OECD (OECD, 2004) erlauben in der Regel keine toxikologische Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen. Stoffe, die in Konzentrationen von wenigen µg/L oder sogar ng/L Versuchstieren über einen längeren Zeitraum im Trinkwasser verabreicht werden, werden kaum eindeutige funktionelle Störungen oder morphologische Änderungen von toxikologischer Bedeutung, wie sie für subakute, subchronische oder chronische Testverfahren beschrieben werden (European Commission, 2001f), hervorrufen.

Auch potentielle Effekte von organischen Mikroverunreinigungen auf aquatische Organismen werden mit den bestehenden Testverfahren in den wenigsten Fällen erfasst. Teilweise können jedoch Effekte in gereinigten Abwässern, je nach Ausmass der refraktären Fraktion mit bestehenden chronischen Testverfahren, wie dem chronischen Daphnientest erfasst werden (Schwaninger, 2002).

Die toxikologische Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen ist daher mit folgenden Unsicherheiten behaftet:

**Toxikologische Endpunkte:** Die heute verfügbaren toxikologischen Endpunkte sind weitgehend nicht ausreichend zur Beurteilung potentiell toxischer Effekte von organischen Mikroverunreinigungen. Im Zuge der zunehmenden Erkenntnisse bei bisher nicht routinemässig untersuchten Endpunkten wie der endokrinen Wirkung werden nun neue Testverfahren entwickelt oder bestehende Testverfahren erweitert, um solche Effekte erfassen zu können (BUWAL, 1999b; European Commission, 2001c; OECD, 2002; OECD, 2003b). Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass toxikologische Wirkungen auf den unterschiedlichsten biologischen Ebenen angreifen können. Endpunkte können auf den Stufen Molekül (Gene, Enzyme, Proteine), Zelle (Zellveränderungen), Organismus (Überleben, Stoffwechsel, Wachstum, Reproduktion, Verhalten), Populationen (Biodiversität, Räuber-Beute-Beziehungen) oder Ökosysteme (Nahrungsketten, Nährstoffkreislauf, Energieflüsse) identifiziert werden (Fent, 2003). Die ökologische Relevanz der

einzelnen Effekte ist jedoch sehr unterschiedlich. Beispielsweise können biologische *in vitro*-Schnelltests oder Testbatterien mit bestimmten sog. 'Biomarkern' (vgl. Kapitel 3.3.3.2, Seite 110) zwar eine potentielle Gefährdung durch Stoffe oder Stoffgemische aufzeigen, eine toxikologische Relevanz, oder eine Umweltrelevanz ist damit jedoch noch lange nicht erwiesen.

**Organismen:** Die Auswahl der Testorganismen hat einen entscheidenden Einfluss, ob umweltrelevante Wirkungen bei organischen Mikroverunreinigungen überhaupt erkannt werden können. Fent erwähnt das Beispiel der Tributylzinn-Verbindungen (TBT), wo bei der nordischen Purpurschnecke *Nucella lapillus* eine Vermännlichung der Weibchen bei Konzentrationen von 1 ng/L zu beobachten war (Fent, 2003). Tests mit 'exotischen' Testspezies haben jedoch nur in wenigen Fällen Einzug in die Beurteilung von Stoffen gehalten. Bei der Risikobewertung von Bisphenol-A, beispielsweise, wurden endokrine Effekte bei einer Schneckenart bei tiefen Konzentrationen (<1 µg/L) als relevant bezeichnet und in die Bewertung miteinbezogen (European Commission, 2003c).

**Dynamik der Exposition:** Während in akuten und chronischen Toxizitätstests die Effekte bei genau definierten Konzentrationen über den gesamten Untersuchungszeitraum beobachtet werden, herrschen bei organischen Mikroverunreinigungen ganz andere Bedingungen. In natürlichen Systemen ist vielmehr die Dynamik der Exposition entscheidend. Kurzzeitige, saisonal bedingte Konzentrationsspitzen sind eher die Regel als langfristige tiefe Expositionskonzentrationen. Die Dynamik der Exposition wird jedoch in den bestehenden Risikobewertungsansätzen nicht erfasst.

**Stoffgemische:** Organismen können gegenüber einer Vielzahl von chemischen Stoffen exponiert sein. Chemikalien, deren Effekte sich an denselben Endpunkten manifestieren, wirken in der Regel additiv, d.h. der Effekt entspricht der Summe der Effekte der Einzelkomponenten bei den jeweiligen Konzentrationen (abhängige Wirkungen). Für endokrine Effekte wurde dies beispielsweise von Silva (Silva et al., 2002) und Legler (Legler et al., 2000) demonstriert. Chemikalien mit verschiedenen Wirkungszielen im Organismus, interagieren nicht miteinander und die Wirkung ist daher nicht additiv, d.h. unabhängig. Diese Effekte lassen sich nur fallweise beurteilen. Konzepte dazu sind in (Eggen et al., 2004) und (Backhaus et al., 2003) zusammengestellt.

**Akkumulation:** Chronische Belastungen durch Stoffe können über eine Akkumulation im Körper sekundäre toxische Wirkungen verursachen. Die im Rahmen der Bewertung von Stoffen üblichen Tests schätzen die Bioakkumulation aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften ( $\log K_{OW}$ ) ab. Damit wird jedoch nur die potentielle Aufnahme jedoch nicht die Biotransformation zum Zwecke der Ausscheidung aus dem Körper betrachtet. Dies kann nur über Bioakkumulationsstudien beispielsweise an Fischen oder Würmern erfasst werden. Diese relativ kurzfristigen Tests reflektieren jedoch nicht die Verhältnisse bei chronischen Belastungen über eine lange Zeit, während der auch Stoffe mit geringem Bioakkumulationspotential sich durchaus anreichern können. Eine weitere Form der Akkumulation erfolgt in den Sedimenten. Dies bedeutet, dass die Organismen, welche in Sedimenten leben, besonders und in höherer Konzentration exponiert werden.

### 3.2.6.6 Herausforderungen an die toxikologische Bewertung

Um die toxikologischen Wirkungen von Mikroverunreinigungen erfassen zu können, bzw. Stoffe mit einem Potential für toxikologische Effekte bei tiefen Konzentrationen von der Umwelt fernzuhalten, ist ein Vorgehen auf verschiedenen Ebenen nötig. Dabei wurden die folgenden Herausforderungen skizziert, die in Zukunft vermehrt in die Bewertung von Chemikalien einbezogen werden sollten (Eggen et al., 2004):

- **Chronische Belastungen bei tiefen Konzentrationen:** Langfristige Exposition bei tiefen Konzentrationen kann die generelle Widerstandskraft von Organismen herabsetzen und diese anfälliger für Krankheiten machen. Dies erfordert generell eine Diskussion über Dosis- und Wirkungsbeziehungen und schliesslich auch eine Neubewertung des Konzepts der No-effect-concentration, NOEC (**Watze de Wolf, 2005**). Beispiele dafür sind endokrine Wirkungen, Mutagenität, Immunotoxizität und neurotoxische Effekte.
- **Chemische Stoffe mit mehreren Wirkungsorten in den Organismen:** Diese Effekte können mit den bestehenden toxikologischen Endpunkten (reduziertes Wachstum, Tod, Immobilisierung oder Reproduktion von Jungtieren) nicht erfasst werden.
- **Stoffgemische:** abhängige (additive) oder unabhängige Wirkungen, wie unter Kapitel 3.2.6.5 skizziert.
- **Vielfache Effekte zur gleichen Zeit:** Neben der Wirkungen von Schadstoffen können Umweltbedingungen wie Temperatur, pH, hohe Leitfähigkeit durch Salze negative Effekte resp. Stress der Organismen verursachen.

Bei der **Chemikalienbewertung** müssen zusätzliche Endpunkte miteinbezogen werden. Dazu sind sensitive *in vitro*-Screeningtests notwendig, mit denen schnell und möglichst kostengünstig potentiell toxische Wirkungen auf molekularer und zellulärer Ebene erfasst werden können. Dazu gehören Verfahren, die mutagene/genotoxische, endokrine oder weitere stoffwechselrelevante Wirkungen aufzeigen können. Stoffe mit Verdacht müssten anschliessend am Organismus (*in vivo*) auf die effektiven Wirkungen untersucht werden. Problematisch bei *in vitro*-Screeningtests ist jedoch die mögliche Fehlerquote bezüglich falsch-positiver oder falsch-negativer Resultate. In Anbetracht der vielen sich auf dem Markt befindlichen Stoffe müssen jedoch im ersten Schritt *in vitro*-Screeningtests genügen.

Eine intensivere Bewertung von Chemikalien, wie es in der EU aktuell durch **REACH** (vgl. Kapitel 3.3.1.2) angestrebt wird, löst jedoch nicht das potentielle Problem der Mikroverunreinigungen, sondern würde lediglich ermöglichen, **prioritäre Stoffe zu identifizieren**, damit diese entweder nicht oder nur beschränkt eingesetzt werden oder vor der Ableitung aus dem Abwasserstrom entfernt werden könnten.

Die Ableitung von prioritär umweltrelevanten Stoffen, wie den östrogen wirkenden natürlichen und synthetischen Hormonen könnte durch eine **veränderte Applikation** drastisch reduziert werden. Während oral eingenommene Verhütungsmittel nur zu ca. 70 % resorbiert werden, wirkt beispielsweise eine dermale oder subkutane Applikation wesentlich gezielter. Damit können Einträge in die ARA signifikant reduziert werden.

### **3.3 Methoden zur Priorisierung und zur Quantifizierung**

#### **3.3.1 Grundlegende Gesetze zur Chemikalienhandhabung und zum Gewässerschutz**

##### **3.3.1.1 Bestehende Chemikaliengesetzgebung**

Das gegenwärtige System für allgemeine Industriechemikalien in der EU, wie es auch in der Schweiz seit August 2005 besteht (Schweizerischer Bundesrat, 2005a), unterscheidet zwischen den Altstoffen, d.h. allen Stoffen, deren Existenz auf dem Markt im September 1981 bekannt war, und Neustoffen, d.h. den nach diesem Datum in den Verkehr gebrachten Stoffen.

Es gibt lediglich ca. 3000 Neustoffe. Gemäss der Richtlinie 67/548/EWG müssen diese auf Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt geprüft und beurteilt werden, bevor sie in den Verkehr gebracht werden dürfen. Ab Mengen von 1 t je Hersteller und Jahr muss ein hinreichender Datensatz zur Beurteilung der Risiken vorhanden sein. Für grössere Mengen ist eine gründlichere Prüfung gefordert, die sich speziell auf langfristige und chronische Auswirkungen konzentriert (European Commission, 1992; European Commission, 1993a).

Im Gegensatz dazu unterliegen die Altstoffe, die mehr als 99 % der Gesamtmenge sämtlicher auf dem Markt befindlichen Stoffe darstellen, nicht den gleichen Prüfanforderungen. Im Jahr 1981 waren insgesamt ca. 100'000 Stoffe bekannt, und es wird geschätzt, dass ca. 30'000 dieser Stoffe in Mengen von einer Tonne oder mehr in den Verkehr gebracht werden (European Commission, 2003a; European Commission, 2003i). Etwa 140 von ihnen gelten als prioritär und werden von den Behörden der Mitgliedstaaten gemäss der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 umfangreichen Risikobewertungen unterzogen (European Commission, 1993b).

Über die Eigenschaften und Verwendungen der Altstoffe gibt es im Allgemeinen zu wenig öffentlich zugängliche Informationen. Das Verfahren der Risikobewertung ist langsam und aufwändig, so dass das derzeitige EU-System weder effizient noch wirksam ist. Die Verteilung der Zuständigkeiten ist nicht sachgerecht, weil für die Bewertung die Behörden, und nicht die Unternehmen, die diese Stoffe herstellen, importieren oder verwenden, zuständig sind. Ausserdem müssen nach den gegenwärtigen Rechtsvorschriften nur die Hersteller und Importeure der Stoffe Informationen vorlegen, nicht aber die nachgeschalteten Anwender (industrielle Anwender und Verarbeiter). Infolgedessen sind Informationen über die Verwendung der Stoffe schwer erhältlich und Angaben über die Belastung durch die nachgeschaltete Verwendung dieser Stoffe im Allgemeinen rar. Entscheidungen über eine weitere Prüfung der Stoffe müssen nach einem langwierigen Ausschussverfahren getroffen werden, und von der Industrie können nur dann weitere verlangt werden, wenn die Behörden nachgewiesen haben, dass ein Stoff ein ernsthaftes Risiko bergen kann. Ohne Testergebnisse ist es jedoch fast unmöglich, solche Nachweise zu erbringen. Aus diesem Grund konnten endgültige Risikobewertungen nur für wenige Stoffe durchgeführt werden (European Commission, 2003i).

Die Schweizerische Umweltschutzgesetzgebung weist die Pflicht für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Stoffen, Erzeugnissen und Gegenständen den Herstellern und Importeuren zu (USG Art. 26). Sie dürfen ihre Produkte erst abgeben, wenn die Umweltverträglichkeitsbeurteilung zeigt, dass der korrekte Umgang die Umwelt und mittelbar über die Umwelt den Menschen nicht gefährdet. Die Selbstkontrolle beinhaltet aber keine Verpflichtung zur Durchführung von Prüfungen über die Eigenschaften von Stoffen.

Im Rahmen der Richtlinie 76/769/EWG (European Commission, 1976) über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen hat sich die Europäische Kommission verpflichtet, selbst Risikobewertungen und Kosten-Nutzen-Analysen durchzuführen, bevor sie eine die chemische Industrie betreffende rechtliche Massnahme vorschlägt oder beschliesst. Hinweise auf nicht hinnehmbare Risiken (die sich normalerweise aus Meldungen über Beschränkungen auf nationaler Ebenen ergeben) werden Gegenstand von Berichten, die dann von dem Wissenschaftlichen Ausschuss der Kommission für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt (CSTEE) fachkundig überprüft werden (European Commission, 2003i). Die Richtlinie 76/769/EWG wurde in der Schweiz als Teil der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) in nationales Recht umgesetzt werden (Schweizerischer Bundesrat, 2005b).

Für Pflanzenschutzmittel und seit wenigen Jahren auch für Biozide müssen in der EU umfassende Datenerhebungen und Risikobewertungen durchgeführt werden (European Commission, 1991; European Commission, 1998a). Die Biozidverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2005d) und die Pflanzenschutzmittelverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2005c) regelt dies entsprechend in der Schweiz.

In Anbetracht der Tatsache, dass ca. 70 % der Neustoffe eine oder mehrere gefährliche Eigenschaften aufweisen (European Commission, 2003f) wird ersichtlich, dass für die Bewertung der Risiken von allgemeinen Industriechemikalien (insbesondere der Altstoffe) mit der bestehenden Chemikaliengesetzgebung in der EU und in der Schweiz erhebliche Datenlücken bestehen.

Auf Stufe organische Mikroverunreinigungen bedeutet dies, dass neben den Pflanzenschutzmitteln und Bioziden lediglich die prioritären Stoffe, wie sie beispielsweise in der Richtlinie 76/769/EWG (European Commission, 1976) erwähnt werden, durch Einschränkungen geregelt werden können.

### 3.3.1.2 Zukünftige EU-Chemikaliengesetzgebung

Die aktuelle Version von REACH verlangt eine allgemeine Registrierungspflicht für Stoffe, die in Mengen ab einer Tonne hergestellt oder importiert werden. Damit wird die unterschiedliche Bewertung von Alt- und Neustoffen aufgegeben. Ist ein Stoff nicht registriert, bedeutet dies, dass er weder hergestellt noch eingeführt werden darf. Die Bestimmungen über die Registrierung verpflichten die Hersteller und die Importeure von Stoffen, sich Kenntnisse über die von ihnen hergestellten bzw. eingeführten Stoffe anzueignen, falls erforderlich, indem sie neue Tests durchführen, und diese Kenntnisse dazu zu

nutzen, ein verantwortliches und fundiertes stoffspezifisches Risikomanagement zu betreiben. Die Hersteller und Importeure müssen sich mit den Risiken sämtlicher Verwendungen befassen, die ihnen von ihren Kunden mitgeteilt werden. Ein nachgeschalteter Anwender hat das Recht, eine Verwendung nicht anzugeben; in diesem Fall ist er selbst dafür zuständig, eine Stoffsicherheitsbeurteilung durchzuführen. Umgekehrt ist ein Hersteller nicht dazu verpflichtet, einen Stoff für eine Verwendung abzugeben, die er nicht gutheissen kann. Damit die Durchführung der Bestimmungen kontrolliert werden kann und Transparenz gegeben ist, müssen die Registrierungsangaben den Behörden vorgelegt werden (European Commission, 2003i).

Zur Registrierung ist die Vorlage eines technischen Dossiers erforderlich, in dem Angaben zum Stoff, sowie Informationen über Risikomanagementmassnahmen, bei Mengen ab 10 Tonnen ausserdem der Stoffsicherheitsbericht, der die Wahl dieser Massnahmen dokumentiert, enthalten sind. Die Informationsanforderungen sind nach Produktionsmengen gestaffelt, da diese als Hinweis auf das Expositionspotenzial dienen können (European Commission, 2003i).

In Bezug auf die besonders besorgniserregenden Stoffe wird ein Zulassungssystem für die Verwendung und das Inverkehrbringen für solche Verwendungen eingeführt. Besonders besorgniserregende Stoffe werden definiert als:

- karzinogene oder mutagene Stoffe der Kategorie 1 und 2
- reproduktionstoxische Stoffe der Kategorie 1 und 2
- persistente, bioakkumulierbare und toxische Stoffe (PBT)
- sehr persistente und sehr akkumulierbare Stoffe (vPvB)
- oder Stoffe, die nachweislich gleichermassen besorgniserregend sind, etwa Chemikalien mit endokriner Wirkung.

Dem Antragsteller obliegt die Beweislast: er muss nachweisen, dass das Risiko in Zusammenhang mit der Verwendung des Stoffes angemessen beherrscht ist oder dass die sozio-ökonomischen Vorteile die Risiken überwiegen. Nachgeschaltete Anwender können einen Stoff für einen zugelassenen Verwendungszweck verwenden, vorausgesetzt, sie erhalten diese Chemikalie von einem Unternehmen, das dafür eine Zulassung erhalten hat, und sie verwenden den Stoff im Rahmen der Bedingungen dieser Zulassung. Solche nachgeschalteten Anwender müssen die Agentur hiervon in Kenntnis setzen. Dies dient dem Zweck, dass die Behörden einen Überblick darüber haben, wie und wo besonders besorgniserregende Stoffe verwendet werden (European Commission, 2003i).

Die Bestimmungen über Beschränkungen ermöglichen die Einführung von Risikominde- rungsmassnahmen in der Gemeinschaft überall dort, wo sich dies als erforderlich erweist. Die Beschränkungsbestimmungen dienen als Sicherheitsnetz für das ganze REACH-System wie auch für das Gemeinschaftsrecht insgesamt, denn jeder Stoff - ob als solcher, in einer Zubereitung oder als Bestandteil eines Erzeugnisses - kann gemeinschaftsweiten Beschränkungen unterworfen werden, wenn ein Risiko unter Kontrolle gebracht werden muss (European Commission, 2003i).

Auf Stufe Mikroverunreinigungen bedeutet dies, dass infolge der breiten Datenbasis die Risiken der Stoffe viel besser bewertet werden könnten. Viele Stoffe dürften durch REACH als Problemstoffe erkannt und mittels Risikominderungsmaßnahmen von der Umwelt weitgehend ferngehalten werden. Allerdings trifft dies nur für Stoffe mit einem Volumen von >10 Tonnen zu. Bei Stoffen zwischen 1 und 10 Tonnen ist dies nur noch beschränkt der Fall, obwohl bei einem positiven Resultat in einem *in vitro* Mutagenitätstest durchaus weitere Studien in Betracht gezogen werden könnten. Bei Stoffen unter einem Volumen von 1 Tonne erfolgt keine Datenerhebung. Sehr besorgniserregende Stoffe könnten in diesem Fall nicht identifiziert werden.

REACH greift daher primär indirekt auf Stufe Mikroverunreinigungen ein. Bei einer Produktions- resp. Importmenge von >100 Tonnen (ca. 5'000 Stoffe) könnten zusätzlich auch Tests angeordnet werden, welche direkt auf Stufe Mikroverunreinigungen greifen würden. Dazu gehören Abbautests im ppb-Bereich ('ultimate degradation in surface water') und diverse Reproduktionstoxizitätstests, die gewisse endokrine Wirkungen mit erfassen könnten (European Commission, 2003i).

Parallel zu REACH soll auch die Bewertung der Tenside auf eine neue Basis gestellt werden. In Zukunft sollen nur noch biologisch abbaubare (nachgewiesener Endabbau resp. Mineralisierung) in Publikumsprodukten zugelassen werden. Andere Tenside sollen nur noch nach einer Risikobewertung in den Verkehr gebracht werden können. Die neue Verordnung wird eine Bereinigung des Sortiments an Tensiden bewirken und unerwünschte Verbindungen vom Markt fernhalten (European Commission, 2003d; European Commission, 2003e). Die neue schweizerische Chemikaliengesetzgebung hat diese Vorschriften bereits in den Vernehmlassungsentwurf übernommen (Schweizerischer Bundesrat, 2003).

Auch bei Arzneimitteln sollen die Umweltrisiken in Zukunft mit berücksichtigt werden müssen. Der vorliegende Entwurf der europäischen Behörde EMEA schreibt jedoch eine nur sehr rudimentäre Risikobewertung für Arzneimittel vor (EMEA, 2005).

Sowohl die neue Tensidverordnung als auch die Bestimmungen bezüglich Arzneimittel wirken jedoch nur indirekt auf Stufe Mikroverunreinigungen.

### 3.3.1.3 Wasserrahmenrichtlinie

Im Zuge der Strategien gegen die Wasserverschmutzung verlangt die EU-Wasserrahmenrichtlinie (European Commission, 2000c) die Festlegung einer Liste prioritärer Stoffe (European Commission, 2001a). Die Priorisierung erfolgt mit den DYNAMEC- und/oder COMMPS-Verfahren, wie sie in Kapitel 3.3.2 (Seite 99) ausführlich beschrieben wurden. Eine Priorisierung von Stoffen basiert auf bestehenden Stofflisten einschlägiger internationaler Übereinkommen wie OSPAR, HELCOM oder der UNEP-POPs (vgl. Kap. 3.3.2).

Die Wasserrahmenrichtlinie verlangt, dass durch die Kommission Vorschläge zur Begrenzung prioritärer Stoffe vorgelegt werden, um diese Stoffe mittelfristig vollständig von den Gewässern fernhalten zu können.

Auf Stufe Mikroverunreinigungen bedeutet dies, dass gewisse Stoffe in Zukunft für gewisse Anwendungen nicht mehr erlaubt sein dürften, resp. vollständig aus den Abwasserströmen entfernt werden müssten. Allerdings gilt dies nur für die gelisteten Stoffe und nicht für die Gesamtheit der Mikroverunreinigungen.

#### 3.3.1.4 Gewässerschutzverordnung

Gemäss Gewässerschutzverordnung (Anh 1, Art 1, Abs 3) (Schweizerischer Bundesrat, 1998a) soll die Wasserqualität so beschaffen sein, „dass Stoffe, die Gewässer verunreinigen können und die durch menschliche Tätigkeit ins Wasser gelangen können, im Gewässer nur in nahe bei Null liegenden Konzentrationen vorhanden sind, wenn sie dort natürlicherweise nicht vorkommen.“ Sämtliche künstliche und langlebige Stoffe, welche sich oft auch bei tiefen Konzentrationen (Mikroverunreinigungen) negativ auf die Wasserqualität auswirken können, fallen unter diese Regelung.

Die aktuelle Umsetzung der Gewässerschutzverordnung erlaubt durch ihre Vorgaben eine weitreichende Belastung vor allem durch Punktquellen einzudämmen, sowie den Eintrag prioritärer Stoffe wie Pflanzenschutzmittel, flüchtiger halogenierte Kohlenwasserstoffe oder von Schwermetallen einzuschränken. Organische Mikroverunreinigungen werden durch den aktuellen Vollzug praktisch nicht berücksichtigt.

#### 3.3.1.5 Datenquellen

##### **Produktionszahlen und Verwendungszweck**

Daten zu Produktionszahlen und Verwendungszweck von Stoffen müssen von den Produzenten resp. Importeuren in der EU für folgende Stoffe gemeldet werden:

**Neustoffe:** Die Anmeldeunterlagen für Stoffe mit Produktions- oder Importvolumen von >10 kg/Jahr/Hersteller (Anforderungen gemäss Anhang VII C, VII B resp. VII A der Richtlinie 92/32/EWG (European Commission, 1992)) müssen Angaben zur produzierten resp. importierten Menge und der bestimmungsgemässen Verwendung enthalten. Diese Daten müssen eine Risikoabschätzung für Mensch und Umwelt bei Produktion und Verwendung ermöglichen.

**Altstoffe:** Im Rahmen der Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe gemäss Verordnung (EWG) Nr. 793/93 (European Commission, 1993b) wurden für alle Stoffe, die in Mengen von mehr als 10 t/Jahr hergestellt werden, Informationen ans Europäische Chemikalienbüro (ECB) in Form eines HEDSET (Harmonised Electronic Data Set) geliefert. Diese Daten wurden in die Datenbank IUCLID (International Uniform Chemical Information Database) geladen.

Daten über Neustoffe sind vertraulich und der Öffentlichkeit nicht zugänglich. Daten über Altstoffe im IUCLID sind auf der Homepage des ECB abrufbar. Für die Öffentlichkeit sind jedoch nur die nicht-vertraulichen Informationen (Stoffdaten zu physikalisch-chemischen, toxikologischen und ökologischen Eigenschaften) abrufbar. Daten zu Mengen und Verwendungszweck sind vertraulich und für die Öffentlichkeit nicht verfügbar.

Für Altstoffe, die aufgrund der HEDSET-Daten als prioritär eingestuft wurden, wurde oder wird eine Risikobewertung durchgeführt. Für diese Stoffe sind die Produktionszahlen und Verwendungszwecke öffentlich zugänglich.

Das gleiche gilt für die Stoffe im Rahmen des OECD-Altstoffprogramms. Während die Daten im SIDS-Dossier (Screening Information Data Set) vertraulich sind, können Daten zu Produktion und Verwendung bei den (wenigen) veröffentlichten SIAR (SIDS Initial Assessment Report) durch die Öffentlichkeit eingesehen werden. Diese Daten werden von der UNEP (United Nations Environment Programme) im Rahmen des UNEP Chemicals' Programme (International Register of Potentially Toxic Chemicals) veröffentlicht (<http://www.chem.unep.ch/irptc>).

Die WHO veröffentlicht Daten zu Produktion und Verwendung im Rahmen des IPCS (International Programme on Chemical Safety). Die Berichte werden als EHC (Environmental Health Criteria) oder als CICAD (Concise International Chemical Assessment Documents) veröffentlicht.

Die sich in Diskussion befindliche neue EU-Chemikaliengesetzgebung (REACH) erfordert die Anmeldung aller Stoffe (Neu- und Altstoffe), welche in Mengen >1 t produziert oder in die EU eingeführt werden. Dies betrifft gemäss Schätzungen der Kommission 30'000 Stoffe (European Commission, 2003a; European Commission, 2003i), für welche bei Einführung von REACH Daten zu Mengenangaben und Verwendungszweck bekannt würden. Diese Angaben wären jedoch der Öffentlichkeit nicht zugänglich.

Das neue Chemikaliengesetz (Schweizerischer Bundesrat, 2005a), welches mit der zukünftigen Chemikalienverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 2005e) im August 2005 in Kraft gesetzt wurde, verlangt ein Produktregister für gefährliche Stoffe und Zubereitungen sowie von Zubereitungen, die zwar nicht als gefährlich eingestuft sind, jedoch gefährliche Stoffe enthalten. Gemäss ChemV müssen u.a. folgende Informationen geliefert werden (Schweizerischer Bundesrat, 2005e):

- die Menge, die voraussichtlich jährlich in Verkehr gebracht werden soll
- für Zubereitungen die Angaben zu den Bestandteilen nach den Bestimmungen über das Sicherheitsdatenblatt (d.h. nicht notwendigerweise die vollständige Zusammensetzung)

Die Angaben des Produktregisters sind vertraulich, würden jedoch den Behörden erlauben, Stoffflüsse innerhalb der Schweiz zu verfolgen.

### **Stoffdaten**

Stoffdaten zu physikalisch-chemischen, toxikologischen und ökologischen Eigenschaften sind in vielen Datenbanken verfügbar. Zudem gibt es Computerprogramme, die Stoffdaten aufgrund der chemischen Struktur auf der Grundlage von QSAR (Quantitative Struktur-Aktivitäts-Beziehung) abschätzen können. Stoffdaten können in vielen Datenbanken, wie beispielsweise in den folgenden, gefunden werden:

- HSDB: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- ECOTOX: <http://www.epa.gov/ecotox/>

- IUCLID: <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- IPCS: <http://www.who.int/pcs/>
- NTP: <http://ntp-server.niehs.nih.gov/>

### **Fazit**

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass optimistisch geschätzt nur für ca. 300 Stoffe Daten zu Produktion (produzierte oder importierte Mengen) und Verwendung frei verfügbar sind. Weitere Stoffe für die diese Angaben in vertraulicher Form vorliegen, sind sämtliche Neustoffe >10 kg sowie alle Altstoffe, für die ein HEDSET vorliegt. Bei Einführung von REACH in der EU kann damit gerechnet werden, dass diese Daten für ca. 30'000 Stoffe (in vertraulicher Form) erfasst würden. Bei Zugriff auf diese Daten könnten die in der Schweiz eingesetzten Mengen in einer ersten Näherung abgeschätzt werden.

Die Einführung eines Produktregisters wird den Behörden jedoch viele Informationen über die Verwendung von Stoffen in der Schweiz liefern.

## **3.3.2 Priorisierung beim Inverkehrbringen von Stoffen**

### **3.3.2.1 Bisherige Priorisierungsmethoden**

In einer US Studie des National Research Council (NRC, 1999b) wurden verschiedene Priorisierungsmethoden analysiert und bewertet. Die Methoden wurden von Behörden und Industrie für die Priorisierung von Umweltschadstoffen und Schadstoffen im Trinkwasser zwischen 1989 und 2000 entwickelt. Die Basis der meisten Methoden ist die Bewertung von Risiken für Mensch und/oder Umwelt, welche aufgrund von Exposition und Toxizität erfolgt. Sie basiert auf der Charakterisierung von Stoffen, wie sie in Kapitel 3.2 (ab Seite 56) besprochen wurde. Die Methoden unterscheiden sich jedoch in der Verwendung von Grunddaten und Bewertungskriterien und beinhalten jeweils einen Teil an Subjektivität (Expertenurteile). Das Expositionspotential wird in den Methoden aufgrund der folgenden Parameter berechnet, wobei die Basis Monitoringdaten oder Berechnungsmodelle bilden:

- Emissionswahrscheinlichkeit und Emissionsmenge
- Persistenz in der Umwelt
- Nähe der Quelle zum Rezeptor
- Transportverhalten des Stoffes

Idealerweise basieren diese Parameter auf Monitoringdaten. Allerdings sind solche Daten für die „traditionellen“ Schadstoffe meistens nicht oder nur unvollständig verfügbar.

Für organische Mikroverunreinigungen existieren nur für wenige gut untersuchte Stoffe Daten aus Einzelmessungen. Daher muss in diesen Methoden die Exposition aus Produktions- und Verbrauchsmengen abgeschätzt, sowie Persistenz und Mobilität modelliert werden. Der Nachteil liegt, wie in Kapitel 3.3.1.5 besprochen, in der Ungenauigkeit und dem Nichtvorhandensein von Stoffdaten. Zusätzlich werden Nebenprodukte aus der Produktion, sowie biologische Abbauprodukte und Metaboliten in keiner dieser Methoden berücksichtigt. Weiter stellt sich die Schwierigkeit der Abschätzung von Produktions- und Verbrauchsdaten für die riesige Anzahl der Stoffe.

Die Beurteilung der Toxizität stützt sich in diesen Methoden auf Daten für kanzerogene (slope factor) und nicht-kanzerogene (reference dose) Effekte ab (vgl. Kapitel 3.2.6). Meistens werden Daten für die orale Einnahme verwendet und aus Datenbanken, wie z.B. IRIS der US EPA entnommen (EPA). Hier stellt sich wiederum das Problem der Verfügbarkeit dieser Daten für die Gesamtheit der organischen Mikroverunreinigungen. Wie in Kapitel 3.3.1.5 besprochen, sind solche Daten nur für einzelne Stoffe verfügbar.

Eine der grössten Herausforderungen für Priorisierungsmethoden ist demnach die Auswahl der relevanten Stoffe aus einer grossen Anzahl Stoffe und der Umgang mit Unsicherheiten und fehlenden Daten. Nur wenige der bestehenden Methoden ermöglichen die Aufnahme von Unsicherheitsangaben und berücksichtigen die statistische Fortpflanzung von Fehlern. Die meisten Methoden verlangen die Eingabe eines vollständigen und qualitativ guten Datensatzes für Exposition und Toxizität. Sie funktionieren gut für gut definierte Schadstoffe. Die Identifizierung von „neuen“ Schadstoffen ist nicht vorgesehen.

Tab 20: Aktuelle Listen prioritärer Stoffe und dazugehörige Grundlagenwerke (Gesetzeswerke und Konventionen) aus Europa und den USA (nicht abschliessend).

Prioritätsliste	Basierend auf	Fokus	Anz. Stoffe	Jahr
HELCOM Helsinki Convention	HELCOM Helsinki Commission (HELCOM, 1988; HELCOM, 2002)	Wasserverunreinigungen (marine Umgebung)	47	1988/2002
North Sea Conference List of Priority Hazardous Substances	3 <sup>rd</sup> declaration The Hague , Annex 1 (North Sea Conference, 1990)	Wasserverunreinigungen (marine Umgebung)	36	1990
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins	Wasserverunreinigungen	92	2000
4. Prioritätenliste chemischer Altstoffe	EU Verordnung 793/93 Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe (European Commission, 1993b; European Commission, 2000b)	Chemische Altstoffe	30	1993/2000
The 2000 OECD List of High Production Volume Chemicals	Decision-Recommendation of the Council on the Co-operative Investigation and Risk Reduction of Existing Chemicals (OECD, 1991)	Chemische Altstoffe, High Production Volume Chemicals	Ca. 5000	2000
VwVwS Deutschland	Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS (Umweltbundesamt, 1999)	Wassergefährdungsklassen	ca. 1750	1999
Stockholm Liste/ UN-POP	Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (European Commission, 2003h; UNEP, 2001)	Persistente organische Verbindungen POP	12	2001
Priority PBT Profiles	US EPA PBT Initiative (EPA, 1998b)	PBT Schadstoffe	12	1998/2003
Extremely Hazardous Substances	US EPA Emergency Planning and Community Right-To-Know Act (Section 302 of EPCRA)	Lagerung und Umgang mit toxischen Stoffen	378	2000
Proposed Priority Substances Water Framework Directive	Water Framework Directive (European Commission, 2000c; European Commission, 2001b) und COMMPS-Verfahren (European Commission, 2001d)	Wasserverunreinigungen	33	2001
OSPAR List of Chemicals for Priority Action (OSPAR Commission, 2002a)	OSPAR Convention for the Protection of the Marnien Environment of the North-East Atlantic	Wasserverunreinigungen (v.a. marine Umgebung)	42	2002
EPA National Primary Drinking Water Standards	Safe Drinking Water Act (EPA, 1996) und CCL-Verfahren (EPA, 1998a; EPA, 2003a)	Trinkwasser	87	2003

Für organische Mikroverunreinigungen, wo die am wenigsten dokumentierten die grössten Risiken verursachen können, sind diese Priorisierungsmethoden von beschränktem Nutzen. Die neusten Ansätze für die Priorisierung haben daher nicht mehr vor allem das Ziel eine Rangliste von einzelnen Schadstoffen zu erstellen, sondern tendieren zu einer Kategorisierung in Prioritätsgruppen. Ausgehend davon können dann weitere Massnahmen definiert werden. Das können z.B. gesetzliche Eingriffe oder Entscheide zu wissenschaftlichen Studien, um Datenlücken zu schliessen, sein.

Vor diesem Hintergrund wurden in der Europäischen Union und der USA neue Priorisierungsmethoden entwickelt, welche in den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden.

Eine Übersicht über aktuelle Listen prioritärer Stoffe, inklusive der Listen aus den neuen Priorisierungsmethoden COMMPS, OSPAR und CCL (siehe folgendes Kapitel) ist in Tab 20 gegeben.

### 3.3.2.2 Neue Methoden: COMMPS – Verfahren (EU)

In der Wasser-Rahmenrichtlinie (Water Framework Directive) der Europäischen Union (European Commission, 2000c) wurde auf gesetzlicher Ebene eine klare Methodik zur Priorisierung von Stoffen verankert. Dazu wurde das so genannte COMMPS – Verfahren (**c**ombined **m**onitoring-based and **m**odelling-based **p**riority **s**etting) entwickelt (European Commission, 2001d; Fraunhofer Institut, 1999). Dieses Verfahren umfasst sowohl einen „Modelling“ – Ansatz, der ursprünglich für die „European Union Risk Ranking“ – Methode (EURAM) entwickelt wurde (Hansen et al., 1999), als auch einen „Monitoring“ – Ansatz mit dem gemessene Daten statistisch ausgewertet und relative Rangergebnisse für jeden einzelnen Stoff berechnet werden. Bei der Berechnung des Rangergebnisses wird ein Algorithmus eingesetzt, der Gewichtungsfaktoren für Persistenz, Bioakkumulation und Ökotoxizität berücksichtigt. Die Stufen des COMMPS – Verfahrens sind in Tab 21 zusammengefasst.

Tab 21: Stufen des COMMPS – Verfahrens der EU zur Auswahl von prioritären Stoffen (European Commission, 2001d)

<b>Schritt A</b>	Auswahl der Substanzen als Kandidaten für das Bewertungsverfahren Die Substanzen werden aus verschiedenen offiziellen Substanzlisten und Monitoring - Programmen ausgewählt („Listen - basierter Ansatz“).
<b>Schritt B</b>	Punkteverteilung aufgrund von Expositionsdaten Für die organischen Substanzen in aquatischen Umweltkompartimenten werden zwei Ranglisten erstellt – eine aufgrund von Daten aus Oberflächengewässer Monitoring - Programmen, und eine basierend auf Modellierungsdaten berechnet mit Level 1 Fugazitätsmodellen nach Mackay (Cowan et al., 1994). Für Schadstoffe adsorbiert an Sedimenten und für Metalle werden weitere Expositionslisten - alleinig basierend auf Monitoringdaten – erstellt.
<b>Schritt C</b>	Punkteverteilung aufgrund von Effektdaten Ranglisten von Effektdaten werden aufgrund von Testdaten erstellt. Eine Liste wird für organische Schadstoffe in aquatischen Kompartimenten erstellt, eine für Sedimente und verschiedene andere basierend auf diversen Szenarien für Metalle
<b>Schritt D</b>	Berechnung des Risikos Das Risiko eines Stoffes wird durch die Multiplikation der PunkteEinstufung aus Expositionsdaten und der PunkteEinstufung aus Effektdaten berechnet. Schlussendlich werden zwei Ranglisten für organische Substanzen basierend aus aquatischen Monitoring- und Modellierungsdaten, eine für Sedimente aus Monitoringdaten und verschiedene Listen für Metalle erstellt.
<b>Schritt E</b>	Empfehlung der prioritären Substanzen Die prioritären Substanzen werden aufgrund der Risikolisten ausgewählt. Dabei wird ein zweistufiges Vorgehen angewendet. Im ersten Schritt werden die Listen gesichtet und eine Untergruppe als Kandidaten für prioritäre Substanzen ausgewählt. Im zweiten Schritt werden Empfehlungen zur Aufnahme oder zum Ausschluss dieser Kandidaten in die Liste der Prioritären Substanzen gemacht.

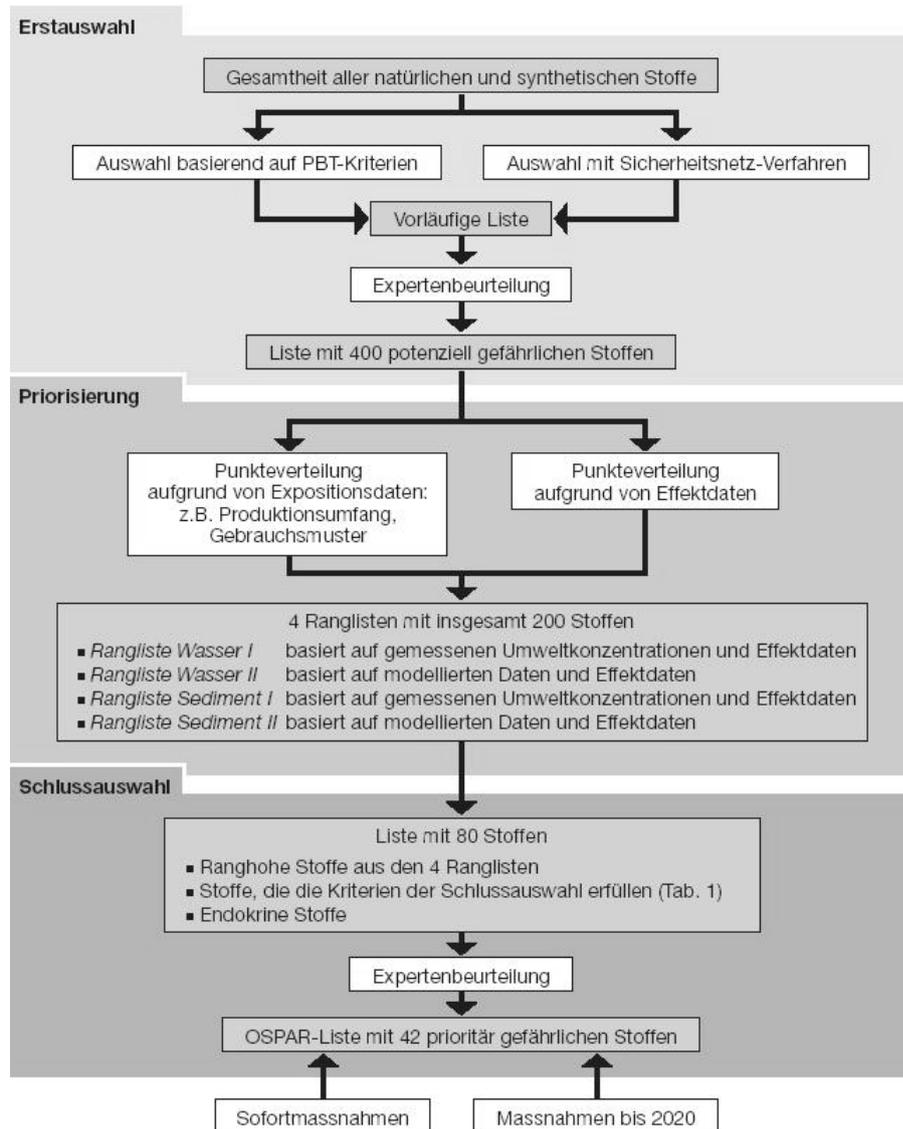


Abb 16: OSPAR-Verfahren zur Auswahl und Priorisierung gefährlicher Stoffe (Poremski and Wiandt, 2002). (PBT = Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität)

Tab 22: Selektionskriterien der Erstauswahl und der Schlussauswahl im OSPAR-Verfahren (Poremski and Wiandt, 2002).

Kategorie	Angewendete Grenzwerte		
	Persistenz	Bioakkumulation	Toxizität
Erstauswahl	Halbwertszeit >50 Tage oder gemessene/ geschätzte Biodegradation	Log Kow $\geq 4$ oder Biokonzentrationsfaktor $\geq 500$	<i>Aquatische Organismen:</i> Akute LC <sub>50</sub> oder EC <sub>50</sub> $\leq 1$ mg/l, NOEC $\leq 0.1$ mg/l <i>Säugetiere:</i> Kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch oder chronisch toxisch
Schlussauswahl	Nicht biologisch abbaubar	Log Kow $\geq 5$ oder Biokonzentrationsfaktor $\geq 5000$	<i>Aquatische Organismen:</i> Akute LC <sub>50</sub> oder EC <sub>50</sub> $\leq 0.01$ mg/l, NOEC $\leq 0.01$ mg/l <i>Säugetiere:</i> Kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch oder chronisch toxisch

### 3.3.2.3 Neue Methoden: DYNAMEC (OSPAR - Methode)

Die Vertragsparteien der OSPAR - Konvention zum Schutz des Nordost-Atlantiks haben 1998 die Strategie gegen den Eintrag gefährlicher Stoffe in die Meere beschlossen (OSPAR Commission, 1998). Sie hat zum Ziel, die Einträge gefährlicher Stoffe in die Meeresumwelt kontinuierlich zu reduzieren und binnen einer Generation ganz zu unterbinden. Hierzu entwickelte die OSPAR Arbeitsgruppe DYNAMEC ein transparentes und methodisch abgesichertes Verfahren zur Auswahl und Priorisierung von gefährlichen Stoffen (OSPAR Commission, 2002b). Auf dieser Grundlage beschloss die OSPAR - Kommission bis heute den Eintrag von insgesamt 42 prioritären gefährlichen Stoffen in die Meere bis zum Jahr 2020 zu beenden (z.B. Trichlorbenzol, Endosulphan, Trifluralin, Moschusxylool, etc.).

Das DYNAMEC - Verfahren basiert auf dem COMMPS – Verfahren der EU (European Commission, 2001d; Fraunhofer Institut, 1999), wurde aber so modifiziert, dass spezifisch marine Umweltbedingungen bei der Auswahl stoffbezogener Daten und Modellparameter stärker berücksichtigt wurden. Eine Übersicht des Verfahrens ist in Abb 16 gegeben. Auch in diesem Verfahren erfolgt eine Auswahl aufgrund der klassischen Persistenz- / Bioakkumulation- / Toxizitäts- Kriterien (vgl. ).

### 3.3.2.4 Neue Methoden: CCL - Contaminant Candidate List (US-EPA)

In der Neufassung des "Trinkwasser – Gesetzes" (Safe Drinking Water Act) von 1996 (EPA, 1996) wird die U.S. Environmental Protection Agency verpflichtet alle fünf Jahre eine aktuelle Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL) herauszugeben (EPA, 1998a). In diesem Zusammenhang wurde das Committee of Drinking Water Contaminants und der National Research Council beauftragt die EPA bei der Entwicklung einer Priorisierungsmethode für potentielle Schadstoffe im Trinkwasser zu unterstützen. Die Resultate und Empfehlungen wurden in drei Berichten veröffentlicht (NRC, 1999a; NRC, 1999b; NRC, 2001). Aufbauend auf diesen Empfehlungen kündigte die U.S. EPA im Juni 2002 einen Entwurf für ein Priorisierungsvorgehen für die Erstellung von CCLs an (EPA, 2002a). Das Vorgehen ist zweistufig aufgebaut. In einem ersten Schritt werden aus einer Gesamtheit „aller“ natürlichen und synthetischen Stoffen die potentiellen Trinkwassergefährdungstoffe identifiziert, und mit einfachen Kriterien und Expertisen eine einführende Kandidatenliste erstellt (PCCL =Preliminary CCL). In einem zweiten Schritt werden Auftretenswahrscheinlichkeit der Substanzen in schädlichen Konzentrationen evaluiert um eine abschliessende Contaminant Candidate List zu erstellen. Folgende Empfehlungen wurden vom Expertengremium des Committee of Drinking Water Contaminants und des National Research Council gemacht:

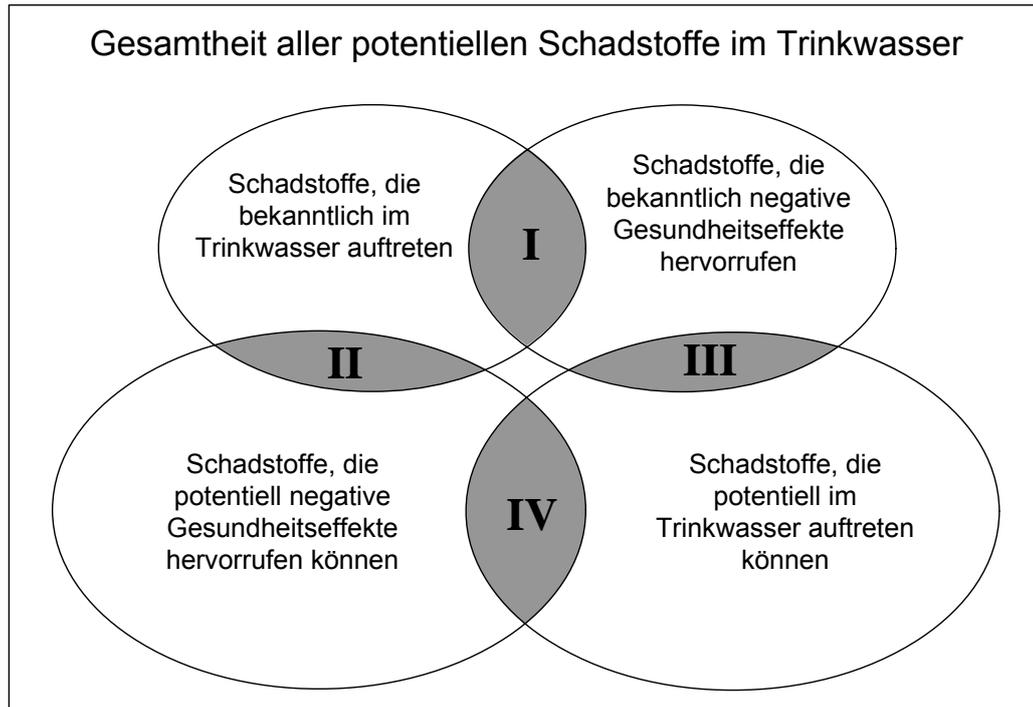


Abb 17: Konzeptueller Ansatz zur Identifizierung von Schadstoffen für eine „Preliminary Contaminant Candidate List“ der U.S. EPA (NRC, 2001).

### 1. Schritt: von der Gesamtheit zur PCCL

- Um die Gesamtheit aller natürlichen und synthetische Stoffen zu erfassen soll auf bestehende Datenbanken zurückgegriffen werden. Lücken in den Datenbeständen sollen kontinuierlich geschlossen werden. Die Informationen, welche aus diesen Datenbanken verwendet werden, sollen in einer konsolidierten zentralen Datenbank abgelegt werden.
- Für die generelle Identifikation von Trinkwassergefährdungstoffen soll man sich auf die folgenden Charakteristiken beziehen:
  - Verwendungszweck
  - betroffene Umweltkompartimente
  - Physikalisch-chemische Eigenschaften
- Um ein PCCL von der Gesamtheit aller natürlichen und synthetische Stoffen abzugrenzen, soll das System in Abb 17 verwendet werden.
- Toxizitätsdaten aus Human- und Tierversuchen sollen als **gesicherte Grundlagen** für die Beurteilung von Gesundheitseffekten verwendet werden. Toxizitätsdaten aus Modellen für die Vorhersage von biologischen Aktivitäten sollen als **Indikatoren** für potentielle Gesundheitseffekte verwendet werden.
- Jede PCCL soll publiziert und als Startpunkt für zukünftige Entwicklungen neuer PCCL verwendet werden

## 2. Schritt: von der PCCL zur CCL

- Die Auftretenswahrscheinlichkeit der Substanzen in schädlichen Konzentrationen soll basierend auf einer Auswahl von **Stoffattributen** evaluiert werden. Als mögliche Attribute werden die folgenden genannt:

- Schwere und Eintretenswahrscheinlichkeit von Gesundheitseffekten
- Häufigkeit und Ausmass der Verbreitung
- Persistenz und Mobilität des Stoffes

Das Expertengremium empfiehlt die Auswahl der Stoffattribute öffentlich zugänglich zu machen und einer wissenschaftlichen Kontrolle zu unterziehen.

- Als Startpunkt soll ein Prototyp eines Klassifikationssystems erstellt werden. Der Prototyp soll mit „Trainingsdaten“ kalibriert werden und basierend auf einem neuronalen Netzwerk kontinuierlich verbessert werden. Während des ganzen Prozesses soll Expertenwissen miteinbezogen werden.

### 3.3.2.5 Beurteilung der neuen Priorisierungsmethoden

Die drei Priorisierungsmethoden der EU, der OSPAR und der US EPA sind in etwa gleich aufgebaut (vgl. Tab 23) und können vereinfacht folgendermassen beschrieben werden:

- Listenbasierte Eingrenzung der Gesamtheit aller Stoffe.
- Zweistufiges Vorgehen bei der Eingrenzung von einer Kandidatenliste zu einer Prioritätsliste.
- Bewertung in der ersten Stufe aufgrund von Stoffdaten, in der zweiten Stufe aufgrund einer chemischen Risikobewertung.
- Einbezug von Expertenwissen

Mit der **COMMPS - Methode** der EU wird nur beschränkt eine Methode zur Verfügung gestellt, welche die Gesamtheit aller Stoffe einzugrenzen vermag, da sich das Verfahren auf bestehende Prioritätslisten bezieht (wie z.B. die Liste der OSPAR). Eine Qualitätssicherung und Integrierung von Unsicherheiten findet durch einen Plausibilitätscheck von Monitoring Daten statt.

Die **DYNAMEC – Methode** beinhaltet im Unterschied zur COMMPS eine Methode, um aus der Gesamtheit aller Stoffe eine eigene Prioritätsliste zu erstellen. Dabei stützt man sich auf bestehende europäische Chemikaliendatenbanken ab und begründet die Auswahl auf PBT - Kriterien, sowie dem Sicherheitsnetzverfahren. Das Sicherheitsnetzverfahren soll sicherstellen, dass Stoffe nicht vergessen werden, welche die PBT-Kriterien nicht erfüllen und/oder nicht in bestehenden Chemikaliendatenbanken aufgeführt werden, aber trotzdem das Priorisierungsverfahren durchlaufen sollten. Solche Stoffe werden z.B. durch Dritte (Interessengruppen) in Form eines Begehrens ins OSPAR Expertengremium zur Prüfung eingegeben. Der Umgang mit Datenunsicherheiten ist im Verfahren nicht explizit beschrieben.

Die **CCL – Methode** stützt sich ebenfalls auf bestehende Chemikaliendatenbanken ab, um in einem ersten Schritt aus der Gesamtheit aller Stoffe eine Kandidatenliste für das Priorisierungsverfahren zu erstellen. Die Methode sieht den Einbezug einer Fehlerrechnung im ganzen Verfahren vor. Die Qualität der Methode soll auch durch ein Pilotprojekt und eine kontinuierliche Verbesserung des Verfahrens mit einem neuronalen Netzwerk sichergestellt werden.

- ⇒ *Mit allen drei Methoden wurden bereits die ersten Listen prioritärer Stoffe erstellt, doch Langzeiterfahrungen fehlen noch. Die Tauglichkeit der Systeme, die richtigen Stoffe aus der existierenden Gesamtheit ausgewählt zu haben und die Möglichkeit neue Stoffe zu identifizieren, muss sich noch zeigen.*
- ⇒ *Für die Bewertung spielen in allen drei Methoden die klassischen Persistenz- / Bioakkumulation- / Toxizitäts- Kriterien eine zentrale Rolle. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, sind diese Kriterien im Zusammenhang mit organischen Mikroverunreinigungen nur sehr beschränkt relevant. Inhärente Stoffeigenschaften wie Löslichkeit, Kow, etc., im klassischen Sinne interpretiert, führen zu einer falschen oder unvollständigen Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen. Die traditionellen Endpunkte bei der Toxizitätsbeurteilung reichen nicht aus, um Stoffe hinsichtlich ihres Potentials als organische Mikroverunreinigungen zu beurteilen. Es ist daher davon auszugehen, dass mit den drei neuen Methoden ein Teil an potentiellen organischen Mikroverunreinigungen von vornherein aus dem Raster fällt.*

Tab 23: Gegenüberstellung der drei neuen Priorisierungsverfahren COMMPS (EU), DYNAMEC (OSPAR) und CCL (US EPA).

	COMMPS	DYNAMEC	CCL
<b>Handhabung der Gesamtheit aller Stoffe</b>	Listenbasiert: stützt sich auf bereits bestehenden Prioritätslisten ab	Listenbasiert: basiert auf bestehenden Chemikaliendatenbanken	Listenbasiert: basiert auf bestehenden Chemikaliendatenbanken
<b>Erstauswahl</b>	aus bestehenden Prioritätslisten	basierend auf PBT <sup>1)</sup> – Kriterien und auf Sicherheitsnetzverfahren <sup>2)</sup>	Aufgrund Verwendungszweck, betroffene Umweltkompartimente, Physikalisch-chemische Eigenschaften
<b>Priorisierung der Erstauswahl</b>	Aufgrund von Expositionsdaten, Produktionsumfang, Gebrauchsmuster und Effektdaten; gemischt aus Monitoring-/Messdaten und Modellrechnungen	Aufgrund von Expositionsdaten, Produktionsumfang, Gebrauchsmuster und Effektdaten; gemischt aus Monitoring-/Messdaten und Modellrechnungen	Aufgrund von Stoffattributen: Schwere und Eintretenswahrscheinlichkeit von Gesundheitseffekten, Häufigkeit und Umfang der Verbreitung, Persistenz und Mobilität des Stoffes
<b>Schlussauswahl</b>	Auswahl aufgrund der Risikolisten aus der Priorisierung	Ranghohe Stoffe aus dem Priorisierungsschritt, Stoffe welche definierte PBT-Kriterien erfüllen, Endokrine Disruptoren	Auswahl aufgrund der Risikolisten aus der Priorisierung
<b>Qualitätskontrolle/ Validierung</b>	Einbezug Experten Plausibilitätscheck von Monitoring-Daten durch statistische Auswertung	Einbezug Experten	Einbezug Experten, Kontinuierlicher Einbezug einer Fehlerrechnung, Kalibrierung des Systems mit einem Prototypen, kontinuierliche Verbesserung des Systems mit einem neuronalen Netzwerk
<b>Neueinstufung und Neuaufnahme von Stoffen</b>	Nicht explizit beschrieben	Aufgrund von Empfehlungen von der OSPAR „Working Group on Priority Substances“ (regelmässige Expertentreffen)	Verpflichtung durch den „Safe Drinking Water Act“ alle 5 Jahre eine aktualisierte CCL herauszugeben
<b>Fokus</b>	Schadstoffe in aquatischen Kompartimenten und Sedimenten	Schadstoffe in aquatischen Kompartimenten und Sedimenten – mit Fokus auf marine Umgebung	Schadstoffe im Trinkwasser

<sup>1)</sup> Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität

<sup>2)</sup> Stoffe, welche die PBT-Kriterien nicht erfüllen, aber trotzdem das Priorisierungsverfahren durchlaufen sollten, werden von Experten aufgrund von Eingaben von Dritten (Interessengruppen) auf deren Aufnahme hin geprüft.

### 3.3.3 Priorisierung aufgrund des Vorkommens in der Umwelt

#### 3.3.3.1 Chemische Einzelstoffanalytik

Im Rahmen der Trinkwassergewinnung ist eine ständige Überwachung von Oberflächengewässern und Grundwasserfassungen erforderlich. Die Durchführung einer sol-

chen Überwachung bedingt schnell durchführbare, ökonomisch vertretbare, sichere und empfindliche Analysenmethoden zur Bestimmung von Schadstoffen.

Zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen in Umweltproben wurden innerhalb der vergangenen 10-15 Jahre zunehmend aufwändige analytische Systeme eingesetzt. Im Mittelpunkt standen chromatographische Verfahren, wie die Gaschromatographie (GC) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit unterschiedlichen Detektionsarten einschliesslich komplexer Kopplungstechniken zu Spektrometern. Für die Probenvorbereitung werden die verschiedensten Extraktionsverfahren eingesetzt. Insbesondere haben sich die sog. flüssig-flüssig-Extraktion und die Festphasenextraktion bewährt, die eine mehr oder weniger quantitative Extraktion der Stoffe aus der Wasserphase ermöglichen. Beide Verfahren sind mit hohen Kosten für Extraktionsmittel und/oder Verbrauchsmaterial verbunden.

Neue Extraktionstechniken, die weitgehend noch im Forschungsbereich eingesetzt werden, sind die sog. Festphasenmikroextraktionen. Dabei handelt es sich um eine Anreicherungstechnik, die ohne den Einsatz von Lösungsmittel auskommt. Eine beschichtete Faser wird in Kontakt mit der Probe (oder der Gasphase über einer Probe) gebracht. Dabei werden die organischen Stoffe aus einer Probe von wenigen ml weitgehend extrahiert. Die beladene Faser kann direkt in das Analysegerät eingebracht und die sich darauf befindenden Stoffe quantitativ auf die Trennsäule gebracht werden.

Die Grundlagen zur Festphasenmikroextraktionen sind in diversen Handbüchern ausführlich beschrieben (Pawliszyn, 1999; Stien, 2001; Wercinski, 1999).

- ⇒ *Die aktuellen analytischen Verfahren kombiniert mit einer angepassten Probenvorbereitung können einige der heute bekannten problematischen organischen Mikroverunreinigungen in Umweltproben mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Analytisch können jedoch hauptsächlich diejenigen Stoffe erfasst werden, nach denen effektiv gesucht wird.*
- ⇒ *Detektoren auf der Basis von Massenspektrometern können zwar durch eine in der Auswertungssoftware vorhandene Stoffbibliothek auch unbekannte Verbindungen teilweise zuordnen. Umwandlungsprodukte, die während des biologischen Abbaus in einer Kläranlage oder durch abiotische Prozesse in der Umwelt gebildet werden, können jedoch in den seltensten Fällen analytisch erfasst werden. Es wird geschätzt, dass im besten Fall 10% des organischen Kohlenstoffs in Gewässern analytisch erfasst werden kann (Reinhard and Debroux, 2000).*
- ⇒ *Hinzu kommt, dass die Entwicklung von solchen Verfahren für jeden einzelnen Stoff sehr aufwendig ist und bei der Anwendung weder schnell durchführbar, noch ökonomisch ist.*
- ⇒ *In der chemischen Einzelstoffanalytik sind daher Methoden gefragt, welche eine möglichst grosse Anzahl an Stoffen im Spurenbereich simultan erfassen kann.*

### 3.3.3.2 Summenparameter und Biologische Testsysteme

#### **Analytisch-chemische Verfahren**

Ungereinigte und gereinigte Abwässer werden weitgehend mit Summenparametern charakterisiert. Reinigungsprozesse werden daher ausschliesslich über BSB/CSB- oder TOC/DOC-Elimination quantifiziert. Infolge der schlechten Oxidierbarkeit vieler Stoffe im CSB-Test eignet sich diese Analytik allerhöchstens für die Quantifizierung bei der Reinigung kommunaler Abwässer. Bei höherem industriellem Anteil ist dieser Parameter ungeeignet. Vorzuziehen ist in jedem Fall die TOC/DOC-Elimination.

⇒ *Summenparameter bieten einerseits den Vorteil, dass alle organischen Stoffe summarisch erfasst werden und damit auch die Gesamtfracht des abgeleiteten refraktären Kohlenstoffs berechnet werden kann. Andererseits geben sie keine Hinweise auf die ökologische Relevanz dieser Stoffe.*

#### **Biologische Testsysteme**

Mit *in vitro* - Screeningtests kann eine ökologische Relevanz von ungereinigten und gereinigten Abwässern, resp. von **Umweltproben** abgeschätzt werden (beispielsweise belastete Flussabschnitte, Deponiesickerwässer, Grundwässer im Abstrom belasteter Standorte, etc.). Werden toxikologische Effekte gemessen, sind die verursachenden Stoffe allerdings meistens noch unbekannt. Diese können teilweise über physikalisch-chemische Fraktionierungsmethoden mit kombiniertem Biotest und begleitender Analytik (Toxicity Identification Evaluation) (EPA, 1988; EPA, 1989a; EPA, 1989b) identifiziert werden. Das Verhalten der toxischen Stoffe in diesen Verfahren ermöglicht ein Abschätzen der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffe. Dadurch kann eine Einzelstoffanalytik gezielter eingesetzt werden und eine Toxizität eher mit dem/den betreffenden Stoffe/n gekoppelt werden. Allerdings zeigt die momentane Erfahrung, dass detektierte toxikologische Effekte auch mit aufwendiger chemischer Zusatzanalyse selten Einzelsubstanzen zugeordnet werden können (Gerritsen et al., 2004).

Zu den Screeningtest-Batterien gehören auf Stufe Umwelt die traditionellen akuten Testverfahren Fisch-, Daphnien-, Algen- und Leuchtbakterientest, wie sie beispielsweise in der deutschen Abwasserverordnung vorgeschrieben sind (BMU, 2004). Neuerungen in dieser Verordnung sind genotoxische Tests und Tests mit Fischeiern. Screeningtest auf der Stufe der akuten Effekte wurden auch von der OSPAR für die Beurteilung von Abwässern (Whole Effluent Assessment) diskutiert (OSPAR Commission, 2002c). In der Schweiz gibt es auch eine Vollzugshilfe für ökotoxikologische Tests mit Algen, Daphnien und Leuchtbakterien für die Beurteilung von Eluaten von Feststoffproben von belasteten Standorten (BUWAL, 2000b).

In der Schweiz wurde das Modul-Stufen-Konzeptes (MSK) vom BUWAL entwickelt, um eine Grundlage für die Untersuchung und Beurteilung von Fliessgewässern in der Schweiz zu schaffen. Das MSK soll erlauben, das ökotoxikologische Potential von Fliessgewässerproben zu bestimmen. Dieses Potential lässt sich abschätzen, indem spezifische Effekte, welche vom Wirkungsmechanismus der anthropogenen Substanzen

/ Schadstoffe im Gewässer abhängen, gemessen werden. Herbizide beispielsweise, welche die Photosyntheseaktivität inhibieren, werden bei Algen über die photosynthetische Aktivität gemessen. Um die Wirkungsweise der meistgefundenen Schadstoffe abzudecken, wurden sechs verschiedene Tests gewählt. Diese Tests messen u.a. endokrine oder teratogene Effekte oder die Photosyntheseaktivität (BUWAL, 1998).

Testbatterien mit dem Leuchtbakterientest, dem Yeast Estrogen Screen und der Photosyntheseaktivität wurden auch für die Beurteilung von Mischungen von Chemikalien erprobt (Escher et al., 2005). Testbatterien wurden zudem für die Erfassung des östrogenen Potentials von Wasserproben eingesetzt (Murk, 2002; Rutishauser et al., 2004).

- ⇒ *Mit biologischen Testsystemen können heute verschiedene Wirkmechanismen (akute, genotoxische, endokrine, teratogene, etc.) in wässrigen Umweltproben nachgewiesen werden. Damit kann beispielsweise die Qualität der Abläufe aus verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen beurteilt werden.*
- ⇒ *Mit kombinierten Biotest und chemisch-analytischen Verfahren (Toxicity Identification Evaluation - TIE) können die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe abgeschätzt werden und ermöglichen damit einen gezielteren Einsatz einer Einzelstoffanalytik. Der Rückschluss vom gemessenen toxikologischen Effekt auf Einzelstoffe erweist sich jedoch immer noch als schwierig. Es werden daher bessere Verfahren benötigt.*

### 3.3.4 Quantifizierungsmethoden

#### 3.3.4.1 Stoffflussanalyse als Quantifizierungsmethode

Die Stoffflussanalyse ist eine Methode zur systematischen Quantifizierung und Verfolgung von Gütern und Stoffen innerhalb eines definierten Systems für einen definierten Zeithorizont. Güter sind beispielsweise Wasser, Nahrungsmittel oder Medikamente, Stoffe einzelne Wirksubstanzen in Medikamenten oder Weichmacher in Kunststoffen.

Der Vorteil der Methode besteht in der Definition eines „Gerüsts“, dem System, bestehend aus Prozessen, Güter- und Stoffflüssen. Letztere definieren durch die Fließrichtung die Abhängigkeiten der Prozesse untereinander. Das so definierte Gerüst ist soweit zu vervollständigen, bis jeder Güter- und Stofffluss quantifiziert ist, wobei den Prozessen eine zentrale Verteilfunktion der eingehenden auf die ausgehenden Flüsse zukommt.

Die Stoffflussanalyse ist damit ein ausgezeichnetes Instrument um komplexe Zusammenhänge, wie sie bei organischen Mikroverunreinigungen vorliegen, systematisch anzugehen und transparent darzustellen.

Die für eine Stoffflussanalyse erforderlichen Daten umfassen

- Stoffdaten wie die Wasserlöslichkeit, Dampfdruck,  $K_{ow}$ , biologische Abbaubarkeit
- Eingesetzte Mengen, Anwendungsbereiche und entsprechende Emissionen

Die Datenverfügbarkeit ist je nach Fragestellung sehr unterschiedlich. Die für organische Mikroverunreinigungen erforderlichen Stoffdaten liegen in den wenigsten Fällen in Form von Messdaten vor, sie können aber häufig abgeschätzt werden.

Die eingesetzten Mengen, Anwendungsbereiche und entsprechende Emissionen können grob erhoben werden. Als Datenquellen dienen Branchenerhebungen, Zollstatistiken und direkte Befragungen von Herstellern, Händlern, Hauptkonsumenten und zuständiger Verwaltungsbereiche (bspw. BUWAL, BAG). Zollstatistiken liefern in den wenigsten Fällen die gewünschten Informationen, da die Daten häufig nach Stoffgruppen und nicht nach Einzelstoffen erfasst werden. Die wichtigsten Quellen sind damit die Branchenerhebungen und Befragungen.

Abb 18 zeigt als Beispiel die Stoffflussanalyse für kurzkettige chlorierte Paraffine (BUWAL, 2003e). Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass basierend auf der Stoffflussanalyse, die relevanten Zusammenhänge dargestellt und daraus die zugehörigen Stoffflüsse bestimmt werden können, insbesondere auch in das Wasser. Entscheidend dabei ist, dass für diese Art von Betrachtungen selten Messwerte vorliegen, für diesen Fall lediglich im Bereich von Import/Export- und von der Produktion/Handel/Nutzung. Fehlende Daten können durch „Movement and Fate“ Betrachtungen konsistent und nachvollziehbar abgeschätzt werden, wodurch die relevanten Frachten in die Umweltkompartimente bestimmt werden können. Dies insbesondere auch für Situationen, wo die Stoffkonzentrationen in der Umwelt unter der analytischen Nachweisgrenze liegen.

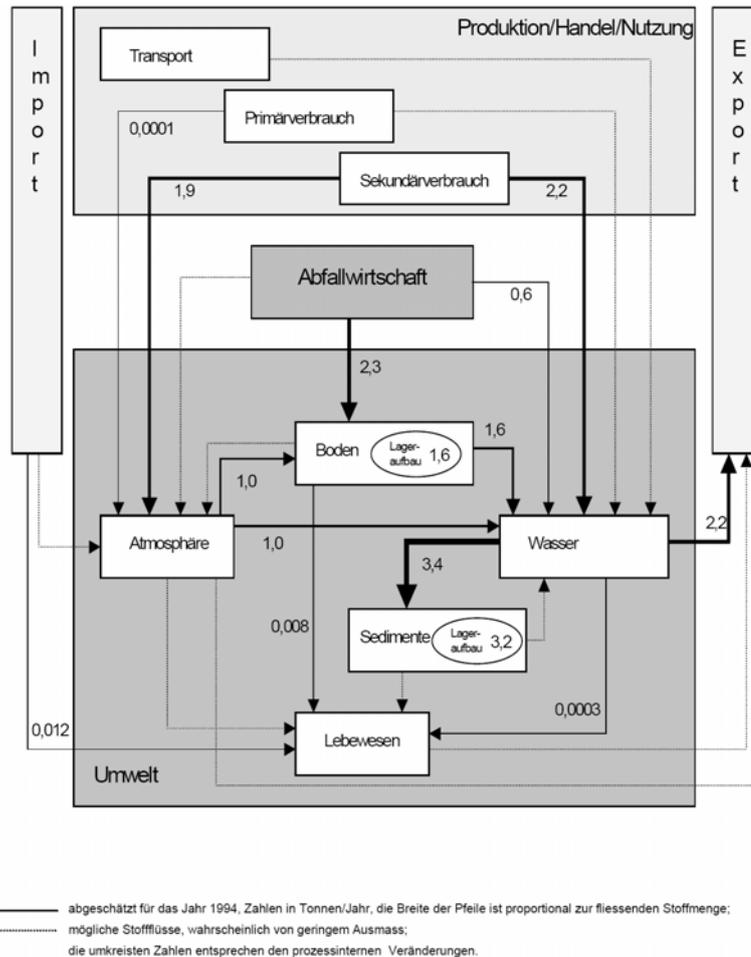


Abb 18: Beispiel vereinfachte Bilanzierung von kurzkettingen chlorierten Paraffine für die Schweiz (BUWAL, 2003e). Werte in Tonnen pro Jahre, Daten 1994 (die Abbildung beschränkt sich auf die Darstellung der Stoffflüsse in die Umwelt, die Import-/Exportflüsse sind nicht dargestellt).

### Nutzen Stoffflussanalyse

- Systematik: Systematischer Aufbau eines Systems (zu füllenden Rasters), das System wird entlang der Verbreitungspfade von Gütern- und Stoffen aufgebaut
- Stoff- und Güterflüsse: Einzelnen Güterflüssen (Wasser, Kunststoffe, Medikamente) können Stoffflüsse (Weichmacher, Wirksubstanzen) zugewiesen werden
- Erweiterbarkeit: die Systeme können flexibel an den Wissenstand angepasst werden; einerseits kann damit eine schrittweise Verfeinerung durchgeführt, andererseits das System an neue Erkenntnisse angepasst werden
- Datenkonsistenz: Material und Energie kann nicht vernichtet werden, die Summe der Inputmengen muss der Summe der Outputmengen entsprechen; diese Eigenschaft kann dazu verwendet werden Bilanzfehler innerhalb des Systems zu eruieren und zu beheben.

- Abschätzung von Daten: Häufig sind nicht für alle Güter- und Stoffflüsse Daten verfügbar. Die Stoffflussanalyse erlaubt es, fehlende Stoffflüsse abzuschätzen:
  - Redundanzen im System erlauben die Berechnung von fehlenden Flüssen
  - Aufgrund von physikalisch/chemischen Eigenschaften können Verteilfunktionen abgeschätzt werden „Movement and Fate“
  - Bei fehlenden physikalisch/chemischen Eigenschaften können die Verteilfunktionen aufgrund von Erfahrungswerten abgeschätzt und zu einem späteren Zeitpunkt verfeinert werden
- Nachweis von Stoffflüssen bei Messwerten unter der Nachweisgrenze: Konzentrationen von organischen Mikroverunreinigungen liegen häufig unter der analytischen Nachweisgrenze. Basierend auf Analysen können damit keine Aussagen zu Stoffverhalten und Stoffverteilung gemacht werden.  
Basierend auf der Stoffflussanalyse, die einen bestimmten Stoffeintrag in ein System gemäss vordefinierten Kriterien (bspw. physikalisch/chemische Stoffeigenschaften) auf die Umweltkompartimente verteilt, können aber Stofffrachten in Umweltkompartimente abgeschätzt werden.  
In Kombination mit spezifischen Softwarelösungen können damit Modelle aufgebaut werden, die in der Lage sind Stoffverteilungen in die Umweltkompartimente vorherzusagen.

### **Nachteile Stoffflussanalyse**

- Die Abbildung von dynamischen Prozessen ist komplex und erfordert je nach Anwendungsfall ein spezifisches Vorgehen.
- Verbrauchsdaten und physikalische/chemische Stoffdaten sind teilweise nicht verfügbar, das definierte System muss mit Abschätzungen ergänzt werden. Damit weisen die Daten unterschiedliche Genauigkeiten auf.

*Die Stoffflussanalyse ist eine hervorragende Methode für das Stoffstrommanagement von organischen Mikroverunreinigungen, wo themenbedingt eine grosse Anzahl an Stoffen untersucht wird, jedoch nur sehr wenige Daten vorhanden sind. Die Stoffflussanalyse hilft dabei, bestehende Daten optimal zu nutzen, den Datenbedarf zu minimieren, Abschätzungen durchführen zu können, relevante Einleiter zu ermitteln und Massnahmen zu priorisieren.*

*Nachfolgende Abb 19 zeigt wie vorhandene Messungen des refraktären organischen Kohlenstoffes in verschiedenen Gewässern im Einzugsgebiet der Ergolz in eine Stoffflussanalyse integriert wurden, was eine Gesamtschau ermöglicht hat. Daraus konnten relevante Einleiter ermittelt, Massnahmen abgeleitet und priorisiert werden.*

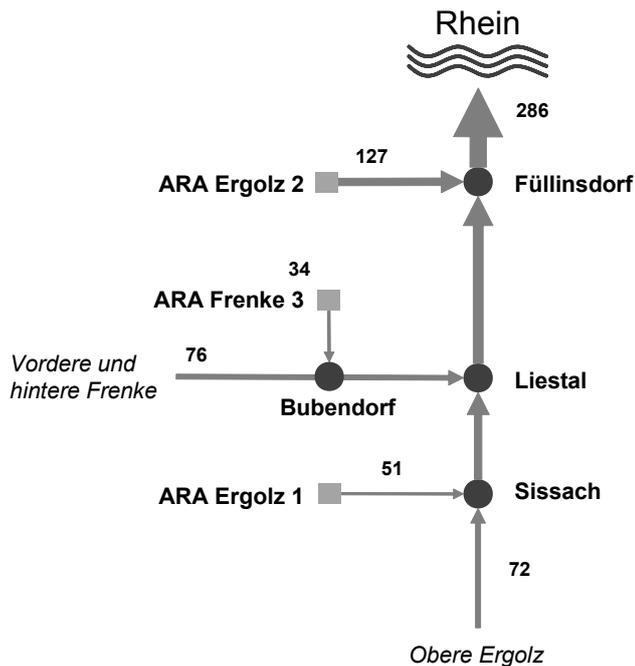


Abb 19: Frachten des refraktären organischen Kohlenstoffes in der Ergolz (in kg/Jahr).

### 3.3.4.2 Kosten/Nutzen Analyse

Mit der Kosten/Nutzenanalyse werden Aufwände und Erträge von Investitionsvorhaben monetarisiert und verglichen. Die Besonderheit besteht darin, dass die Kostenseite meist gut bezifferbar ist, auf der Nutzenseite hingegen häufig Abschätzungen gemacht werden müssen.

Im Zusammenhang mit den Verunreinigungen durch organische Mikroverunreinigungen entstehen Kosten durch die Emissionsminderung oder Eliminierung von unerwünschten Stoffen. Diese Kosten lassen sich grob wie folgt klassifizieren:

- Kosten End of Pipe Behandlung: Kosten zur Nachrüstung von ARA's und der klassischen Schwemmkanalisationen, ggf. Aufbereitungskosten des Trinkwassers.
- Kosten von integrierten Massnahmen: Trennung oder Vorbehandlung des Abwassers in Haushalten oder Industrie zwecks Emissionsreduktion an der Quelle.
- Kosten der Vermeidung: Forschungs- Entwicklungskosten, Ersatzkosten für innovative Rohstoffe oder Verfahren, die eine Freisetzung von organischen Mikroverunreinigungen an der Quelle bei der Herstellung oder Anwendung umgehen indem diese Stoffe nicht eingesetzt werden.

Diese Kostenkategorien müssen im Anwendungsfall weiter verfeinert werden.

Neben den vergleichsweise gut eingrenzbaeren Kostenaspekten ist die Nutzenseite aufgrund der teilweise immateriellen Aspekte komplexer. Folgende Kategorien sind denkbar:

Nutzen durch materielle Einsparungen:

- Vermeidung einer Zusatz-, Erweiterungs- oder Folgeinvestitionen an bestehenden ARA's und Kanalisationssystemen
- Kleinere Amortisationskosten im Vergleich zu bestehenden Systemen
- Reduktion von Betriebskosten (Energie, andere)
- Reduktion des Personalaufwandes
- Erlöse aus dem Verkauf von Sekundärrohstoffen

Nutzen durch immaterielle Einsparungen:

- Nutzen durch Anwendung des Stoffes (bspw. von Medikamenten)
- Reduktion der Schadstofffracht
- Reduktion der Belastung von Mensch, Fauna und Flora
- Reduktion von Krankheiten und Todesfällen
- Vermeiden des Aussterbens von Pflanzen und Tieren
- Stabilisierung und Erhöhung der Artenvielfalt
- Verbesserung der Umweltqualität
- andere

Zur Monetarisierung dieser immateriellen Nutzenaspekte muss auf spezifische Methoden wie Schadenskostenansatz, Marktpreismethode oder Zahlungsbereitschaft zurückgegriffen werden. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Methoden wird hier verzichtet.

- ▶ *Das Einsatzgebiet von Kosten-/Nutzenanalysen im Kontext von organischen Mikroverunreinigungen kann wie folgt zusammengefasst werden:*
  - *a) Bewertung von technischen Handlungsoptionen bspw. zur Verminderung von Belastungen durch organische Mikroverunreinigungen*
  - *b) Bewertung von Lenkungsmaßnahmen zur Reduktion von organischen Mikroverunreinigungen; die Bewertung von Lenkungsmaßnahmen (Gesetze, Abgaben) setzt voraus, dass der Zusammenhang von Maßnahmen und zu erreichender Reduktion bekannt ist.*
  - *c) Bewertung von Einzelstoffen, welche Probleme verursachen*
- ▶ *In den Bereich der Bewertung von Lenkungsmaßnahmen fällt die von der EU durchgeführte Kosten-/Nutzenanalyse im Zusammenhang mit der geplanten REACH Verordnung (Registration, Evaluation and Authorisation of **C**HEMicals). Dabei wurden geschätzte Gesamtkosten für die chemische Industrie und nachgeschaltete Anwender von 2.2 bis 5.2 Mrd. € in 11 Jahren ermittelt, denen ein Gesamtnutzen für Gesundheit in der Größenordnung von 50 Mrd. € in 30 Jahren gegenüberstehen.*

## 3.4 Quellen und Emissionen

### 3.4.1 Lebenszyklus eines Stoffes

Stoffe können in jedem Abschnitt ihres Lebenszyklus als Emission in die Umwelt gelangen. Das „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ der EU (European Commission, 2003g) unterteilt den Lebenszyklus eines Stoffes in 5 Abschnitte:

- Produktion
- Formulierung/ Produkteherstellung
- Anwendung: Privat oder Industriell/Professionell
- Langzeiteinsatz
- Entsorgung

Transport und Zwischenlager gehören ebenfalls zum Lebenszyklus eines Stoffes, wurden aber im System der EU nicht integriert. Die Art der Emission eines Stoffes kann je nach Produktionsprozess, Anwendung und Entsorgungsart sehr unterschiedlich sein und hauptsächlich in der Produktion (z.B. aufwändige Wirkstoffsynthesen), bei der Anwendung (z.B. Waschmittel) oder bei der Entsorgung (z.B. Baurestmassen) auftreten. Die Emissionen können aus gut definierten punktförmigen Quellen entstehen (z.B. Produktionsabfälle eines Betriebes), diffus aus mehreren punktförmigen Quellen stammen (z.B. Haushalte) oder aus einer Linienquelle stammen (z.B. Verkehrswege). Sie können ausserdem kontinuierlich (z.B. Deponie) oder stossweise in undefinierten Abständen (z.B. Pestizideinsatz in der Landwirtschaft) in die Umwelt gelangen. Der Versuch Emissionen von Stoffen über den gesamten Lebenszyklus zu quantifizieren wurde in der Literatur nur vereinzelt unternommen.

Im Folgenden werden die 5 Abschnitte gemäss EU Risk Assessment kurz beschrieben und mögliche Emissionspfade ins Wasser diskutiert:

**Produktion** ist der Abschnitt, wo der Stoff als chemischer Grundstoff hergestellt wird (chemische Reaktionen, Isolationen, Reinigung, Abfüllung, etc.). Während der Produktion können Zwischenprodukte entstehen und ebenfalls emittiert werden.

Die Emissionen von Produktionsbetrieben können sich je nach Branche stark unterscheiden. Beispielsweise ist bei der Herstellung von Chemikalien (Spezialitätenchemie, Agrochemie, Pharmawirkstoffe), bei der Papierproduktion und bei der Textilveredelung typischerweise mit relevanten Emissionen ins Abwasser zu rechnen (siehe auch Kapitel 3.4.3). Grössere chemische Produktionsstandorte betreiben eigene Abwasseraufbereitungsanlagen, welche im Durchschnitt ca. 90% der anfallenden organischen Fracht eliminieren. Die Konzentrationen im Rohabwasser liegen oft im Bereich von 100-1000 mg/l.

**Formulierung/ Güterherstellung** nennt sich der Abschnitt, wo der Stoff in Vermengungsprozessen mit anderen Stoffen zu einem kommerziellen Produkt kombiniert wird oder durch einen Güterherstellungsprozess in ein kommerzielles Produkt gelangt. Das

kann z.B. die Formulierung von Farben (z.B. mit Azo-Verbindungen) oder die Herstellung von Kunststoffen (z.B. ein Gartenstuhl mit Additiven wie Bisphenol A) sein.

Die Emissionen aus der Formulierung von Endprodukten ins Abwasser (z.B.: Herstellung von Waschmitteln, Farben, Pflanzenschutzmitteln, pharmazeutischen Produkten oder kosmetischen Produkten, Kunststoffverarbeitung etc.) sind oft verhältnismässig gering und insbesondere durch Reinigungsvorgänge bedingt (Produktwechsel auf Anlage). Die Konzentrationen im Rohabwasser liegen im mg/l-g/l-Bereich.

**Private Anwendung** bezeichnet den Ge- und Verbrauch des Stoffes als Bestandteil von kommerziellen Produkten (oder Konsumgütern) durch den Konsumenten im Haushalt.

**Industrielle/ professionelle Anwendung** bezeichnet den Ge- und Verbrauch des Stoffes als Bestandteil von Betriebsmitteln (z.B. Lösungsmittel) oder eines Investitionsgutes (z.B. Maschine).

Durch die Anwendung von Endprodukten können relevante Emissionen entstehen. Zu den Stoffen, welche vor allem über das Abwasser emittiert werden, gehören: Wasch- und Reinigungsmittel, Körperpflegeprodukte und pharmazeutische Produkte. Die Konzentrationen im Rohabwasser liegen im µg/l bis mg/l Bereich.

**Langzeiteinsatz** bezeichnet den Lebensabschnitt eines Stoffes, welcher in Produkten mit langer Lebensdauer eingesetzt wird. Stoffe wie bauchemische Produkte oder Kunststoffadditive werden in Produkten eingesetzt, welche über längere Zeit im Einsatz stehen und kontinuierlich Emissionen abgeben können. Für Stoffe, welche z.B. in Medikamenten oder Pestiziden zum Einsatz kommen ist dieser Lebensabschnitt nicht von Bedeutung.

Produkte, welche sich über längere Zeit im Einsatz befinden, können kontinuierlich zu Emissionen ins Abwasser führen. Beispiele sind Weichmacher und Flammschutzmittel aus Kunststoffen, Schmierstoffe oder Oberflächenveredlungsprodukte. Die entsprechenden Konzentrationen im Rohabwasser liegen oft im µg/l-Bereich.

**Entsorgung** ist der letzte Abschnitt eines Stoffes und beinhaltet Deponierung, Verbrennung oder Recycling eines Produktes und dessen Inhaltsstoffe. Emissionen können bei allen drei Entsorgungsarten entstehen.

Das weitere Schicksal eines Stoffes nach dessen Emission in die Umwelt ist von dessen Umweltverhalten und den angetroffenen Umweltbedingungen abhängig (für eine detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 3.1).

Emissionen ins Abwasser sind bei Produkten zu erwarten, welche deponiert oder einer Wiederverwertung zugeführt werden. Typische Beispiele sind Baustoffe (z.B.: Betongranulat), Altpapier oder Kunststoffe. Die Konzentrationen dürften im µg/l bis mg/l-Bereich liegen.

### 3.4.2 Quellen und Emissionen der Gesamtheit aller Stoffe

Um das Potential von Stoffen, welche als organische Mikroverunreinigungen in den schweizerischen Gewässern gefunden werden könnten, abzuschätzen, sind grobe Mengenangaben zu Produktion und Verbrauch nötig. Die Produktions- und Verbrauchs-

art (Lebenszyklus) bestimmt die Art und Weise wie die Stoffe emittiert werden. Deshalb ist eine Einteilung der Stoffe in Kategorien, wie sie in Kapitel 3.2.2.1 beispielhaft besprochen wurde, wichtig. Diese Einteilung würde auch die Erhebung von detaillierten Produktions- und Verbrauchszahlen erlauben. Allerdings wäre eine solche Erhebung mit aufwendigen Recherchen in Industrie- und Konsumstatistiken verbunden. Es ist nicht zu erwarten, dass solche Statistiken für alle Industrien und Produktgruppen lückenlos und gleich detailliert vorhanden sind. Zusätzlich kann auch mit einer noch so detaillierten Einteilung von Stoffen in Industrie- und/oder Verbrauchskategorien (siehe Kapitel 3.2.2.1) nicht jegliche Quelle von potentiellen organischen Mikroverunreinigungen erfasst werden. Es würde also auch bei grösstem Aufwand immer ein lückenhaftes Bild entstehen.

Im Sinne einer Problemanalyse ist es jedoch möglich mit verfügbaren Statistiken ein grobes Bild über Stoffe mit dem Potential, als organische Mikroverunreinigung in schweizerische Gewässer zu gelangen, beispielhaft für ein paar Produktgruppen zu zeichnen.

Die **Schweizerische Aussenhandelsstatistik** der Eidgenössischen Zollverwaltung beispielsweise erfasst die Import- und Exportmengen von Rohstoffen und kommerziellen Produkten eingeteilt in 97 Tarifnummern mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad. Die Zollstatistik gibt daher eine grobe Übersicht über die Stoffflüsse in und aus der Schweiz. Je nach Tarifnummer vermitteln die Zahlen zu Import und Export einen groben Überblick über den Verbrauch in der Schweiz. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Tarifnummern (Import – Export) befindet sich in Tab 24.

Die importierten Stoffe werden in der Schweiz unterschiedlich eingesetzt:

- Verbleib in der Schweiz (Endverbrauch)
- Export (Chemikalienhandel)
- Verwendung als Rohstoff in Produktion und Formulierung von chemischen Erzeugnissen (Export oder Verbleib in der Schweiz)
- Verwendung als Rohstoffe für nicht chemische Erzeugnisse (Export oder Verbleib in der Schweiz)

In der Schweiz als export-orientiertes Herstellerland von Spezialitätenchemikalien, Agrochemikalien und Pharmazeutischen Wirkstoffen wird ein Grossteil der eingesetzten chemischen Rohstoffe veredelt und als chemische Erzeugnisse exportiert (teilweise unter einer anderen Tarifnummer). Dies hat zur Folge, dass die Import- und Exportzahlen keine direkten Aussagen über den Verbleib einzelner Tarifnummern zulassen. Vielmehr geben die Zahlen einen Überblick über die gesamthaft umgeschlagenen Mengen.

Tab 24: Schweizerische Aussenhandelsstatistik 2001 (Eidgenössisch Zollverwaltung, 2001) für ausgewählte Tarifnummern, welche als Quelle potentieller organischer Mikroverunreinigungen relevant sind. Import- und Exportmengen wurden basierend auf dem Monat April 2001 berechnet.

Tarif-#	Bezeichnung	Import (1000t)	Export (1000t)	Differenz (1000t)
27	Mineralische Brennstoffe, Mineralöle und Erzeugnisse ihrer Destillation; bituminöse Stoffe; Mineralwachse	16'100	100	16'000
28	anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen	0.14	0.04	0.1
29	Organische chemische Erzeugnisse	1'200	350	850
30	Pharmazeutische Erzeugnisse	55	77	< 0 <sup>1)</sup>
31	Düngemittel (tierisch/pflanzlich, N, P, K)	220	20	200
32	Gerb- oder Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Pigmente und andere Farbstoffe; Anstrichfarben und Lacke; Kite; Tinten	310	230	80
33	Etherische Oele und Resinoide; zubereitete Riech-, Körperpflege- oder Schönheitsmittel	60	95	< 0 <sup>2)</sup>
34	Seifen, organische grenzflächenaktive Stoffe, zubereitete Waschmittel, zubereitete Schmiermittel, künstliche Wachse, zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen, Dentalwachse und Zubereitungen für zahnärztliche Zwecke auf der Grundlage von Gips	190	150	40
38	Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie: - Insektizide, Rodentizide, Fungizide, Herbizide, etc. - Additive für Mineralölprodukte - Additive für Kunststoffe (Weichmacher, etc.) - Gemische und Ladungen für Feuerlöschgeräte - Lösungs- und Verdünnungsmittel - Gefrierschutzmittel, Enteiser	30 8 9 1 6 5	54 2 2 0 10 1	< 0 <sup>3)</sup> 6 7 1 < 0 <sup>4)</sup> 4
39	Kunststoffe und Waren daraus	1'600	1'000	600

<sup>1)</sup> es werden mehr Pharmaprodukte exportiert als importiert

<sup>2)</sup> es werden mehr Körperpflegemittel exportiert als importiert

<sup>3)</sup> es werden mehr Agrochemikalien exportiert als importiert

<sup>4)</sup> es werden mehr Lösungs- und Verdünnungsmittel exportiert als importiert

Total werden in der Schweiz jährlich ca. 20 Mio t organische Stoffe importiert. Davon entfallen ca. 16 Mio t auf mineralische Brenn- und Treibstoffe (Tarifnummer 27) die hauptsächlich in der Schweiz verbraucht werden.

Eine abschliessende Abschätzung der in der Schweiz emittierten Mengen ist nicht möglich. Eine einfache Sensitivitätsbetrachtung für Emissionen ausgewählter Tarifnummern ins Abwasser zeigt (Tab 25), dass die Grössenordnung der Stoffströme jedoch durchaus relevant sein können. Tab 25 zeigt auf, dass aufgrund der grossen Menge an eingesetzten Organika auch bei kleinen Emissionsraten eine beträchtliche Menge der Stoffe ins Abwasser gelangen kann. Ein gutes Beispiel ist der Treibstoff-Zusatzstoff MTBE, von welchem in der Schweiz jährlich ca. 90'000 t eingesetzt werden. Eine Studie des BUWAL berechnete die emittierte Menge an MTBE auf 600 t jährlich, wobei davon ca. 20% oder 120 t in Gewässer gelangen (BUWAL, 2002).

Tab 25: Sensitivitätsbetrachtung für Emissionen ausgewählter Tarifnummern ins Abwasser.

Tarif-#	Bezeichnung	Import 2001 (1000 t)	Angenommene direkte und diffuse Emissionen ins Abwasser aus Transport, Umschlag, Pro- duktion und Endverbrauch (t)				
			50%	10%	1%	0.1%	0.01 %
27	Mineralöl	16'000			160'000	16'000	1'600
29	Org.-chem. Erz.	120			1'200	120	12
32	Gerb-, Farbstoffe, etc.	250			2'500	250	25
34	Wasch-, Reinigungsmittel	180	90'000	18'000	1'800		
39	Kunststoffe	1'800				1'800	180

Aus Tab 24 ist ersichtlich, dass für die Produktgruppen Pharmazeutische Erzeugnisse, Körperpflegeprodukte, Agrochemikalien und Lösungsmittel keine Aussagen möglich sind, da mehr exportiert als importiert wird. Da aber gerade diese Produktgruppen wichtige Quellen von organischen Mikroverunreinigungen darstellen, werden Emissionspfade, Verbrauchszahlen aus anderen Statistiken und Emissionsschätzungen für ein paar spezifische funktionale Produktgruppen im Kapitel 3.4.3 separat diskutiert.

### 3.4.3 Quellen und Emissionen einzelner funktionaler Produktgruppen

#### 3.4.3.1 Pharmazeutische Erzeugnisse für die Humanmedizin

Bei der Herstellung von Pharmazeutischen Erzeugnissen unterscheidet man zwischen der Wirkstoffherstellung (chemische Synthese bzw. biotechnologische Herstellung) und der Pharmazeutischen Produktion (Herstellung der Darreichungsform). Je nach Verfahren entstehen Emissionen ins Wasser über Mutterlauge aus Filtrationen, Destillations- und Extraktionsverfahren, Trocknung, Reinigungsvorgängen, Fehlchargen, Abluftreinigung, etc. Je nach Verfahren und Standort werden die entstehenden Abwässer intern behandelt, bevor sie in die öffentlichen Kläranlagen gelangen. Die emittierten Stoffe können Edukte, Lösungsmittel, Zwischenprodukte, Nebenprodukte, Hilfsstoffe oder Wirkstoffe sein. Die Gesamtemissionen können je nach Verfahren zwischen null und mehreren Prozenten der hergestellten Wirkstoffmenge betragen.

In ihrer Anwendung werden Pharmazeutische Erzeugnisse aus der Humanmedizin hauptsächlich über Urin und Fäkalien in das Abwasserentsorgungssystem emittiert (Henschel et al., 1997). Der Anteil, welcher in Abwasserreinigungsanlagen nicht eliminiert wird, gelangt über den ARA-Ausfluss in Oberflächengewässer, oder über den Klärschlamm auf Landwirtschaftsflächen. Der Pfad über den Klärschlamm ist seit dem Ausbringverbot in der Schweiz nicht mehr relevant. Von den Landwirtschaftsflächen können die Stoffe in den Boden versickern und teilweise ins Grundwasser vordringen, oder durch direkten Oberflächenabfluss in Oberflächengewässer gelangen. Einträge ins Grundwasser sind häufig auch auf Abwassereinflüsse, beispielsweise durch Regenüberläufe oder undichte Leitungen, zurückzuführen (Sacher, 2005). Pharmazeutische Stoffe wurden auch in Sedimenten von Oberflächengewässern gefunden (Halling-Sorensen et al., 1998). Untersuchung bestätigen das Vorkommen von Arzneimittelrückständen im

Zürichsee (Bosshart, 2005), sowie im Bodensee (Rosknecht and Hetzenauer, 2000). Obwohl mit den üblichen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung viele Arzneimittelrückstände effektiv entfernt werden können (Ternes et al., 2002), wurden einige persistente Stoffe wie das Antiepileptika Carbamazepin, das Antibiotikum Sulfamethoxazol und die meisten der iodierten Röntgenkontrastmittel auch im Trinkwasser nachgewiesen (Bosshart, 2005; Giger, 2005). Auch die Entsorgung von Medikamenten über den Hauskehricht und Spitalabfallentsorgung kann bei anschliessender Deponierung und Undichtigkeit der Deponie zu Emissionen ins Grundwasser führen. Allerdings werden in der Schweiz Hausabfälle grösstenteils verbrannt. Spezifische Abfälle aus Spitälern und Altmedikamente müssen in der Schweiz gemäss VVS (Schweizerischer Bundesrat, 1998c) als Sonderabfall behandelt werden. Der Emissionspfad über die Entsorgung von festen Abfällen ist daher für die Schweiz nicht relevant.

In Deutschland waren 2003 ca. 9'500 Arzneimittel und ca. 2'500 verschiedene Wirkstoffe registriert (BPI, 2003). Dies betrifft allerdings nur rezeptpflichtige Pharmaka und stellt daher eine untere Grenze dar. In der Schweiz werden von der Interpharma für 2002 ca. 7'500 Zulassungen für Arzneimittel genannt (Interpharma, 2003). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der registrierten Wirkstoffe mit Deutschland vergleichbar ist. Ternes 1998 (Ternes, 1998) untersuchte verschiedene rezeptpflichtige Medikamente und stellte Zahlen zu Verbrauch in Deutschland und Ausscheidungsraten nach Einnahme der Medikamente zusammen. Ein Auszug aus den Resultaten der Studie ist in Tab 26 zusammengefasst. Unter Annahme eines ähnlichen Konsumverhaltens in der Schweiz wie in Deutschland wurden die Zahlen auf schweizerische Verhältnisse umgerechnet (Tab 26). Eine unveröffentlichte Studie aus der Schweiz der EPFL Lausanne (Tauxe et al., 2003) bestätigt diese Annahmen im Sinne einer guten Grössenordnung. Die Studie zitiert eine Statistik des Institutes für Haushaltanalyse (IMS Switzerland), wo eine Verkaufsmenge 2000/2001 für die Schweiz von 4 t Diclofenac und 18 t Ibuprofen ausgewiesen sind. Eine Forschungsgruppe der EAWAG (Tixier et al., 2003) hat in verschiedenen ARAs eine durchschnittliche Diclofenac Konzentration im Rohabwasser von 220 ng/l gemessen. Hochgerechnet auf die Gesamtbevölkerung und unter Annahme von einer Ausscheidungsrate von 15% resultiert ein jährlicher Diclofenac Verbrauch von 3.8 t. Eine dänische Studie (Halling-Sorensen et al., 1998) errechnete einen Verbrauch von Ibuprofen in Dänemark (5.2 Mio Einwohner) von 33 t pro Jahr.

Tab 26: Beispielhafte Herleitung der zu erwartenden Konzentration von fünf rezeptpflichtigen Pharmaka im Abwasser aufgrund der Verbrauchsmengen in der Schweiz.

Stoff/ Verwendung	Verbrauchsmenge		Ausscheidungsrate (%)	Konzentration im Abwasser	
	D (t/Jahr)	CH <sup>1)</sup> (t/Jahr)		Berechnet (µg/l) <sup>2)</sup>	Gemessen (µg/l)
Diclofenac	75	6	15	0.5	0.8 <sup>3)</sup> / 0.1 <sup>4)</sup>
Ibuprofen	105	9	8	0.4	0.4 <sup>3)</sup> / 0.05 <sup>4)</sup>
Metoprolol	50	4	10	0.2	0.7 <sup>3)</sup> / 0.05 <sup>5)</sup>
Propranolol	3	0.3	1	0.001	0.2 <sup>3)</sup> / 0.01 <sup>5)</sup>
Carbamazepin	80	7	2	0.08	2.1 <sup>3)</sup> / 0.2 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Umgerechnet aus den Zahlen für Deutschland (Ternes, 1998) nach Bevölkerungsstatistik für 1995 (OECD, 2003d)

<sup>2)</sup> „Konz. im Abwasser = Verschreibungsmenge CH \* Ausscheidungsrate / Abwassermenge CH  
Abwassermenge = 1800 Mio m<sup>3</sup>/Jahr (siehe Kapitel 1)

<sup>3)</sup> Messungen im Abwasser in Deutschland (Ternes, 1998)

<sup>4)</sup> Messungen in schweizerischen Fließgewässern im Einflussbereich von Abwasserreinigungsanlagen (Tixier et al., 2003)

<sup>5)</sup> Messungen in deutschen Fließgewässern im Einflussbereich von Abwasserreinigungsanlagen (Ternes, 1998)

Aufgrund dieser Verbrauchsmengen, der Ausscheidungsraten und der jährlichen Abwassermenge in der Schweiz (1'800 m<sup>3</sup>/Jahr – siehe Kapitel 1) wurden die im Abwasser zu erwartenden Konzentration von 5 rezeptpflichtigen Pharmaka berechnet. Die Resultate in Tab 26 zeigen, dass diese rein rechnerisch hergeleiteten Werte in ihrer Grössenordnung mit Messwerten aus Deutschland und der Schweiz übereinstimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Abwässer in Deutschland weniger verdünnt sind und daher in schweizerischen Abwässern mit einer vergleichsweise eher tieferen Konzentration zu rechnen ist. Eine Überschlagsrechnung für alle 2'500 rezeptpflichtigen Medikamente, unter der Annahme von einer durchschnittlichen Verbrauchsmenge von 1 t/Jahr/Wirkstoff und einer durchschnittlichen Ausscheidungsrate von 5%, würde in einer totalen Wirkstoff - Konzentration im Abwasser von ungefähr 80 µg/l resultieren. Man kann davon ausgehen, dass die Wirkstoffe aus nicht rezeptpflichtigen Medikamenten mindestens nochmals so viel beitragen.

### 3.4.3.2 Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe

Emissionen aus der Produktion von Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffen erfolgen analog zu den Pharmazeutischen Erzeugnissen der Humanmedizin (Kapitel 3.4.3.1). Die Eintragspfade aus deren Anwendung müssen jedoch getrennt von den Humanpharmaka betrachtet werden, da aufgrund der Güllebehandlung von Feldern und Austrag von Stallmist schwerpunktmässig Boden und Grundwasser belastet werden. Durch Abschwemmungen nach Regenereignissen können ausserdem Gülleinhaltsstoffe direkt in Oberflächengewässer gelangen (Ternes, 2000). Tierarzneimittel werden im Tierkörper zu einem grossen Teil metabolisiert und weisen danach meistens eine geringere Toxizität auf als die Ausgangssubstanz. Es gibt jedoch auch Beispiele, wo solche Metaboliten ähnliche toxikologische Eigenschaften wie ihre Ursprungssubstanz (Boxall

et al., 2003), oder nach deren Emission in die Umwelt sogar wieder zur Ursprungssubstanz reaktiviert wurden (Halling Sorensen et al., 2002).

Gemäss dem Tierarzneimittel Kompendium der Schweiz sind 2003 insgesamt 1'150 Präparate für den therapeutischen Einsatz in der Veterinärmedizin registriert (Tierarzneimittel Kompendium der Schweiz, 2003), eingeteilt in 79 therapeutische Gruppen. In verschiedenen Präparaten können dieselben Wirksubstanzen eingesetzt werden. Bei den Futtermittelzusatzstoffen kann man ebenfalls von einer grossen Vielfalt ausgehen (Tab 9). Eine umfangreiche Studie zum Einsatz von Tierarzneimitteln und deren Emission in die Umwelt wurde von der Umweltbehörde in Dänemark durchgeführt (Halling Sorensen et al., 2002). Es wurden ca. 100 Wirksubstanzen quantifiziert. Für die therapeutische Verwendung wurden in Dänemark folgende Mengen an Wirksubstanzen im Jahr 1997 eingesetzt:

- 14 t Wirksubstanzen für die Behandlung von Verdauungs- und Metabolismusstörungen,
- 29 kg Hormone,
- 230 kg Wirksubstanzen mit Wirkung auf das zentrale Nervensystem,
- 236 kg Wirksubstanzen mit antiparasitischer Wirkung
- 48 t Antibiotika

Etwa 105 t Antibiotika wurden zu nicht-therapeutischen Zwecken als Wachstumsförderer eingesetzt. Auch in der Schweiz wurden 1997 insgesamt rund 90 t Antibiotika in der Veterinärmedizin und –ernährung verbraucht (BLW and BVet, 2001). Allerdings sind Antibiotikazusätze im Tierfutter zur Leistungsförderung in der Schweiz seit 1999 verboten und sind dementsprechend bis ins Jahr 2000 auf 39 t/Jahr gesunken. Eine Arbeit der EAWAG (Müller et al., 2003) fasst den Wissensstand zum Einsatz und Umweltverhalten von Veterinärantibiotika in der Schweiz zusammen. Die Studie zeigt, dass der Informationsfluss zum Antibiotikaeinsatz sehr komplex und gleichzeitig unvollständig ist und Rückschlüsse auf den Verbrauch einzelner Wirkstoffe nicht möglich sind. Als potentielle Verursacher von Umweltproblemen werden innerhalb der Veterinärantibiotika Tetracycline, Sulfonamide und Fluorochinolone identifiziert (Giger, 2005; Giger et al., 2003; Golet et al., 2002; Golet et al., 2003). Die Studien weisen jedoch auch darauf hin, dass der heutige Wissensstand eine umfassende Beurteilung über das Gefährdungspotential von Antibiotika nicht zulässt.

Die dänische Studie berechnet aufgrund des Austrages von Gülle auf Landwirtschaftsflächen PEC-Werte für verschiedene Wirkstoffe zwischen  $1 \text{ g/m}^2$  (z.B. Sulfadiazin – Antibiotika; Einsatz in der Schweinemast) und  $1 \text{ } \mu\text{g/m}^2$  (z.B. Oxytocin – Hormon; Einsatz bei Schlachtkälbern). Die meisten Werte liegen in der Grössenordnung von  $0.1 \text{ g/m}^2$ . Würde man die Menge von oben auf die Schweiz anwenden und annehmen, dass alle Stoffe ins Grundwasser gelangen, müsste man mit jährlichen Konzentrationszunahmen von Wirkstoffen aus Tierarzneimittel im Grundwasser im  $\mu\text{g/l}$  – Bereich rechnen (Annahme: homogene Verteilung, kein Abbau). Dabei machen Antibiotika alleine 90% der Gesamtmenge aus. Für einzelne Wirkstoffe dürfte die Konzentration im Grundwasser in der Grössenordnung von 1-100 ng/l liegen.

An der EAWAG werden Untersuchungen zum Umweltverhalten und Stoffflüssen von Veterinärantibiotika durchgeführt (Müller et al., 2003). Schweizweit laufen verschiedene Projekte unter dem Dach des Nationalen Forschungsprogramms 49 zur Problematik der Antibiotika (<http://www.nrp49.ch>).

#### 3.4.3.3 Körperpflegeprodukte

Durch die Hygienetätigkeiten des Menschen gelangen Körperpflegeprodukte nach deren Anwendung hauptsächlich ins Abwasser. Ein weiterer Teil verflüchtigt sich beim Gebrauch und ein kleiner Teil wird durch die Entsorgung via Hauskehricht in die Verbrennung gelangen, ist aber für die Emissionen in aquatische Kompartimente nicht relevant. Jahreszeitabhängig können Körperpflegeprodukte z.B. beim Baden auch direkt in Oberflächengewässer eingetragen werden. Typisches Beispiel dafür sind UV-Filter in Sonnenschutzcremes.

Der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. in Deutschland listet ungefähr 6'400 verschiedene Wirkstoffe auf, welche in 36 verschiedene Funktionen eingeteilt werden (Antioxidantien, Desodorierungsmittel, Haarfarbstoffe, etc.) (IKW, 2002). In der Schweiz kann man von einer vergleichbaren Vielfalt an Wirkstoffen ausgehen. Auf dem schweizerischen Markt werden die Wirkstoffe von ca. 40 Firmen mit mehr als 1500 verschiedenen Produkten vertrieben (SKW, 2003). Der Verbrauch von Körperpflegeprodukten ist als hoch einzustufen. Die Hygieneansprüche des Konsumenten sind in den letzten Jahren stark gestiegen. In Deutschland wurden im Jahr 1993 ca. 550'000 t Körperpflegeprodukte produziert (Daughton and Ternes, 1999) – die pro-Kopf-Ausgaben für Körperpflegeprodukte lagen in Deutschland im Jahr 2003 bei ca. 137 Euro (Stroemer, 2003). Zwischen 1998 und 2003 wuchs der Markt am Umsatz gemessen um ca. 8 %.

Am Beispiel der Moschus-Verbindung Galaxolid arbeitet eine Forschungsgruppe der EPF Lausanne an einer Stoffflussanalyse für einen Wirkstoff für Desodorierungsmittel (Kupper, 2000) in Abwasserreinigungsanlagen. Europaweit werden jährlich rund 1500 t Galaxolid verbraucht, was einem jährlichen pro-Kopf-Verbrauch von ca. 4.1 g entspricht. Man geht davon aus, dass der Stoff hauptsächlich über den Klärschlamm in die Umwelt eingetragen wird. Aufgrund der Konzentrationen am Klärschlamm von rund 5 mg/kg TS wurde ein pro-Kopf-Verbrauch von ca. 100 mg pro Jahr berechnet. Die Fracht im Klärschlamm liegt damit wesentlich niedriger als die berechnete Verbrauchsmenge. Diese Differenz könnte dadurch zu erklären sein, dass Galaxolid nicht vollständig in das Abwasser gelangt, und dass in der ARA ein Abbau stattfindet.

#### 3.4.3.4 Wasch- und Reinigungsprodukte

Wasch- und Reinigungsprodukte in Privathaushalten gelangen nach deren Verbrauch praktisch zu 100% ins Abwasser. Auch im gewerblichen Einsatz führen die Emissionspfade hauptsächlich über das Abwasser.

Gemäss einer Erfassung des Schweizerischen Kosmetik- und Waschmittelverbandes (SKW, 2000) wurden im Jahr 2000 für den privaten Gebrauch ca. 20'000 t organische Wirksubstanzen und für den gewerblichen ca. 5'000 t eingesetzt. Es werden zusätzlich

insgesamt ca. 45'000 t anorganische Produkte eingesetzt (Zeolithe und Schichtsilikate, Phosphate, etc.). Die Wirksubstanzen werden in der Statistik in 27 verschiedene Stoffgruppen eingeteilt, wie z.B. in LAS, Nonylphenoethoxylate, Fettsäuren, optische Aufheller, etc. Die grössten Verbrauchsmengen gehen zu Lasten von LAS (~5000 t/Jahr) und Fettalkoholethoxylaten (~6000 t/Jahr).

Geht man davon aus, dass alle Wasch- und Reinigungsprodukte ins Abwasser gelangen, müsste man ohne Berücksichtigung eines biologischen Abbaus mit einer Abwasserkonzentration dieser Produktgruppe von ca. 15 mg/l rechnen (Zahlengrundlage siehe Kapitel 1). Geht man von einer Eliminationsrate in der ARA von 90% aus, würde man immer noch 1.5 mg/l im ARA-Auslauf erwarten. Eine Überschlagsrechnung für die einzelne Aktivsubstanz Nonylphenoethoxylate (25 t/Jahr für den gewerblichen Einsatz) würde eine Abwasserkonzentration von 14 µg/l voraussagen. Neuste Messungen aus schweizerischen Kläranlagen bestätigen diese Grössenordnung. Im Rahmen des Projektes HORSÄ (Aerni et al., 2004; Wettstein, 2004) wurden 2001 im Vorklärbecken verschiedener ARAs zwischen 40 und 300 µg/l Nonylphenoethoxylate gemessen. Dabei ist zu beachten, dass bei rein gewerblich eingesetzten Stoffen wie Nonylphenoethoxylaten mit lokalen Unterschieden zu rechnen ist. Ausserdem werden Nonylphenoethoxylate in einer Vielzahl von Industrieanwendungen eingesetzt, was ebenfalls auf tendenziell höhere Konzentrationen im Wasser schliessen lässt.

#### 3.4.3.5 Pflanzenschutzmittel

Pflanzenschutzmittel werden vor allem in der Landwirtschaft, aber auch auf Strassen und Plätzen, Bahnanlagen, Privatgärten usw. eingesetzt. Eine wichtige Quelle ist auch der Materialschutz, wie z.B. der Einsatz von Mecoprop in Bitumenbahnen auf Flachdächern oder das Algizid Diuron in Aussenfarben. Hauptemittent ist die Landwirtschaft. Emissionen entstehen durch die Versickerung der Pflanzenschutzmittel im Boden und Weitertransport ins Grundwasser, sowie durch Oberflächenabfluss nach Regenereignissen von Flächen und Gebäuden und anschliessendem Eintrag in Oberflächengewässer (direkt oder via Abwasserreinigungsanlagen) oder Grundwasser. Es wurde beispielsweise gezeigt, dass rein landwirtschaftlich eingesetzte Herbizide wie Atrazin im Einzugsgebiet des Greifensees zu ca. 20% via ARA und zu ca. 80% durch diffuse Einträge in die Oberflächengewässer gelangen (Gerecke et al., 2001). Flüchtigere Stoffe können auch über die Atmosphäre und anschliessende Deposition in andere Regionen gelangen. So wurde z.B. das Herbizid Atrazin in schweizerischen Bergseen gefunden.

In der Schweiz sind über 450 organisch-synthetische Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe zur Anwendung zugelassen, welche in über 1000 verschiedenen Produkten zum Verkauf gelangen (BLW, 2004). Im Jahr 2002 wurden rund 1300 t organische Wirkstoffe für die Pflanzenschutzmittelanwendung verbraucht (SGCI, 2002). Dabei entfallen ca. 800 t auf die 20 am häufigsten angewendeten Pflanzenschutzmittel. Beispielsweise wurden 46 t Isoproturon, 36 t Atrazin, 30 t Mineralöl und 30 t Mecoprop angewendet.

Mecoprop z.B. wurde in Dachwässern in Konzentrationen von einigen µg/l gemessen, resp. es wurde eine jährliche Auswaschrate von ca. 0.1 % von Flachdächern festgestellt (Bucheli et al., 1998a). Im Vergleich dazu gelangen aus der Landwirtschaft jährlich 0.1-

1%, resp. 30-300 kg des eingesetzten Mecoprops ins Grundwasser (Bucheli et al., 1998b). Hochgerechnet auf die Gesamtmenge aller Pflanzenschutzmittel und unter Annahme eines ähnlichen Verhaltens aller Stoffe wie Mecoprop müsste man einen Pflanzenschutzmitteleintrag in Grundwasser und Oberflächengewässer von 1.3 - 13 t pro Jahr rechnen. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Umweltverhaltens verschiedener Pflanzenschutzmittel kann diese Zahl jedoch nur als Grössenordnung dienen und es ist von einem Gesamteintrag unter 1 t pro Jahr auszugehen. Gerechnet auf 52'000 Mio m<sup>3</sup> Wasser, welches in einem Jahr durch die schweizerischen Fliessgewässer fliesst (vgl. Kapitel 1) und 56'000 Mio m<sup>3</sup> Grundwasser, würde man eine Durchschnittskonzentration von Pflanzenschutzmitteln in Flüssen von rund 0.02 µg/l und eine durchschnittliche Konzentrationszunahme im Grundwasser von 0.02 µg/l erwarten (biologischer Abbau nicht berücksichtigt). Eine Studie der EAWAG (Bucheli et al., 2002) zeigt jedoch, dass Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen in Oberflächengewässern bei Regenereignissen rund einen Faktor 10-20 höher sind als im Jahresdurchschnitt. Höchstkonzentrationen bis zu 8 µg/l (Atrazin) wurden in der Schweiz auch schon gemessen (Leu et al., 2004). Messdaten der Kantone bestätigen dies (AWEL, 2004a; AWEL, 2004b; AWEL, 2004c; Balsiger, 2000; Vioget and Strawczynski, 2002; Vonarburg, 2002) und zeigen auch, dass die gemessenen Konzentrationen stark von der Jahreszeit resp. dem Einsatz in der Landwirtschaft, sowie den Witterungsbedingungen abhängen. Chèvre (Chèvre, 2003) rechnet mit 3% oder bis zu 45 t der jährlich eingesetzten Pflanzenschutzmittel, welche nach Regenereignissen durch Oberflächenabfluss direkt in die Oberflächengewässer gelangen. All dies würde auf Spitzenkonzentrationen grösser als 0.02 µg/l hinweisen.

#### 3.4.3.6 Bauchemikalien

Bauchemikalien sind ein gutes Beispiel für Stoffe mit langer Einsatzdauer (Lebensabschnitt „Langzeiteinsatz“, siehe Kapitel 3.4.1) und dementsprechend langer Emissionsdauer. Im Bau wird eine Vielfalt von chemischen Produkten eingesetzt, wie z.B. Farben, Lacke, Kleber, und Betonzusatzmittel. Der Lebenszyklus von Bauchemikalien ist am Beispiel des Betonverflüssigers SNFC (Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat) aus Abb 20 ersichtlich. Emissionen können auf dem gesamten Lebenszyklus entstehen, sind bei Produktion, Anwendung, und Einsatz aber eher klein. Relevanter werden Emissionen, welche bei der Entsorgung entstehen. Diese sind stark von der Entsorgungsart des anfallenden Abbruchmaterials abhängig (Deponierung, Einbau in Strassen, etc.).

1999 wurden in der Schweiz ca. 14'000 t Betonzusatzmittel eingesetzt, wobei davon ca. 80% Betonverflüssiger sind (Ochs et al., 2000). Beispiele für Verflüssiger sind Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat (SNFC, 1250 t Verbrauch in 1992 (Von Arx, 1999)), Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensat (1100 t Verbrauch in 1992 (Von Arx, 1999)) oder Ligninsulfonat (570 t Verbrauch in 1992 (Von Arx, 1999)). Eine neuere Datenerhebung im Jahr 1997 weist einen jährlichen SNFC-Verbrauch von 6'000 t aus (Ochs et al., 2000).

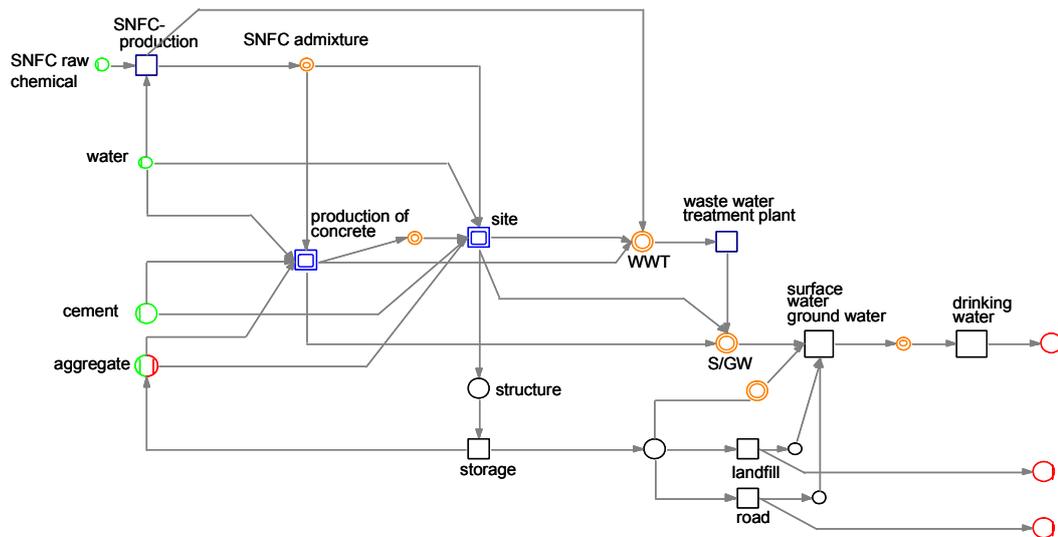


Abb 20: Lebenszyklus von Bauchemikalien am Beispiel von Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat (SNFC) (Ochs et al., 2000).

Die Emissionen erfolgen hauptsächlich bei dem Abbruch von Bauwerken und der anschließenden Wiederverwendung (Einbau in Strassen in nicht gebundener Form) oder Entsorgung (Deponierung) des Abbruchmaterials. In Abhängigkeit von Massnahmen zur Fassung von Sickerwasser auf Baustellen Deponien, etc. können relevante Stoffmengen ins Grundwasser gelangen. In einer Studie wurden SNFC-Konzentrationen im Grundwasser unterhalb von Deponien im tiefen  $\mu\text{g/l}$  bis in den  $\text{mg/l}$  – Bereich gemessen (Riediker et al., 2000; Ruckstuhl et al., 2002). Eluat-Tests für SNFC ergaben, dass unter worst-case Bedingungen mit maximalen Emissionen ins Abwasser von 5% des im Abbruchmaterial enthaltenen Stoffes bzw. dessen Abbauproduktes zu rechnen ist (Ochs et al., 2000). Unter der Annahme, dass nach Ablauf ihrer Lebensdauer (z.B. nach 50 Jahren) die mit heutigem Zement und Betonverflüssiger errichteten Bauwerke wieder abgebrochen würden, müsste man mit einem SNFC Eintrag ins Abwasser von max. 400 t pro Jahr rechnen (Ochs et al., 2000). Rechnet man mit einer Elimination in der ARA von 90%, würden ca. 40 t davon in den schweizerischen Oberflächengewässern verbleiben. Aufgrund dieses Eintrages müsste man mit einer durchschnittlichen SNFC-Konzentration von  $0.8 \mu\text{g/l}$  rechnen (worst-case, ohne Abbau).

### 3.4.4 Weitere Quellen und Emissionen

Im untenstehenden Abschnitt ist eine unvollständige Auswahl von weiteren Emissionen nach Produktgruppe und Emissionsquelle aufgeführt, für welche kaum quantitative Zahlen zu Verbrauch und Emissionen existieren. Die Auflistung enthält Industrien welche grosse Mengen von Produkten herstellen, wobei die Emissionen der chemischen Stoffe im gesamten Lebenszyklus der Produkte auftreten können.

nach Produktgruppe:

- Nahrungsmittelindustrie: z.B.: Lebensmittelzusatzstoffe
- Verpackungsindustrie

- Papier- und Kartonindustrie (Herstellung, Recycling, Veredelung)
- Textilindustrie (Färbeprozesse, Vergütung von Fasern und Textilien, Farben auf Fasern/Kleidern)
- Kunststoffindustrie: Weichmacher, Monomere, photochem. Abbauprodukte

nach Emissionsquelle:

- Deponien (gemäss TVA mit Sickerwasserfassung - Abwasser, bzw. alte Deponien ohne Abdichtungen Emissionen in Grundwasser und Oberflächengewässer) mit unterschiedlichsten Emissionen an organischen Stoffen
- Altlasten (Emissionen grösstenteils ins Grundwasser) mit altlastenrelevanten Schadstoffen wie Mineralölprodukten (KW und PAK) oder chlorierten Kohlenwasserstoffen
- Verkehr (Luft, Strasse, Bahn, Wasser) unterschiedliche Emissionen wie: unverbrannte Treibstoffe, Enteiser, Frostschutzmittel, Reifenabrieb, Mineralöle, Schmierstoffe etc.
- Kanalisation: über Leckagen in der Kanalisation und Regenwasserentlastungen kann Abwasser und damit Stoffe im Abwasser in den Untergrund und ins Grundwasser gelangen.

Zusätzlich zu den synthetisch hergestellten Organika können auch Emissionen von natürlichen organischen Stoffen (Kohlenhydrate, Proteine, Hormone, Ligninverbindungen etc.) relevant sein. Diese können direkt in der Umwelt vorkommen, aber auch aus der Produktionstätigkeit (z.B. Nahrungsmittelindustrie und Papier- und Kartonindustrie), aus der Landwirtschaft und aus Haushalten stammen.

### 3.4.5 Endokrin wirksame Stoffe

Endokrin wirksame Stoffe können keiner funktionellen Produktgruppe zugeordnet werden. Stoffe mit endokriner Wirkung können vielmehr aus verschiedenen Produktgruppen und Anwendungen stammen. Sie werden deshalb über alle möglichen Pfade in die Umwelt emittiert. Ein Teil der endokrin wirksamen Stoffe sind Metaboliten emittierter organischer Mikroverunreinigungen (z.B. Nonylphenol als Metabolit von Nonylphenolethoxylaten) oder natürlich vorkommende Stoffe (z.B. natürliche von Menschen und Tieren ausgeschiedene Steroide wie Estradiol oder die in Pflanzen vorkommenden Phytoestrogene).

Über die Gesamtheit aller endokrin wirksamen Stoffe, welche in die Umwelt gelangen, herrscht Unklarheit. In der Schweiz beschäftigen sich jedoch momentan etliche Projekte mit dem Thema unter dem Dach des Nationalen Forschungsprogrammes NFP 50. Das Forschungsprogramm hat zum Ziel das Ausmass endokrin wirksamer Stoffe in der Umwelt für die Schweiz zu erfassen, Messmethoden zu entwickeln, Mechanismen zu verstehen, Risiken zu erfassen und die richtigen Massnahmen zu formulieren. Um eine Idee des Ausmasses an endokrin wirksamer Stoffe im Abwasser zu bekommen, stehen In-vitro-Messmethoden zur Erfassung der hormonellen Aktivitäten von Mischungen zur Verfügung. Östrogene und antiöstrogene sowie androgene und antiandrogene Aktivitä-

ten können damit erfasst werden ohne die Einzelstoffe zu kennen. Verschiedene Studien haben die hormonellen Aktivitäten von ungeklärtem und geklärtem Abwasser gemessen. Dabei wurde eine erhebliche Reduktion der hormonellen Aktivität durch die Kläranlage festgestellt (Andersen et al., 2003; COMPREHEND, 2002; Holbrook et al., 2002; Joss et al., 2004). Mit genügend hohem Schlammalter (10-15 Tage) werden Hormone weitgehend abgebaut. Allerdings weisen vielen Kläranlagen in der Schweiz heute noch ein tieferes Schlammalter auf und sind volldurchmischte Systeme, wo Kurzschlussströmungen zu erhöhten Konzentrationen im Ablauf führen können. Auch wurden die Auswirkungen von geklärtem Abwasser auf Fische untersucht. Unterhalb von Kläranlagen wurde eine Induktion der Synthese von Vitellogenin in männlichen Fischen festgestellt (Aerni et al., 2004; Fischnetz, 2004; Purdom et al., 1994). Die Induktion dieses Proteins in männlichen Fischen, das üblicherweise nur in Weibchen in relevanten Konzentrationen vorkommt, ist ein gutes Indiz für eine östrogene Wirkung. Inwiefern dies aber von Bedeutung ist für Fische und schlussendlich für die Population ist unklar. Weiterer Forschungsbedarf wird von den Wissenschaftlern ausgewiesen. In einem Vergleich zwischen gemessener östrogenen Aktivität via dem invitro Test „Yeast Estrogen Screen“ (YES) im Einfluss von Kläranlagen in der Schweiz und berechneter östrogenen Aktivität, basierend auf chemisch-analytischer Bestimmung von Steroiden, konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich die natürlichen und künstlichen Hormone die endokrine Wirkung verursachen (Aerni et al., 2004; Rutishauser et al., 2004). Studien aus dem Ausland bestätigen diesen Befund (Murk, 2002). Dies allerdings heisst nicht, dass Industriechemikalien keine relevante endokrine Wirkung in Gewässern verursachen können.

Nonylphenol (NP) ist ein gut untersuchtes Beispiel eines endokrin wirksamen Stoffes. NP ist ein Metabolit, welcher beim Abbau von Nonylphenoethoxylaten entsteht und in der Umwelt nicht mehr oder nur sehr langsam weiter mineralisiert wird. In der Schweiz wurden 1997 - also nach dem Verbot von Octyl- und Nonylphenoethoxylaten in Haushaltsprodukten - im Ablauf verschiedener ARAs im Mittel NP-Konzentrationen von 1,4 µg/l und in Fliessgewässern Konzentrationen zwischen <0.03 und 0.3 µg/l gemessen (Ahel et al., 1994a; Ahel et al., 1994b; Ahel et al., 2000; BUWAL, 1999b; Wettstein, 2004). Die tiefste NP-Konzentration, die nach 3-wöchiger Exposition bei Regenbogenforellen zu einer Vitellogenininduktion führt liegt bei 20 µg/l (Jobling et al., 1996). Bei 10 µg/l wurde bei juvenilen Regenbogenforellen nach einer Expositionszeit von 72h eine Induktion der Vitellogenin-mRNA festgestellt (Ren et al., 1996).

#### **3.4.6 Belastungslage Schweiz**

Wie in Kapitel 3.2.2.2 besprochen, werden in den Zuläufen und Ausläufen von schweizerischen ARAs Konzentrationen von Einzelstoffen vom tieferen ng/l- bis mittleren µg/l-Bereich und in Oberflächengewässern im tieferen ng/l-Bereich gemessen. Zu den gemessenen und untersuchten Stoffen gehören hauptsächlich Pestizide, Pharmaka, Körperpflegeprodukte (UV-Filter), Flammenschutzmittel und endokrine Disruptoren, welche aus diversen Produktgruppen stammen können.

Die schweizerischen Abwasserreinigungsanlagen weisen nach einer durchschnittlichen C-Eliminationsrate von 90% einen refraktären Kohlenstoffanteil im Ausfluss von ca. 10 mg DOC/l gereinigtes Abwasser aus. Die Abschätzungen aus den vorangehenden Kapiteln zeigen, dass man alleine durch die Wasch- und Reinigungsmittel eine Restkonzentration von ca. 1.5 mg/l erwarten könnte. Körperpflegeprodukte könnten nochmals einen Anteil bis zu einem mg/l ausmachen. Produktklassen wie pharmazeutische Erzeugnisse tragen zwar vermutlich weniger zum gesamten refraktären Kohlenstoffanteil bei, doch die grosse Vielfalt von täglich eingesetzten Produkten, wie Farben, Lösungsmittel etc., könnten sich zu Restmengen im Abwasser im mg/l - Bereich summieren. Eine Aufschlüsselung des refraktären Kohlenstoffanteiles im Abwasser nach Herkunft aus Produkten ist zwar nicht möglich, doch die Abschätzungen zeigen, dass sich die zu erwartende Menge an organischen Stoffen in Abwässern in einer realistischen Grössenordnung befindet.

Ausgehend von diesen Überlegungen dürfte der Anteil von synthetischen organischen Stoffen am refraktären Kohlenstoffanteil im Ausfluss einer ARA bei schätzungsweise 10 – 50% liegen. Das würde bedeuten, dass rein über den Ausfluss der schweizerischen ARAs jährlich 1'000 – 9'000 t synthetische Stoffe in die Gewässer emittiert würden. Gleichmässig verteilt auf die schweizerischen Oberflächengewässer müsste man demnach mit einer Gesamtkonzentration von 20 – 200 µg/l rechnen.

Ausgehend von den in der Schweiz gemessenen Einzelstoffen lässt sich eine weitere Plausibilitätsrechnung durchführen. Wird ein Einzelstoff in einer durchschnittlichen Konzentration von 0.1 µg/l im Auslauf von Kläranlagen gefunden, entspricht dies einer Emission von ca. 1.8 t/Jahr in Oberflächengewässer (1'800 Mio m<sup>3</sup>/Jahr Abwasser, vgl. Kapitel 2). Gleichmässig verteilt auf die schweizerischen Gewässer müsste man demnach mit Konzentrationen in Flüssen und Seen im tiefen ng/l-Bereich rechnen, was sich mit Messungen von verschiedenen organischen Mikroverunreinigungen in der Schweiz ungefähr deckt (Buser et al., 1998a; Buser et al., 1998b; Buser et al., 1999; FAW, 2003; Poiger et al., 2001; Tixier et al., 2002; Tixier et al., 2003; Wettstein et al., 2002). Um eine Gesamtkonzentration von 20 – 200 µg/l zu erreichen (siehe oben) müssten einige hunderte bis tausend Stoffe summiert werden. Diese Zahl ist nach heutigem Wissensstand durchaus plausibel.

Die Menge an synthetischen organischen Stoffen, welche via Ausfluss der schweizerischen ARAs in Oberflächengewässer emittiert werden und somit das Grundpotential an organischen Mikroverunreinigungen darstellt, kann damit auf einige tausend Tonnen jährlich geschätzt werden. Dazu kommen Emissionen aus verschiedenen anderen Quellen, wie sie in diesem Kapitel beschrieben wurden und welche nebst Oberflächengewässer auch das Grundwasser belasten können. Diese Emissionen können an dieser Stelle nicht weiter quantifiziert werden.

### **3.4.7 Zukünftige Trends in Produktion und Konsumverhalten**

Im folgenden Abschnitt werden einige Entwicklungen aufgezeigt, welche sich auf die Verbreitung organischer Mikroverunreinigungen in der Umwelt auswirken könnten. Die

Auflistung ist nicht vollständig und soll lediglich eine allgemeine Tendenz aus verschiedenen Blickwinkeln beschreiben.

### **Entwicklung des Güterimportes in der Schweiz**

Die Aussenhandelsstatistik der eidgenössischen Zollverwaltung ([www.zoll.ch](http://www.zoll.ch)) zeigt, dass der Import von Rohstoffen, Halbfabrikaten und Konsumgütern zwar tendenziell jedes Jahr leicht ansteigt, die Zuwachsmenge jedoch stark konjunkturabhängig ist. Dabei ist die Entwicklung der Importe von Rohstoffen und Halbfabrikaten für die inländische Produktion stärker an das Wirtschaftswachstum gebunden, als die Einfuhr von Konsumgütern. Eine geringere inländische Produktion kann auch einen verstärkten Import von Konsumgütern zur Folge haben. Im Vergleich zu 1990 nahmen die Rohstoff- und Halbfabrikatimporte im Jahr 2002 sogar um ca. 12% ab, wobei der Import von Konsumgütern im gleichen Zeitraum ca. 31% Zuwachs erhielt. An diese Entwicklung gekoppelt sind Emissionen von Stoffen aus der Produktion und aus dem Konsum. Betrachtet man die Mengenveränderung isoliert, kann davon ausgegangen werden, dass mit zunehmenden Wirtschaftswachstum diese Emissionen durch grössere Produktions- und Konsummengen ansteigen. Eine allgemeine Tendenz dieser Mengenentwicklung für die nahe Zukunft ist jedoch nur basierend auf einer detaillierteren Marktstudie zu machen.

### **Vielfalt an chemischen Produkten**

Die Anzahl an chemischen Stoffen die sich auf dem Markt befinden nimmt zu. Zusätzlich steigt die Anzahl an formulierten Produkten. Gleichzeitig steigt auch die Komplexität der stofflichen Zusammensetzung von Produkten (z.B.: Haarshampoo enthält bis zu 20 verschiedene Inhaltsstoffe). Produkte erhalten neue Eigenschaften (z.B.: UV-Schutz von Kunststoffen, Textilien und Inhaltsstoffen in transparenten Verpackungen, Oberflächenbeschichtungen im Bauwesen, bei Automobilen und Textilien, Knitterschutz bei Textilien, Membransysteme im Tunnelbau etc.). Produkte aus Holz, Metall, Keramik oder Glas werden durch organische Produkte ersetzt (z.B.: Fensterrahmen aus Kunststoff, Getränkeflaschen aus PET, Rohrleitungen aus Kunststoff etc.). Die Auswirkungen dieser Entwicklungen auf die organischen Mikroverunreinigungen in der Umwelt sind schwierig abzuschätzen. Beispielsweise ist dort, wo chemische Stoffe zu einer Verlängerung der Nutzungsphase eines Produktes führen, eine Reduktion der Gesamtemissionen möglich.

### **Entwicklung von neuen chemischen Stoffen**

Die Entwicklung von neuen chemischen Stoffen führt zu neuen potentiellen organischen Mikroverunreinigungen. Dies soll anhand von zwei Beispielen verdeutlicht werden. In verschiedenen Bereichen der chemischen Industrie werden vermehrt fluorierte Verbindungen hergestellt oder eingesetzt (z.B.: fluorierte Pharmawirkstoffe weisen im Körper eine längere Verweilzeit auf), was aus Sicht der organischen Mikroverunreinigungen zu neuen Belastungen führen kann. Organische Siliziumverbindungen werden in unterschiedlichen Bereichen in grossen Mengen eingesetzt (z.B.: Hydrophobierung von Textilien, metallischen Oberflächen, Gebäudeoberflächen, Strassenbelägen und Bodenmaterial). Über den Verbleib dieser Verbindungen ist wenig bekannt.

Die Auswirkungen der Nanotechnologie auf die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht abzuschätzen. Die Anwendungen sind nicht absehbar, reichen jedoch bereits heute von wasserabweisenden Oberflächen über Mikrokapseln bis zu Poliermitteln für die Herstellung von Computerchips.

### **Optimierung von Produktionsverfahren**

Auf der anderen Seite führen neue Produkte bzw. verbesserte Produktionsverfahren zu einer Reduktion von Emissionen. Als Beispiel kann die enantiomeren-reine Herstellung von Pflanzenschutzmitteln dienen. Da nur die biologisch aktive Form eines Pflanzenschutzmittels hergestellt und appliziert wird, verringern sich die Emissionen erheblich.

Betriebswirtschaftliche und umwelttechnische Überlegungen führen dazu, dass chemische Produktionsverfahren laufend verbessert werden und Emissionen bereits an der Quelle vermindert werden. Beispielsweise führen verbesserte Färbe- und Veredelungsprozesse zu einem geringeren Wasserbedarf und einer geringeren Abwasserbelastung. Teilwasserströme werden durch technologisch aufwändige Aufbereitungsverfahren aufbereitet und so Wasser und Hilfsstoffe wiederverwertet.

Die Optimierung von chemischen Produktionsverfahren hat zu einer Reduktion von als umweltrelevant identifizierten Stoffen geführt (z.B.: chlorierte Lösungsmittel wie Chloroform, Trichlorethen, Dichlorbenzole etc.).

### **Reduktion von umweltrelevanten Produkten**

Die Erkenntnisse über das Umweltverhalten und die Wirkung von organischen Chemikalien hat zur Reduktion von umweltrelevanten chemischen Stoffen geführt. Diese Reduktionen wurden durch gesetzliche Bestimmungen und durch freiwilligen Verzicht seitens der Industrie erreicht. Beispielsweise wurden im Zuge des seit 15 Jahren bestehenden freiwilligen Responsible Care Programmes der chemischen Industrie weitführende Verbesserungen im Umweltschutz und in der öffentlichen Sicherheit durchgesetzt. Dabei wurden Produktionsverfahren verbessert und gefährliche Stoffe substituiert. Beispiele zu freiwillig substituierten oder gesetzlich verbotenen Stoffen sind halogenierte Pflanzenschutzmittel (z.B.: Trichlorphenole, Dichlorphenoxyessigsäure, DDT, Lindan etc.), halogenierte Lösungsmittel in Farben (z.B.: Trichlorethen, Dichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan), Azofarbstoffe, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln (z.B.: Nonylphenoylethoxylate, verzweigte Alkylbenzolsulfonate), und organische Zinnverbindungen (z.B.: Tributylzinn).

### **Konsumverhalten**

In den verschiedenen Phasen des Lebenszyklus eines Produktes von der chemischen Synthese bis zur Entsorgung des Endproduktes wechselt der chemische Stoff mehrmals den Besitzer. Der Hersteller des chemischen Stoffes kennt oft nicht sämtliche Anwendungen für seine Produkte. Dadurch wird es schwierig potentielle Emissionen im Lebenszyklus eines Produktes zu erkennen und zu bewerten.

Neue Produkte werden nur dann entwickelt, wenn sie auch vermarktbar sind. Der Konsument erkennt die veränderten Eigenschaften des Endproduktes. Die Zusammenset-

zung des Produktes bzw. dessen Umweltrelevanz ist oft nicht ersichtlich. Dies führt dazu, dass bei der Auswahl keine Selektion von Produkten mit geringen Emissionen stattfindet und Kaufentscheide aufgrund von technischen und finanziellen Kriterien gefällt werden.

Der Absatz von Bioprodukten nimmt zu, obwohl dem Konsumenten nicht immer klar ist, was das entsprechende Label bedeutet. Entsprechende Gütesiegel sind auch in anderen Bereichen erfolgreich (Minergie, Energielabel). Wo es gelingt ökologische Vorteile von Produkten (hier gemeint sind geringe Emissionen an chemischen Stoffen) anhand von gut verständlichen Kriterien dem Konsumenten plausibel zu machen, werden diese Produkte gekauft.

### 3.5 Schlussfolgerung

#### Die Gesamtheit aller potentiellen organischen Mikroverunreinigungen

Mikroverunreinigungen im Sinne dieser Studie umfassen organische Stoffe, welche Gewässer verunreinigen können und durch Menschen im Mikro- und Nanogramm pro Liter Bereich in die Gewässer gelangen können. Grundsätzlich betrifft dies alle organischen Stoffe der modernen Zivilisation. Sie können vereinfacht in die Klassen „Chemische Grundstoffe“, „Nebenprodukte industrieller Produktionsprozesse“, „Chemische Inhaltsstoffe kommerzieller Produkte“, „Umwandlungsprodukte aus der Verwendung“, „Abbauprodukte & Metaboliten“ und „natürliche Stoffe“ eingeteilt werden. Jedoch kann auch mit einer detaillierteren Einteilung in Kategorien gemäss EU - Risk Assessment und einer weiteren Einteilung in Verbrauchsgruppen die Gesamtheit aller potentiellen organischen Mikroverunreinigungen auf Stoffebene nicht erfasst werden. Einerseits werden in der Produktion laufend neue Grundchemikalien eingesetzt und die Zusammensetzung von Produkten geändert, und andererseits sind biologische Abbauprodukte, Metaboliten, Nebenprodukte aus der Produktion, Umwandlungsprodukte aus der Verwendung sowie natürliche Stoffe mit potentiell schädlicher Wirkung grösstenteils unbekannt.

#### Gemessene organische Mikroverunreinigungen in der Umwelt

In den vergangenen Jahren wurden in zahlreichen Studien und den Messprogrammen der Kantone organische Mikroverunreinigungen in Gewässern gemessen. Neben den klassischen umweltrelevanten Stoffen wie Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, etc. ist eine Vielzahl von neuen Stoffen dazugekommen. Forschungstätigkeiten konzentrierten sich in den vergangenen Jahren hauptsächlich auf die folgenden Stoffgruppen:

- Benzinzusatzstoffe (MTBE)
- Flammschutzmittel (Bromierte Diphenylether)
- Weichmacher für Kunststoffe (Phthalate)
- Pharmaka (v.a. endokrin wirksame Stoffe)
- Körperpflegeprodukte (Duftstoffe, Sonnenschutzmittel, Triclosan)
- Detergenzien (Nonylphenoethoxylate)
- Pestizide (Atrazin)
- Komplexbildner (EDTA, NTA)
- Natürliche Hormone (17 $\beta$  Estradiol)

Aufgrund der Fortschritte in der chemischen Analytik werden immer mehr chemische Stoffe aus dem täglichen Gebrauch in den Gewässern wieder gefunden. Es wird vermutet, dass es nur eine Frage der nachweisbaren Konzentration ist, ob ein Stoff gefunden wird oder nicht. Auch wenn die Umweltrelevanz vieler dieser Stoffe unbekannt ist, ist ihr Vorhandensein ein untrüglicher Beweis für den anthropogenen Eintrag einer Vielzahl von noch nicht bekannten Substanzen in aquatische Systeme.

## Vielfältiges Umweltverhalten

Das Verhalten all dieser Stoffe in der Umwelt hängt von ihrer Struktur, ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und den Umweltbedingungen ab. Die Gesamtheit aller organischen Mikroverunreinigungen deckt das ganze Spektrum von Stoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften ab. Stoffe mit vergleichbarem Umweltverhalten werden teilweise in sehr unterschiedlichen Verbrauchsgruppen angewendet – oder gegenteilig - auch Stoffe für ein und dieselbe Anwendung können in Bezug auf Abbau, Löslichkeit, etc. unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Aussagen über das Umweltverhalten aufgrund einer Einteilung in Grundklassen ist daher nicht möglich. In Bezug auf Transportprozesse, sowie abiotische und biologische Transformationsprozesse lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Organische Stoffe verteilen sich zwischen verschiedenen Phasen in einem Gleichgewicht. Hat ein Stoff wenig Tendenz sich in eine spezifische Phase zu begeben führt dies zu einer Konzentration im Spurenbereich. So können z.B. Stoffe von geringer Wasserlöslichkeit als relevante organische Mikroverunreinigungen in Gewässern auftreten.
- Wenn die Sorption von Stoffen auf elektrostatischen Kräften beruht (polare und ionische Verbindungen, wie z.B. viele Veterinärpharmaka oder Antibiotika) können Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff und Wasser nicht aus dem  $K_{ow}$  abgeschätzt werden. Die Sorptionseigenschaften dieser Stoffe werden häufig unterschätzt und können zu falschen Prognosen führen.
- Stoffe können auch partikelgebunden mit Aerosolen weit verfrachtet werden und damit auch bei geringer Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit im Spurenbereich in Gewässer gelangen. Dabei können die partikelgebundenen Stoffe Interaktionen mit weiteren Stoffen eingehen und z.B als Lösungsvermittler (Tenside) für hydrophobe Stoffe dienen.
- Abiotische Prozesse können eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von organischen Mikroverunreinigungen in der Umwelt oder in technischen Trink- oder Abwasserreinigungssystemen spielen führen aber häufig auch zu mobileren Reaktionsprodukten als ihre Ausgangsprodukte.
- Abiotische Prozesse führen selten zu einer direkten Mineralisation von organischen Verbindungen zu  $CO_2$  und Wasser. Oft stellen sie die Initialreaktion dar und führen zu Reaktionsprodukten, welche durch biologische Prozesse mineralisiert werden können.
- Der biologische Abbau von organischen Stoffen in der Kläranlage und in der Umwelt reduziert die Wahrscheinlichkeit einer Exposition mit hohen Konzentrationen und ist damit ein Schlüsselparameter bei der Beurteilung des Risikos von Stoffen in der Umwelt.
- Der biologische Abbau findet unter aeroben und anaeroben Bedingungen statt, wobei ein spezifischer Stoff unterschiedlich gut, oder bei gewissen Bedingungen gar nicht abgebaut wird.
- In den Standardtestverfahren zur Bestimmung des biologischen Abbaus werden Stoffe in hohen Konzentrationen eingesetzt, sind deshalb nur bedingt auf Abwasserreinigungsanlagen oder aquatische Umweltsysteme übertragbar und er-

lauben keine Aussagen zur Abbaubarkeit der Stoffe im Spurenbereich. Ausserdem ist eine Metabolitenbildung meist nicht erkennbar und es kann aufgrund der Testdauer von nur 28 Tagen nicht zwischen "nicht abbaubar" und zu kurzer Adaptationszeit unterschieden werden.

- Neuere Standardtestverfahren für die Beurteilung der Abbaubarkeit bei tiefen Stoffkonzentrationen sind analytisch sehr aufwändig und erlauben weiterhin keine Aussagen für Konzentrationen unter 1 µg/L.
- Mit den heutigen Forschungsmethoden kann die Abbaubarkeit von Stoffen im Spurenbereich im Labormassstab untersucht werden. Die Resultate sind jedoch häufig nicht auf reale Systeme übertragbar.
- Feldversuche haben eine deutliche höhere Aussagekraft, da sie unter realen Bedingungen durchgeführt werden. Die Forschung kennt verschiedene Methoden, welche in Einzelfällen zu guten Aussagen bezüglich der Abbaubarkeit von Stoffen im Spurenbereich führten.
- Es existieren verschiedene theoretische Ansätze zur Bestimmung von Abbauraten aufgrund der chemischen Struktur der Stoffe, welche für Abschätzungen im Sinne von Screenings allgemeine Aussagen zulassen.
- Für viele organische Stoffe existieren keine oder nur rudimentäre Abbaubarkeitsdaten. Dies trifft vor allem auch Industriechemikalien, aber auch auf Pharmaka zu. Eine bessere Datenlage findet man hingegen bei Pflanzenschutzmitteln. Daten zum anaeroben Abbau sind allgemein selten.
- Nicht optimale Bedingungen (tiefe Temperaturen, Redoxverhältnisse, pH-Wert, Nährstoffmangel etc.) hemmen den biologischen Abbau in Abwasserreinigungsanlagen, Grundwasser, Oberflächengewässer und Boden.
- Bei hohen Substratkonzentrationen, wie man es z.B. in Abwasserreinigungsanlagen antrifft, bevorzugen Mikroorganismen meist diejenigen Stoffe, die für sie leichter zugänglich sind und eine höhere Wachstumsrate erlauben.
- Bei tiefen Konzentrationen in Gewässern ist der Abbau durch den geringen Massentransfer in die Mikroorganismen, bzw. durch die geringe Abbaukinetik limitiert.
- Basierend auf dem heutigen Wissensstand ist es fraglich, ob organische Mikroverunreinigungen überhaupt zum Wachstum von Mikroorganismen beitragen. Es wird vermutet, dass deren Abbau hauptsächlich gemeinsam mit einem gut nutzbaren Wachstumssubstrat möglich ist. Dieser als Cometabolismus genannte Prozess ermöglicht die Elimination von schwer abbaubaren Stoffen und Stoffen in tiefen Konzentrationen in Abwasserreinigungsanlagen und in der Umwelt. Obwohl solche Effekte beobachtet wurden, bestehen hier noch grosse Wissenslücken.
- Abbauprodukte (Metaboliten) vieler organischer Mikroverunreinigungen werden gleichhäufig oder häufiger als ihre Ausgangsstoffe in Gewässern nachgewiesen. Sie können sich in ihrer Persistenz, ihrem Transportverhalten und ihrer Toxizität zum Ausgangsstoff unterscheiden und sollten daher bei der Risikobewertung eines Stoffes miteinbezogen werden.
- Da Abbauwege und Metaboliten einzelner Wirkstoffe der Stoffgruppe „Pflanzenschutzmittel“ bereits gut untersucht sind, sollten vermehrt andere Stoffgruppen

mit potentiellen Mikroverunreinigungen auf ihre Metabolitenbildung hin erforscht werden.

- Dazu begleitend sollten auch theoretische Prognoseansätze entwickelt, oder bestehende Modelle im Hinblick auf ihre Aussagekraft für natürliche Umweltsysteme weiterentwickelt werden.

### **Toxikologische Eigenschaften**

Die standardisierten Testverfahren zur Beurteilung von subakuten, subchronischen oder chronischen Effekten erlauben in der Regel keine abschliessende toxikologische Beurteilung von organischen Mikroverunreinigungen. Auch potentielle Effekte von organischen Mikroverunreinigungen auf aquatische Organismen werden mit den bestehenden Testverfahren in den wenigsten Fällen erfasst. In Bezug auf die Bewertung der toxikologischen Eigenschaften von organischen Mikroverunreinigungen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- **Toxikologische Endpunkte:** Die heute verfügbaren toxikologischen Endpunkte sind weitgehend nicht ausreichend zur Beurteilung potentiell toxischer Effekte von organischen Mikroverunreinigungen. Es werden zwar für nicht routinemässig untersuchte toxikologische Endpunkte wie z.B. endokrine Effekte, die durch Stoffe im Spurenbereich ausgelöst werden können, zur Zeit neue Testverfahren entwickelt resp. bestehende Testverfahren erweitert. Die ökologische Relevanz der einzelnen Effekte ist jedoch sehr unterschiedlich und eine toxikologische resp. die Umweltrelevanz schlecht nachweisbar. Hier besteht ein Forschungsbedarf. Zusätzliche Endpunkte sollten jedoch bei der Chemikalienbewertung unbedingt miteinbezogen werden.
- **Dynamik der Exposition:** In natürlichen Systemen ist die Dynamik der Exposition entscheidend. Kurzzeitige, saisonal bedingte Konzentrationsspitzen sind eher die Regel als langfristige tiefe Expositionskonzentrationen. Die Dynamik der Exposition wird jedoch in den bestehenden Riskobewertungsansätzen nicht erfasst. Demgegenüber können langfristige Exposition bei tiefen Konzentrationen die generelle Widerstandkraft von Organismen herabsetzen und diese anfälliger für Krankheiten machen. Dies erfordert generell eine Diskussion über Dosis- und Wirkungsbeziehungen und schliesslich auch eine Neubewertung des Konzepts der No-effect-concentration (NOEC).
- **Stoffgemische:** Organismen können gegenüber einer Vielzahl von chemischen Stoffen exponiert sein. Chemikalien, deren Effekte sich an denselben Endpunkten manifestieren, wirken in der Regel additiv. Chemikalien mit verschiedenen Wirkungszielen im Organismus, interagieren nicht miteinander und die Wirkung ist daher nicht additiv.
- **Akkumulation:** Chronische Belastungen durch Stoffe können über eine Akkumulation im Körper sekundäre toxische Wirkungen verursachen. Die heute angewandten relativ kurzfristigen Tests reflektieren nicht die Verhältnisse bei chronischen Belastungen über eine lange Zeit, während der auch Stoffe mit geringem Bioakkumulationspotential sich durchaus anreichern können. Langfristige

Exposition bei tiefen Konzentrationen können die generelle Widerstandskraft von Organismen herabsetzen und diese anfälliger für Krankheiten machen. Dies erfordert generell eine Diskussion über Dosis- und Wirkungsbeziehungen und schliesslich auch eine Neubewertung des Konzepts der No-effect-concentration (NOEC).

- **Organismen:** Die Auswahl der Testorganismen hat einen entscheidenden Einfluss, ob umweltrelevante Wirkungen bei organischen Mikroverunreinigungen überhaupt erkannt werden können.

Die Schlussfolgerungen zum Umweltverhalten und zur Toxizität zeigen, dass die Umweltrelevanz von organischen Mikroverunreinigungen mit den klassischen Ansätzen zur Beschreibung von Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität nicht so einfach zu erklären ist. Ausgehend vom Konzentrationsbereich, welcher Mikroverunreinigungen definiert, müssen für Gleichgewichtsverteilungen neue relevante Konzentrationen, für Abbaukonstanten neue Raten und Schwellenwerte und für die toxikologischen Eigenschaften zusätzliche Effekte und Testverfahren berücksichtigt werden.

### Methoden zur Priorisierung und Quantifizierung

#### a) Priorisierung beim Inverkehrbringen von Stoffen

- Die bestehende europäische und schweizerische Gesetzgebung erlaubt heute nur eine Regelung von prioritären Stoffen wie Pflanzenschutzmittel, Biozide, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Schwermetalle. Bei der Problematik der organischen Mikroverunreinigungen greift der momentane Vollzug nur bedingt.
- Die grösste Schwierigkeit in der gesetzlichen Handhabung von organischen Mikroverunreinigungen besteht in der Auswahl der prioritären Stoffe aus der grossen Gesamtheit aller sich im Umlauf befindenden und neuen Stoffe. Bisherige Priorisierungsmethoden stützen sich auf gut dokumentierte Stoffdaten und auf die klassischen Risikobeurteilungsschemen. Dies hat zur Folge, dass vermutlich ein grosser Teil der organischen Mikroverunreinigungen aus dem Raster des Auswahlverfahrens fallen.
- Neuere Priorisierungsmethoden wie das COMMPS und DYNAMEC Verfahren sind besser auf die Problematik der organischen Mikroverunreinigungen ausgerichtet und beinhalten Methoden, um die Gesamtheit aller existierenden Stoffe besser zu erfassen und in mehrstufigen Verfahren einzugrenzen. Da aber auch diese Verfahren mit den klassischen Persistenz-/ Bioakkumulation- und Toxizitätskriterien arbeiten, ist zu vermuten, dass nicht alle potentiellen organischen Mikroverunreinigungen richtig priorisiert werden.
- Die Verfügbarkeit von Daten ist ein kritischer Faktor für die Priorisierung von organischen Mikroverunreinigungen. Mengenangaben zu Produktion und Verbrauch sind grösstenteils vertraulich und müssen aufwendig über Marktstudien und öffentlich zugängliche Statistiken abgeschätzt werden.

- Bei Einführung von REACH in der EU in seiner momentanen Version könnte damit gerechnet werden, dass Daten für bis zu 30'000 Stoffe erfasst würden – allerdings in vertraulicher Form. Da dem Verfahren von Seiten der chemischen Industrie vehemente Opposition widerfährt ist allerdings davon auszugehen, dass im Sinne einer besseren Marktverträglichkeit die REACH-Kriterien enger fokussiert werden und sich damit die Anzahl an registrierten Stoffen verringern wird. Doch auch bei weniger als 30'000 Stoffen könnten bei Zugriff auf diese Daten die in der Schweiz eingesetzten Mengen in einer ersten Näherung abgeschätzt werden. In Verbindung mit bestehenden Listen prioritärer Stoffe und der BAG-Produktlisten könnten sie als Grundlage für eine Priorisierung dieser Stoffe dienen.

#### b) Priorisierung aufgrund des Vorkommens in der Umwelt

- Für die Risikobewertung von Stoffen stützen sich die meisten Priorisierungsmethoden auf Messdaten von Einzelstoffen oder Summenparametern in Umweltkompartimenten oder leiten Umweltkonzentrationen durch Modellrechnungen her. Die heutige Messtechnik erlaubt zwar den Nachweis von Einzelstoffen in sehr tiefen Konzentrationen, doch wird natürlich nur gefunden wonach man sucht.
- Ein Monitoring der Gesamtheit aller Stoffe auf Einzelstoffbasis ist nicht durchführbar. Daher werden z.B. ungereinigte und gereinigte Abwässer mit Summenparametern auf ihre Qualität hin untersucht. Allerdings geben diese Parameter keinen Hinweis auf die ökologische Relevanz der Einzelstoffe oder der Stoffgemische und reagieren wenig sensitiv auf tiefe Konzentrationen.
- In der chemischen Einzelstoffanalytik sind Methoden gefragt, welche eine möglichst grosse Anzahl an Stoffen im Spurenbereich simultan erfassen kann.
- Mit biologischen Testsystemen können heute verschiedene Wirkmechanismen (akute, genotoxische, endokrine, teratogene, etc.) in wässrigen Umweltproben nachgewiesen werden. Damit kann beispielsweise die Qualität der Abläufe aus verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen beurteilt werden.
- Mit physikalisch-chemischen Fraktionierungsmethoden kombiniert mit Biotest-Verfahren und begleitender Analytik (Toxicity Identification Evaluation - TIE) können toxikologische Effekte Stoffgruppen mit vergleichbaren physikalisch-chemischen Eigenschaften zugeordnet werden und ermöglichen damit einen gezielteren Einsatz einer Einzelstoffanalytik. Der Rückschluss vom gemessenen toxikologischen Effekt auf Einzelstoffe erweist sich jedoch immer noch als schwierig. Es werden daher bessere Verfahren benötigt.

#### c) Quantifizierungsmethoden

- Durch Modellrechnungen können Umweltkonzentrationen von nicht überwachten Stoffen als Grundlage für eine Risikobewertung hergeleitet werden. Die Stoffflussanalyse ist in diesem Zusammenhang eine hervorragende Methode für das Stoffstrommanagement von organischen Mikroverunreinigungen, wo themenbe-

dingt eine grosse Anzahl an Stoffen untersucht wird, jedoch nur sehr wenige Daten vorhanden sind.

- Die Stoffflussanalyse hilft dabei, bestehende Daten optimal zu nutzen, den Datenbedarf zu minimieren, Abschätzungen durchführen zu können, relevante Einleiter zu ermitteln und Massnahmen zu priorisieren. Da jedoch Verbrauchsdaten und physikalisch/chemische Daten teilweise sehr schlecht verfügbar sind, können die Modellrechnungen sehr unterschiedliche Genauigkeiten aufweisen.
- Durch Kosten-/Nutzenanalysen kann z.B. eine monetäre Quantifizierung durchgeführt werden zur Bewertung einzelnen Problemstoffen, von technischen Handlungsoptionen und von Lenkungsmassnahmen zur Verminderung der Belastungen durch organische Mikroverunreinigungen.

### **Quellen und Emissionen**

Um ein grobes Bild über das Potential an organischen Mikroverunreinigungen zu erhalten ist einerseits eine Einteilung der Gesamtheit aller Stoffe nötig, und andererseits sind Produktions- und Verbrauchsdaten die Grundlage, um eine grobe quantitative Abschätzung zum Vorkommen von potentiellen organischen Mikroverunreinigungen machen zu können.

Aufgrund der relativ guten Verfügbarkeit von Daten konnte im Rahmen dieser Studie eine Übersicht über Verbrauchsmengen folgender Produktklassen gewonnen werden:

- Mineralische Brennstoffe und deren Additive: Verbrauchsmengen in der Schweiz gut dokumentiert, Emissionen in Gewässer kaum relevant
- Organisch chemische Erzeugnisse: Aufgrund der Aussenhandelsstatistik kann teilweise auf den Verbrauch in der Produktion geschlossen werden, nicht aber auf Emissionen und auf den Verbrauch in kommerziellen Produkten
- Pharmazeutische Erzeugnisse: im Zusammenhang mit organischen Mikroverunreinigungen immissionsseitig schon relativ gut untersucht, Analogieschlüsse aus ausländischen Studien möglich
- Tierarzneimittel: im Zuge der Lebensmittelhygiene relativ gut dokumentierter Bereich
- Wasch- und Reinigungsprodukte: gute Verbandsstatistiken vorhanden, Emissionen einfach abschätzbar
- Pflanzenschutzmittel: Verbandsstatistiken vorhanden, Eintrag in Gewässer teilweise abschätzbar – lokale Schätzungen aber sehr schwierig
- Bauchemikalien: einzelne Stoffe sind gut untersucht, es bestehen jedoch in der grossen Vielfalt der Produkte viele Lücken
- Flammschutzmittel: wurden in diesem Kapitel nicht separat diskutiert; es existieren für die Schweiz jedoch relativ detaillierte Stoffflussanalysen

Daten zum Verbrauch von Körperpflegeprodukten waren nicht verfügbar. Es ist jedoch zu erwarten, dass im Zuge einer zunehmenden Reglementierung auf europäischer Ebene, von z.B. Kosmetika, Verbrauchsdaten besser verfügbar sein werden. Weitere wich-

tige Produktklassen, wie Kunststoffadditive oder Lösungsmittel wurde im Rahmen dieser Studie nicht berücksichtigt.

Für Produktklassen mit einfachen Emissionspfaden (z.B. Wasch- und Reinigungsmittel) und für wissenschaftlich bereits untersuchte Stoffe (z.B. Pharmazeutische Erzeugnisse oder MTBE) sind grobe Abschätzungen zu den erwarteten Emissionen in Gewässern machbar (Größenordnung). Für Stoffe, welche diffus auf verschiedenen Emissionspfaden in die Gewässer gelangen und in Produkten mit langer Lebensdauer eingesetzt werden (z.B. Weichmacher in Kunststoffen), sind solche Abschätzungen schwierig.

Endokrin wirksame Stoffe stammen aus verschiedenen Produktanwendungen und können in ihrer Summe nicht über Verbrauchsdaten funktionaler Produktgruppen abgeschätzt werden. Über die Menge und die Bedeutung für den Menschen von synthetischen und natürlichen endokrin wirksamen Stoffen in der Umwelt kann aus heutiger Sicht keine Aussage gemacht werden. Dementsprechend wurden in der Schweiz und international Forschungsschwerpunkte initiiert.

Allgemein kann gesagt werden, dass gemessen an der Vielzahl der eingesetzten Stoffe die verfügbaren Daten zu Emissionen und Immissionen zu Einzelstoffen spärlich sind.

## 4 Stoffhaushalt Phosphor und Stickstoff

Dieses Kapitel beschreibt die Stoffflüsse für die Nährstoffe Phosphor und Stickstoff. Es soll aufzeigen, welche Auswirkungen das Verbot der Klärschlammdüngung und Tiermehlnutzung auf diese Stoffflüsse in der Schweiz hat. Zusätzlich werden einzelne Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus dem Abwasser, Klärschlamm und Knochenmehl aufgezeigt. Die wichtigsten Auswirkungen der einzelnen Technologien auf die Elimination von Mikroverunreinigungen werden kurz diskutiert.

### 4.1 Phosphor als Ressource

Der Nährstoff Phosphor ist für die Landwirtschaft neben Stickstoff und Kalium von entscheidender Bedeutung als Düngerelement. Da Phosphor im Gegensatz zu Stickstoff eine global limitierte Ressource darstellt, ist das Schliessen des Phosphorkreislaufes im Sinne der Nachhaltigkeit eine wichtige Aufgabe. Die Zusammenstellung in Tab 27 zeigt die Verfügbarkeit der weltweiten Phosphorreserven (U.S. Geological Survey, 2004). Marokko, USA und China produzieren ungefähr 59% des Weltbedarfs. Etwa je ein Drittel der abbaubaren Reserven an Phosphaterz befinden sich in Marokko und China. Aufgrund des geschätzten Abbaus von jährlich 138 Mio t Phosphaterz (entspricht ca. 39 Mio t  $P_2O_5$  oder 17.3 Mio t P) lässt sich bei konstantem Verbrauch eine Lebensdauer der abbaubaren Lager von 130 Jahren berechnen. Steen (1998) schätzt die Verfügbarkeit der weltweiten Reserven auf 100 bis 210 Jahre. Werden zusätzlich die potentiellen Reserven berücksichtigt, welche teilweise auf dem Meeresgrund liegen und nicht mit der heutigen Abbautechnologie gefördert werden können, so ergibt sich eine Reserve von 500 Jahren.

Tab 27: Jährlicher Abbau an Phosphaterz und abbaubare Phosphaterz-Lager

Land	Abbau 2003 [ in Mio t Erz]	Abbaubare Lager (Reserven) [in Mio t Erz]	Potentielle Reserven [in Mio t Erz]
Marokko u. Westsahara	24	5'700	21'000
Südafrika	2.5	1'500	2'500
USA	33	1'000	4'000
Jordanien	7	900	1'700
China	24	6'600	13'000
Gesamte Welt	138	18'000	50'000

Quelle: (U.S. Geological Survey, 2004)

Es ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der sich verschlechternden Qualität der verfügbaren Ressourcen und steigenden Abbaukosten die Gesamtkosten der Phosphatgewinnung mit grosser Wahrscheinlichkeit steigen werden (FAL, 2001). Die heutigen Kosten von aufbereitetem Phosphaterz mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 30 % betragen ca. 25 - 30 \$ pro Tonne gefördertes Erz (Jasinski, 2002). Die geschätzten Kosten zum bergmännischen Abbau der Reserven betragen 35 \$/t jene für die potentiellen Reserven 100 \$/t (FAL, 2001).

Neben der Verfügbarkeit der weltweiten Phosphorlager stellt sich bei der Beurteilung von verschiedenen Phosphordüngern auch die Frage des Schwermetalleintrages in die Landwirtschaftsböden. Eine Studie über den Cadmиеintrag mit Mineraldüngern (BUWAL, 2003b) zeigte, dass dieser Stofffluss in die Böden klein ist im Vergleich zu anderen Emissionen (z.B. Batterien, Farben). Die Cadmiumkonzentration in der Umwelt und in der Nahrung ist aufgrund der vorhandenen Hintergrundkonzentrationen nicht signifikant abhängig vom Cadmиеintrag mit Mineraldünger. Der Cadmиеintrag mit Mineraldüngern sollte durch den Einsatz von Produkten mit kleinen Cadmiumgehalten minimiert werden. Eine amerikanische Übersichtsstudie über Schwermetallgehalte in zugelassenen Mineraldüngern zeigt, dass schon sehr viele Produkte Cadmiumgehalte unter 1 ppm aufweisen (WSDA and WSDE, 1999). Ein Vergleich der Cd/P-Verhältnisse für unterschiedliche Phosphorquellen in der Landwirtschaft ergibt, dass Klärschlamm und Kompost bezogen auf den Phosphorgehalt ungefähr zwei- bis dreifache Cadmiumgehalte aufweisen (Tab 28).

Tab 28: Vergleich des Cadmiumgehaltes unterschiedlicher P-Quellen

P-Quelle	Spezifischer Cd-Gehalt [ mgCd kgP <sup>-1</sup> ]
Mineraldünger <sup>1</sup>	37.5 <sup>1</sup>
Tierische Ausscheidungen <sup>1</sup>	15.4 <sup>1</sup>
Kompost <sup>2</sup>	102.9
Klärschlamm <sup>2</sup>	56.4
Fleischmehl <sup>3</sup>	<1
Knochenmehl <sup>3</sup>	2.4

<sup>1</sup>Quelle: (Dettwiler, 1997), <sup>2</sup>berechnet nach Daten in (FAL, 2001), <sup>3</sup>Daten in (FAL, 2001)

## 4.2 Phosphorbilanz für die Schweiz

Die Phosphorbilanz für die Schweiz ist in Abb 21 für die vorhandene Datengrundlage zwischen 1996 und 1999 dargestellt. Für die in Abb 21 gezeigte Situation resultierte in der Landwirtschaft ein Phosphorüberschuss von ungefähr 12'000 tP/a. Dieser Überschuss wird zum grössten Teil im Boden angereichert (Spiess, 1999). Der vor dem Klärschlammverbot eingesetzte Klärschlamm zu Düngerzwecken beträgt mit 2'240 tP/a nur 12 % des gesamten in Düngemitteln eingesetzten Phosphors. Aufgrund dieses kleinen Anteils und der Tatsache, dass die Landwirtschaft einen Phosphorüberschuss aufweist, ist das Austragsverbot aus der Sicht des P-Bedarfs für die Landwirtschaft bei Betrachtung der ganzen Schweiz unproblematisch. Für einzelne Regionen, welche viel Klärschlamm zu Düngezwecken einsetzten, kann das Klärschlammverbot jedoch zu bedeutenden Mehrkosten führen.

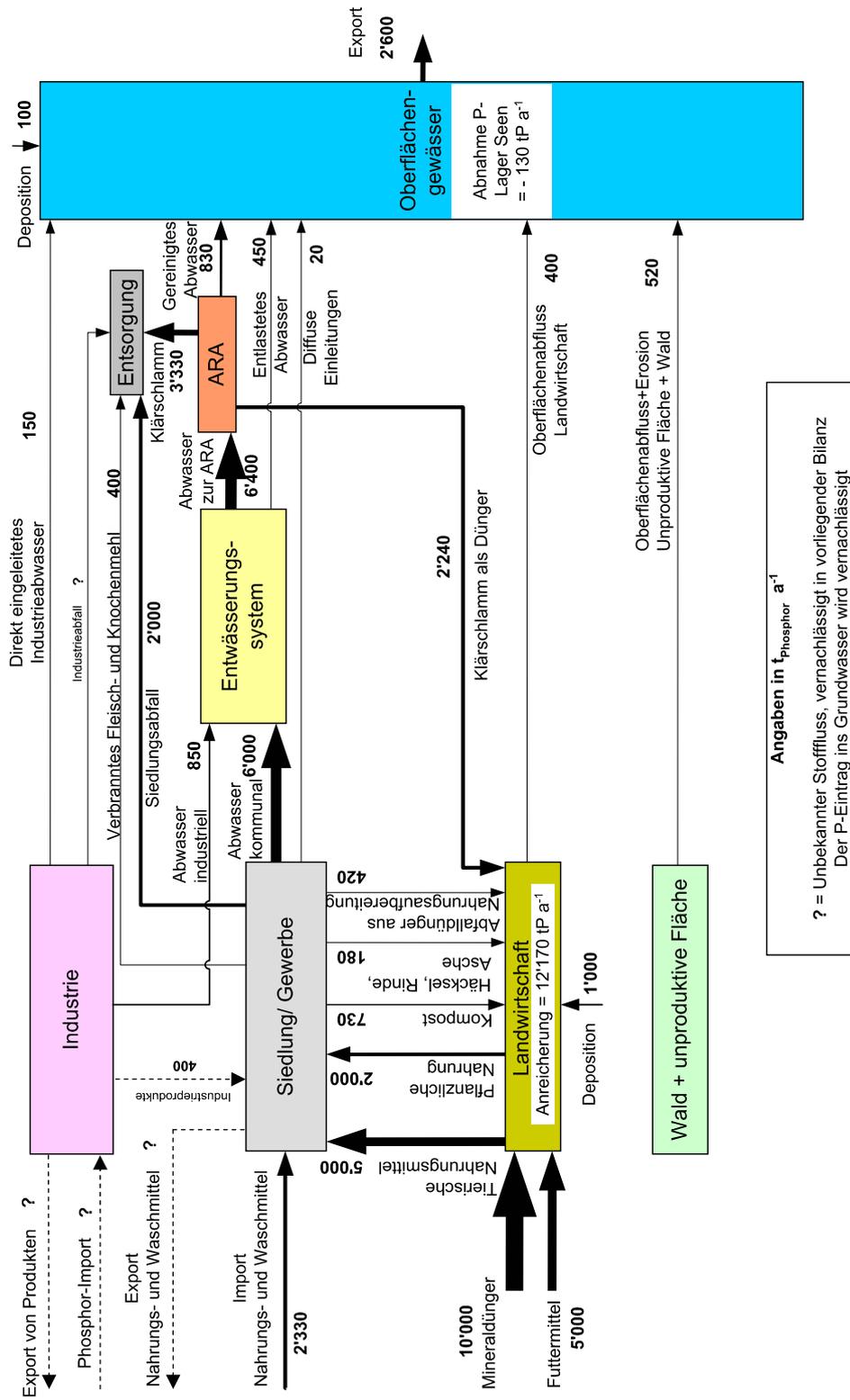


Abb 21: Phosphorbilanz<sup>6</sup> für die Schweiz (1996 – 1999)

<sup>6</sup> Quelle: (BUWAL, 2003b; FAL, 2001; Schmid and Prasuhn, 2000; Siegrist and Boller, 1996; Spiess, 1999)

Die importierten Phosphorfrachten der Landwirtschaft nahmen aufgrund von Massnahmen bei der Düngemittelherstellung in den letzten Jahren kontinuierlich ab. So wurden aufgrund von Angaben des Bauernverbandes (FAL, 2001) im Jahr 2000 nur noch 4'800 tP/a als Mineraldünger eingesetzt. Unter der Annahme, dass alle anderen Flüsse gleich gross sind, verminderte sich der Gesamtinput in die Landwirtschaft um 25% im Vergleich zu 1996. Die Produktion an pflanzlicher und tierischer Nahrung entsprach in der betrachteten Periode einem Phosphorfluss von 7'000 tP/a. Der Stofffluss im ungereinigten Abwasser von 6'400 tP/a entspricht 91% dieser Fracht.

Um Massnahmen an der Quelle zu beurteilen, wurden in Tab 29 die unterschiedlichen Anteile der Phosphorfrachten im ungereinigten kommunalen Rohabwasser dargestellt. Der Phosphor im Urin entspricht ungefähr 35 – 50% der gesamten Phosphorfracht im Rohabwasser. Ungefähr 10 – 20 % stammen aus den Fäkalien. Der Rest resultiert aus Haushaltsabfällen, Wasch- und Reinigungsmitteln.

Tab 29: Zusammensetzung der Phosphorfracht im kommunalen Rohabwasser

	Siegrist und Boller (1996) [ % ]	Henze (1997) [ % ]	Haneus et al. (1997) [ % ]
Urin	47	33	48
Fäkalien	21	11	24
Haushaltsabfälle	10	49	
Textilwaschmittel	5		
Übrige Wasch- und Reinigungsmittel	11	7	
Abschwemmung von Siedlungsflächen	5		
Nicht definiert			28

Aufgrund der Zusammensetzung in Tab 29 und der Resultate der Phosphorbilanz in Abb 21 beträgt die Phosphorfracht im Urin ungefähr 2'100 bis 3'000 tP/a in der Schweiz. Dies entspricht bei einem angenommenen gesamten Recycling ungefähr einem Drittel des Phosphoroutputs der Landwirtschaft.

Der diffuse Phosphoreintrag in die Oberflächengewässer entspricht ungefähr 60% des Gesamteintrages (Abb 21). Die Entlastungen aus der Kanalisation, Oberflächenabflüsse aus der Landwirtschaft und die Abschwemmungen von unproduktiven Flächen und aus Wäldern sind alle in der gleichen Grössenordnung.

### 4.3 Stickstoffbilanz für die Schweiz

In Abb 22 wird die Stickstoffbilanz für die Schweiz in der Periode 1994 – 1996 dargestellt. Die aus der Landwirtschaft ins Grundwasser ausgewaschene Nitratfracht entspricht ungefähr der Hälfte des Mineraldüngereinsatzes. Ein grosser Anteil dieser Nitratfracht gelangt über die Exfiltration in die Oberflächengewässer. Der Stickstoffdüngereinsatz im Jahr 2000 betrug nach Angaben des Schweizer Bauernverbandes 53'000 t/a, was gegenüber der gezeigten Bilanzierungsperiode einer Reduktion von 20% entspricht.

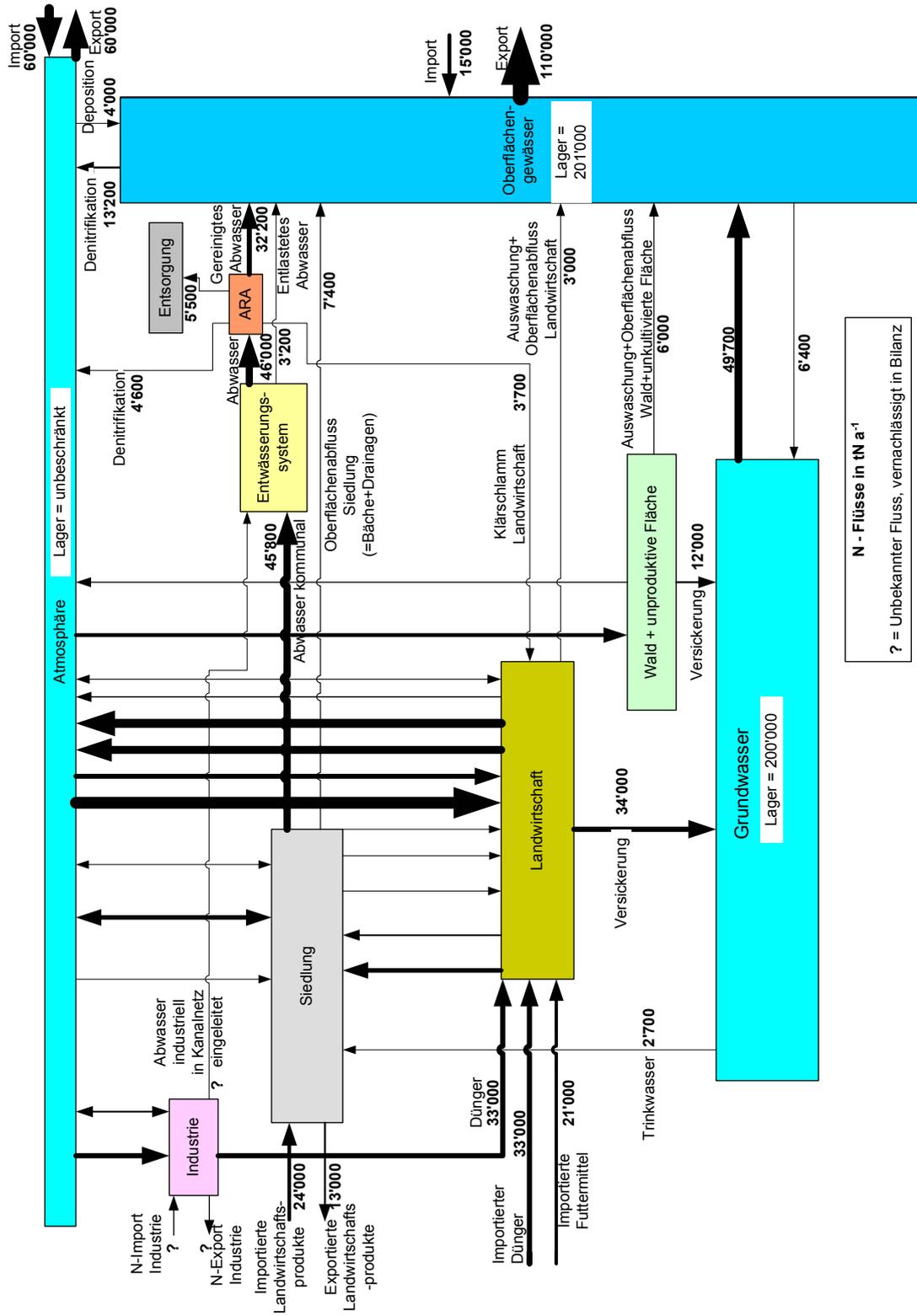


Abb 22: Stickstoffbilanz<sup>7</sup> für die Schweiz (1994 – 1996)

<sup>7</sup> Quelle: (BUWAL, 1996b; Schmid and Prasuhn, 2000; Spiess, 1999)

Der Stickstoff wird in Schweizer Abwasserreinigungsanlagen nur zu ungefähr 30% eliminiert. Die gesamte Stickstofffracht im Klärschlamm beträgt nur gerade 14% des Mineraldüngereinsatzes. Da nur etwa 40% des Klärschlammes als Abfalldünger eingesetzt wird, hat das Klärschlammverbot auf den verfügbaren Stickstoff in der Landwirtschaft einen relativ kleinen Einfluss.

Die Stickstofffracht im ungereinigten Abwasser stellt mit 45'800 tN/a einen bedeutenden Stofffluss dar. Ungefähr 80% der Fracht (ca. 36'640 tN/a) stammen aus dem menschlichen Urin.

Betrachtet man die Belastung der Oberflächengewässer mit Stickstoff, so zeigt sich, dass die Stickstofffracht im Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen ungefähr gleich gross ist wie die Summe der ausgewaschenen und abfliessenden Stickstofffrachten aus der Landwirtschaft und anderen Bodenflächen.

Im Gegensatz zu Phosphor spielt beim Stickstoff die Wechselwirkung von Boden und Atmosphäre eine entscheidende Rolle. So ist die N-Fixierung aus der Atmosphäre in der gezeigten Bilanzperiode ungefähr gleich gross wie der gesamte Mineraldüngereinsatz.

Weitere grosse Stickstoffflüsse resultieren aus Verbrennungsprozessen im Verkehr, aus der Industrie, den Haushalten und der Landwirtschaft. Der aus der Atmosphäre aufgenommene Stickstoff wird teilweise wieder zu  $N_2$  denitrifiziert oder in Form von oxidierten Stickstoffverbindungen ( $NO_x$ ) an die Atmosphäre abgegeben, was zur weiträumigen Düngung von natürlichen Ökosystemen führen kann.

#### 4.4 Tiermehl

In der Schweiz fallen pro Jahr ungefähr 200'000 Tonnen Schlachtabfälle an. Daraus entstehen 45'000 t Fleischmehl, 20'000 t Knochenmehl und 20'000 t Extraktionsfett (SDA, 2001). Knochenmehl weist einen ungefähr zwei bis drei Mal kleineren Phosphorgehalt als Mineraldünger auf (Tab 30).

Tab 30: Phosphor- und Stickstoffgehalte von Tiermehl

	P-Gehalt [ kgP/t TS ]	P-Fracht [ tP/Jahr ]	N-Gehalt [ kgN/t TS ]	N-Fracht [ tN/Jahr ]
Fleischmehl	30	1'350	90	4'050
Knochenmehl	85	1'700	45	900

Vergleicht man obige Phosphorfrachten mit den 4'800 tP/Jahr im Mineraldünger (Einsatz im Jahr 2000) so wird deutlich, dass der Phosphor im Fleisch- und Knochenmehl 64% des Düngereinsatzes beträgt. Die Stickstofffracht beträgt hingegen nur 9% des im Jahr 2000 eingesetzten Stickstoffdüngers.

Fleischmehl hatte vor dem Verfütterungsverbot von Tiermehl eine wichtige Bedeutung als Futtermittel in der Landwirtschaft (Abb 23). Durch das Wegfallen des Fleischmehls als Futterquelle resultieren für die Phosphorbilanz der Landwirtschaft zwei mögliche Szenarien, wenn die gleiche Menge tierische Nahrungsmittel produziert werden:

- a) Die notwendigen Futtermittel werden importiert. Die Bilanz weist neben dem zusätzlichen Phosphorinput auch den neuen Output des in Zementwerken verbrannten Fleischmehls auf.
- b) Im Pflanzenbau werden mehr Futtermittel für die Tierhaltung produziert. Ob dies alleine aufgrund der Überschüsse ohne zusätzlichen Mineraldüngereinsatz möglich ist, müsste geklärt werden.

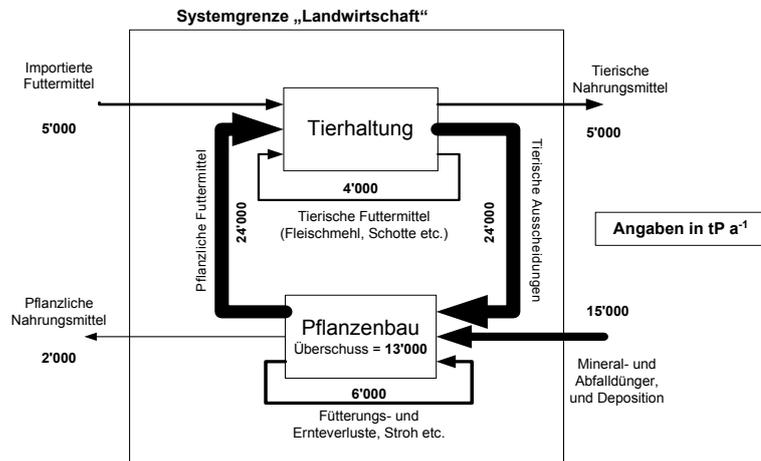


Abb 23: Phosphorkreislauf in der Landwirtschaft (Spiess, 1999)

Um Fleisch- und Knochenmehl als Dünger einzusetzen, müsste ein Behandlungsverfahren eingesetzt werden, welches die vollständige Inaktivierung von Prionen sicherstellt. Die Inaktivierung von Prionen ist aufgrund ihrer bio-physikalischen Eigenschaften nicht einfach. Die Frage, ob das heute in der Verordnung über die Entsorgung tierischer Abfälle (Schweizerischer Bundesrat, 2002b) festgelegte Standardverfahren zur Behandlung von Tiermehlen (133 °C, 3 bar, 20 Minuten) die BSE-Infektiosität vollständig reduziert, ist umstritten, da die Eigenschaften der Prionen damit nicht zerstört werden können. In der Risikostudie zur Abfalldüngerverwertung des (FAL, 2001) wird aufgrund einer Literaturrecherche von einer Inaktivierung der Prionen mit dem Standardverfahren (Schweizerischer Bundesrat, 2002b) zwischen 99% bis 99.9% ausgegangen (European Commission, 1998b; Schreuder et al., 1998). Mehrere Autoren zeigten, dass durch ein vorgängiges Versetzen der Prionen mit 1M Natronlauge und anschliessendem Autoklavieren bei 121 °C eine effiziente Inaktivierung möglich ist (Ernst and Race, 1993; Taylor et al., 1997).

Brown et al. (2000) zeigten die extreme Hitzeresistenz von Prionen. Bei einer Hitze von 600 °C wurden sie nicht vollständig zerstört. Bei 1000 °C wurde hingegen keine infektiöse Aktivität mehr festgestellt. In der EU-Verordnung (European Commission, 2002b) wird deshalb auch eine Verbrennung bei mindestens 850 °C vorgeschrieben.

In der Schweiz wird ein grosser Anteil des heute anfallenden Tiermehles bei der Zementherstellung verbrannt (Abb 24). Der Preis für diese Entsorgung beträgt ungefähr 100 Fr/t (NZZ, 2001).

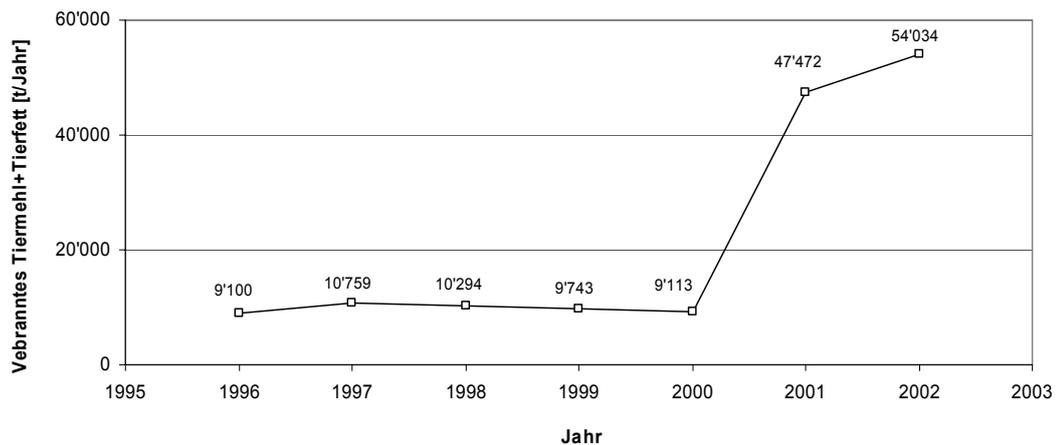


Abb 24 Verbrennung von Tiermehl und Tierfett in Zementwerken (BUWAL, 2003a)

Nach Angaben des Bundesamtes für Veterinärwesen (BVET, 2000) ist aufgrund der hohen Verbrennungstemperatur von 2000 °C im Drehrohr von einer vollständigen Zerstörung der Prionen auszugehen. Dieser Entsorgungsweg eignet sich jedoch nur für Fleischmehl und Extraktionsfette. Die stark phosphorhaltigen Knochenmehle beeinträchtigen die Zementqualität. Aus diesem Grund wurden 6'000 t Knochenmehl pro Jahr in eine Sonderabfallverbrennungsanlage nach Herten (D) exportiert. Weitere 10'000 t/Jahr werden in einem deutschen Kohle-Heizkraftwerk in Herne verbrannt (SDA, 2001).

Als alternatives Verfahren für die Tiermehlbehandlung wurde von Chaala und Roy (2003) eine Vacuumpyrolyse vorgeschlagen (500 °C, 4 kPa, 170 Minuten). Sie zeigen in einer Laborstudie, dass sich dadurch ein Pyrolyseöl mit hohem Heizwert von 34.2 MJ/kg und ein brennbares Gas (Heizwert 12 MJ/kg) gewinnen lassen. Leider wird in der Studie nicht auf den Wirkungsgrad der Prioneninaktivierung eingegangen, was in diesem Temperaturbereich von grossem Interesse wäre.

Die EG-Verordnungen (European Commission, 2002b; European Commission, 2003b) schreiben die Randbedingungen für die Herstellung von Di- und Tricalciumphosphat vor. Es ist allerdings zu beachten, dass diese Verordnungen nicht für die Düngerherstellung gelten ((European Commission, 2002b), Artikel 22.1c). Als Ausgangsmaterial dürfen nur Knochenresten verwendet werden, welche nicht als Risikomaterial eingestuft werden. Für die Dicalciumphosphatherstellung wird das fein gemahlene Knochenmaterial zuerst während mindestens zwei Tagen mit Salzsäure bei einem pH von unter 1.5 behandelt. Anschliessend wird die Phosphorlauge gekalkt bis bei pH 4 – 7 Dicalciumphosphat ausfällt. Diese Fällungsprodukte werden anschliessend bei 65 °C bis 365 °C heissluftgetrocknet. Zur Herstellung von Tricalciumphosphat wird das fein gemahlene Knochenmaterial mit heissem Wasser entfettet und anschliessend während 30 Minuten bei 4 bar und 145 °C behandelt. Das Tricalciumphosphat wird durch Zentrifugation abgetrennt und anschliessend im Wirbelschichtverfahren bei 200 °C zu Granulat verarbeitet.

## 4.5 P-Recycling aus dem Abwasser

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren beschrieben, um Phosphor aus dem Abwasser zurückzugewinnen. Das Problem der Rückgewinnung von Phosphor aus dem Abwasser besteht darin, dass aufgrund der Abwasserzusammensetzung neben den gewünschten Fällungsprodukten unerwünschte Ausfällungen und Feststoffakkumulationen vermieden werden müssen. Im folgenden Kapitel werden zuerst verschiedene Verfahrensführungen im Haupt- und Nebenstrom beschrieben und diskutiert. Anschliessend werden die Calciumphosphat- und Struvitfällung als Prozesse für die Phosphorrückgewinnung bezüglich ihrer Anwendbarkeit analysiert.

Entscheidend für das Rückgewinnungspotential der unterschiedlichen Verfahren ist die Verteilung des zufließenden Phosphors im Zulauf bei der späteren Abwasserbehandlung. In Abb 25 sind die Phosphoranteile der verschiedenen Stoffflüsse einer heute häufigen Abwasserreinigungsanlage mit Vorklärung und Belebtschlammverfahren und Phosphorfällung dargestellt. Es zeigt sich, dass infolge der Phosphorfrachten im Primär- und Überschussschlamm die aus dem Abwasser gefällte P-Fracht nur etwa 55% beträgt. Die im Faulschlamm vereinigten Schlammströme enthalten hingegen etwa 90% der zufließenden Phosphorfracht.

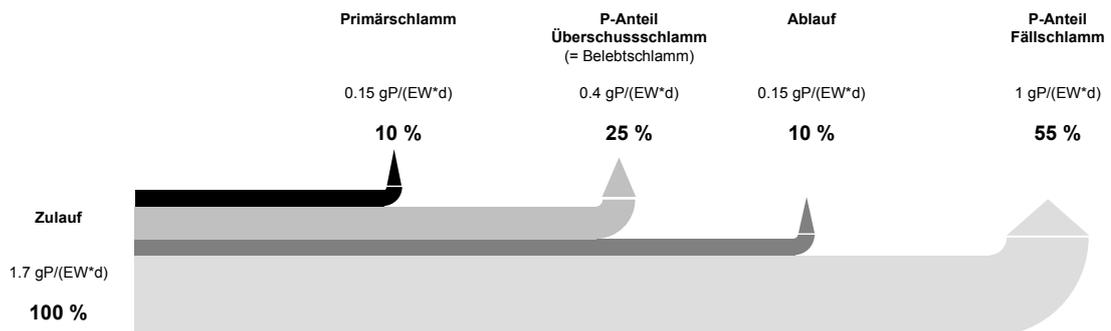


Abb 25 P-Anteile einer heutigen kommunalen Kläranlage mit P-Fällung ((Cornel, 2002) - modifiziert für Schweizer Verhältnisse)

### 4.5.1 Chemische P-Fällung im Hauptstrom

Um Phosphor aus dem Hauptstrom von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen zurückzugewinnen, muss nach der biologischen Reinigung und der Abtrennung des Belebtschlammes eine Nachfällung (z.B. mit Kalkmilch und einem Crystalactor) als letzte Reinigungsstufe eingesetzt werden (Abb 26).

In Abb. 5 wurde das Potential der Phosphorrückgewinnung aus der wässrigen Phase bei einem Belebtschlammverfahren mit Vorklärung verdeutlicht. Aufgrund des Phosphorbedarfes für die Biomasse und der Abtrennung partikulärer Abwasserinhaltsstoffe können in Hauptstromverfahren nur etwa 55% des Phosphorinputs abgetrennt und recycelt werden.

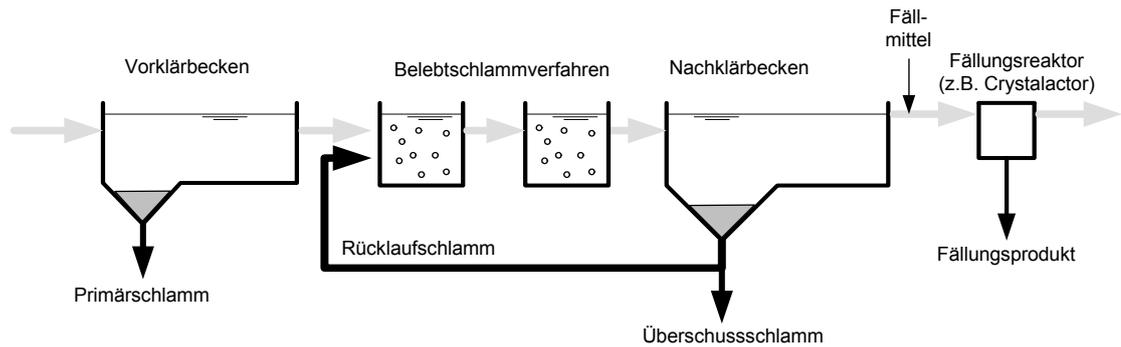


Abb 26: Anlagenkonfiguration für P-Recycling aus dem Hauptstrom

Woods et al. (1999) zeigen die Abhängigkeit der rezyklierbaren Phosphorfracht und der Betriebskosten von verschiedenen Randbedingungen (z.B. P-Konzentration im Zulauf,  $BSB_5/P$ -Verhältnis im Zulauf, Schlammensorgungskosten). Für das Recyclingverfahren im Hauptstrom resultierten ungefähr 40% tiefere Chemikalien- und Schlammensorgungskosten im Vergleich zu einem konventionellen P-Eliminationsverfahren mit Simultanfällung von Eisenphosphat. Es ist allerdings zu beachten, dass die Studie von Zulaufkonzentrationen von  $8 \text{ gP/m}^3$  ausgeht und deshalb der reduzierbare Fällschlammannteil grösser ist als bei durchschnittlichen Schweizer Kläranlagen. Da die Phosphorkonzentration im unbehandelten Schweizer Abwasser meist zwischen  $4 - 6 \text{ gP/m}^3$  beträgt, sind die Ergebnisse nur beschränkt auf die Schweiz übertragbar. Eine Arbeitsgruppe in Deutschland (ATV, 2003) kommt zum Schluss, dass die P-Rückgewinnung im Hauptstrom nur in Einzelfällen wirtschaftlich ist.

Bei einer Analyse der Anwendung in der Schweiz müssten zuerst Anlagen mit einem geringen Fremdwasseranteil und einem Einzugsgebiet mit möglichst viel Trennkanaalisation beurteilt werden. In Tab 31 sind die Vor- und Nachteile des chemischen Phosphorrecyclings aus dem Hauptstrom zusammengefasst.

Tab 31: Vor- und Nachteile des P-Recyclings aus dem Abwasserhauptstrom

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung		Aufgrund der grossen Durchflüsse und der tiefen Konzentration im Abwasser ist dieses Verfahren oft nicht effizient.
Ressourceneinsatz		Für die Fällung des Phosphates ist ein grosser Chemikalieneinsatz notwendig (z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{NaOH}$ ). Bei einem typischen pH-Wert im Ablauf des Crystalactors von 10 -10.3 (Angel, 1999) muss nachträglich noch neutralisiert werden, was eine Erhöhung des Salzgehaltes zur Folge hat.
Anpassung an bestehende Verfahren	Es ist nur ein zusätzliches Fällungsverfahren im Ablauf notwendig. Keine Umstellung der biologischen Reinigungsstufe notwendig.	
Einfachheit	Das Verfahren muss nur auf die Fällung optimiert werden.	
Stabilität	Das Fällungsverfahren kann aufgrund der Phosphorzulaufschwankungen ausgelegt werden. Die Fällung ist mehr oder weniger unabhängig von der Effizienz des biologischen Abbaus.	
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt	Die Adsorptionsfähigkeit Mikroverunreinigungen an die Fällungsprodukte müsste untersucht werden.	
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Um die P-Elimination mit dem abgezogenen Überschussschlamm möglichst gering zu halten sind hohe Schlammalter notwendig. Diese wirken sich positiv auf die Elimination von Mikroverunreinigungen aus.	

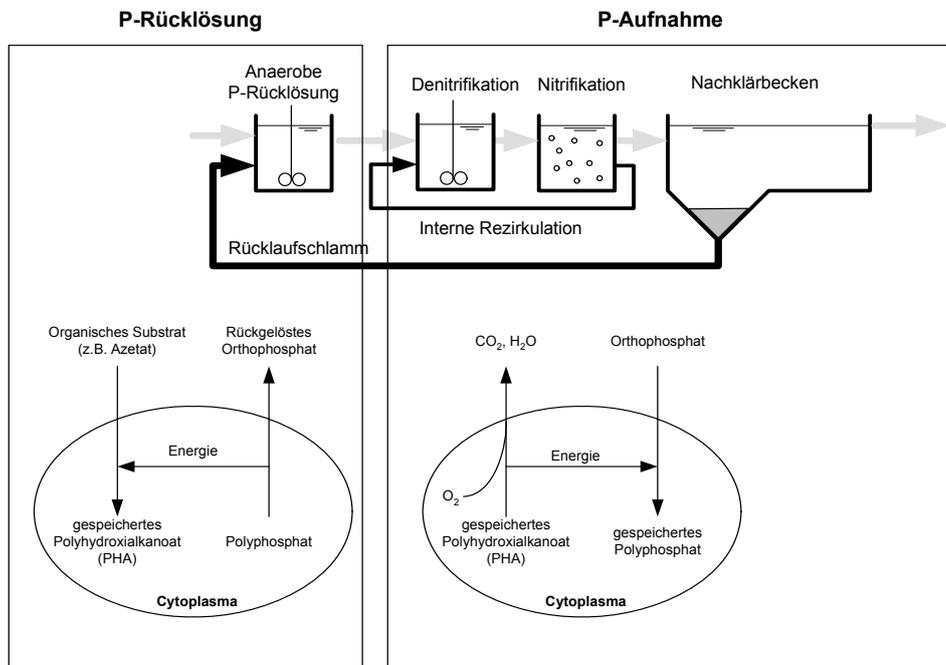


Abb 27: Vereinfachte Darstellung der wichtigsten Prozesse der erhöhten biologischen Phosphorelimination (Kühni et al., 1999)

#### 4.5.2 Nebenstromverfahren

Bei Nebenstromverfahren wird der Phosphor aus abgetrennten Abwasser- oder Schlammströmen zurückgewonnen. Dabei entstehen kleinere Volumenströme und bei einer erhöhten biologischen Phosphorelimination eine Aufkonzentrierung von Phosphor, was entscheidend ist für die Wirtschaftlichkeit von Fällungsverfahren.

Das Verfahren der biologischen Phosphorelimination beruht auf der Anreicherung von phosphorakkumulierenden Mikroorganismen (z.B. (Bond et al., 1995; Hesselmann et al., 2000)). Die wichtigsten Prozesse wurden von Kühne et al. (1999) beschrieben (Abb 27).

Unter anaeroben Bedingungen speichern die phosphorakkumulierenden Mikroorganismen aus organischen Substraten gewonnene Polyhydroxyalkanoate (PHA), indem sie die notwendige Energie durch Hydrolyse intrazellulärer Polyphosphate gewinnen. Das dabei freiwerdende Orthophosphat wird ans Abwasser abgegeben. Unter aeroben oder denitrifizierenden Bedingungen kann das gespeicherte PHA im Zellstoffwechsel metabolisiert werden. Die frei werdende Energie übersteigt den direkten Energiebedarf des Stoffwechsels. Dieser Energieüberschuss kann in die Synthese von Speicherung von intrazellulärem Polyphosphat investiert werden.

Wird in einem Verfahren Belebtschlamm abwechselnd anaeroben und aeroben resp. denitrifizierenden Bedingungen ausgesetzt (Abb 27), so reichern sich die phosphorakkumulierenden Mikroorganismen im Belebtschlamm an, da sie durch die Möglichkeit der anaeroben PHA-Speicherung und Verfügbarkeit dieser Kohlenstoffquelle unter aeroben Bedingungen einen Selektionsvorteil haben.

Ein Verfahren zur Nutzung der biologischen Phosphorelimination beim P-Recycling ist am Beispiel des AAO-Verfahrens (anaerobic – anoxic- oxic) in Abb 28 dargestellt. Weitere Verfahren wie z.B. das UCT-, JHB- und BCFS<sup>®</sup>-Verfahren sind bei Kühne et al. (1999) und Hao und van Loosdrecht (2003) beschrieben. Allen Verfahren gemeinsam ist die Vermeidung der Rückführung von Nitrat in die anaerobe Zone, da die für den Selektionsvorteil der phosphorakkumulierenden Mikroorganismen zentrale PHA-Speicherung nur unter anaeroben nitrat-freien Bedingungen erfolgt. Die zweite zentrale Randbedingung für die PHA-Speicherung ist die Verfügbarkeit von organischem Substrat in der anaeroben Zone.

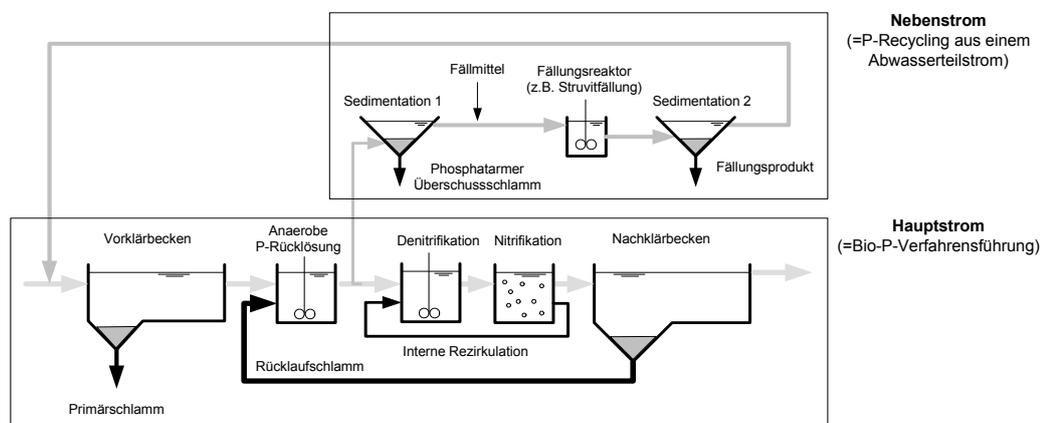


Abb 28: AAO-Verfahren für Phosphorrecycling aus dem Nebenstrom

Tab 32: Vor- und Nachteile des AAO-Verfahrens für Phosphorrecycling aus dem Nebenstrom

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung	Mit der Bio-P-Verfahrensführung kann Phosphat aufkonzentriert werden. Dadurch kann die Effizienz der P-Fällung bedeutend gesteigert werden (Rückgewinnungspotential beträgt höchstens 45% des Phosphors im Zulauf).	Ein funktionierendes Bio-P-Verfahren ist die Grundlage für eine effiziente Fällung. Im Vergleich zu P-Recyclingverfahren aus dem Klärschlamm sind die erreichbaren Rückgewinnungspotentiale kleiner.
Ressourceneinsatz	Da die Fällung im Nebenstrom abläuft und sämtliche Rückläufe in die Hauptlinie gelangen, ist meist keine zusätzliche Neutralisation notwendig.	Für die Fällung des Phosphates ist ein hoher Chemikalieneinsatz notwendig. Um eine gute Rücklösung und eine möglichst optimale Denitrifikation zu erreichen, ist teilweise eine zusätzliche Kohlenstoffdosierung notwendig.
Anpassung an bestehende Verfahren		Die biologische Stufe muss auf erhöhte biologische Phosphorelimination angepasst werden.
Einfachheit		Das Verfahren ist anspruchsvoll im Betrieb. Dies kann teilweise durch relativ aufwändige Mess- und Regelkonzepte kompensiert werden.
Stabilität	Durch den Einsatz einer zusätzlichen externen Kohlenstoffquelle und einem geeigneten Mess- und Regelkonzept kann das Verfahren stabil betrieben werden.	Das Bio-P-Verfahren ist stark abhängig von organischen Frachtschwankungen im Zulauf.
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt	Falls die Recyclingprodukte für einen Einsatz als Dünger zu hohe Konzentrationen an Mikroverunreinigungen aufweisen, kann der kleine Nebenstrom effizient behandelt werden (z. B. mit Ozon).	
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Die höheren Schlammalter für die erhöhte biologische Phosphorelimination ohne externe C-Quelle wirken sich positiv auf die Elimination von einzelnen Mikroverunreinigungen aus. Auch das Durchlaufen verschiedener Redoxzustände wirkt sich positiv auf die Elimination von Mikroverunreinigungen aus.	

Um mit dem in Abb 28 gezeigten Verfahren Phosphor zu rezyklieren, trennt man nach der anaeroben Rücklösung ein Teil des Abwasser-Schlamm-Gemisches ab. Dieser Nebenstrom weist aufgrund des Prozesses der erhöhten biologischen Phosphorelimination bei Schweizer Abwasserverhältnissen Phosphatkonzentrationen von bis zu  $12 \text{ gP/m}^3$  auf, was ungefähr der 3 – 4 fachen Zulaufkonzentration entspricht. Nach Abtrennung des Belebtschlammes in der Sedimentation 1 kann das Phosphat ausgefällt werden (z. B. Struvit oder Calciumphosphat). Die Vor- und Nachteile des in Abb 28 dargestellten Verfahrens sind in Tab 32 zusammengefasst.

Das in Abb 29 dargestellte PhoStrip-Verfahren wurde entwickelt, um den Vorteil der Konzentrationserhöhung durch die biologische Phosphorelimination zu nutzen und gleichzeitig den Nachteil der Beeinträchtigung der Verfahrensstabilität bei Zulaufschwankungen zu unterdrücken. Es ist das bisher häufigste angewandte Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung (Van Loosdrecht, 1998). Bei diesem Verfahren wird ein Teil des Rücklaufschlammes abgetrennt und in einen Denitrifikationsreaktor geleitet. Im anschließenden anaeroben Reaktor erfolgt die Phosphorrücklösung und die Abtrennung

der Feststoffe. Aus dem Überstand kann der Phosphor mit Hilfe eines Fällungsverfahrens z.B. als Calciumphosphat oder Struvit ausgefällt und zurückgewonnen werden. Durch die Entkoppelung des Nebenstromes vom Abwasserstrom können sehr hohe Phosphatkonzentrationen von bis zu 30 – 40 mg PO<sub>4</sub>-P/L erreicht werden. Die Vor- und Nachteile des PhoStrip-Verfahrens sind in Tab 33 zusammengefasst.

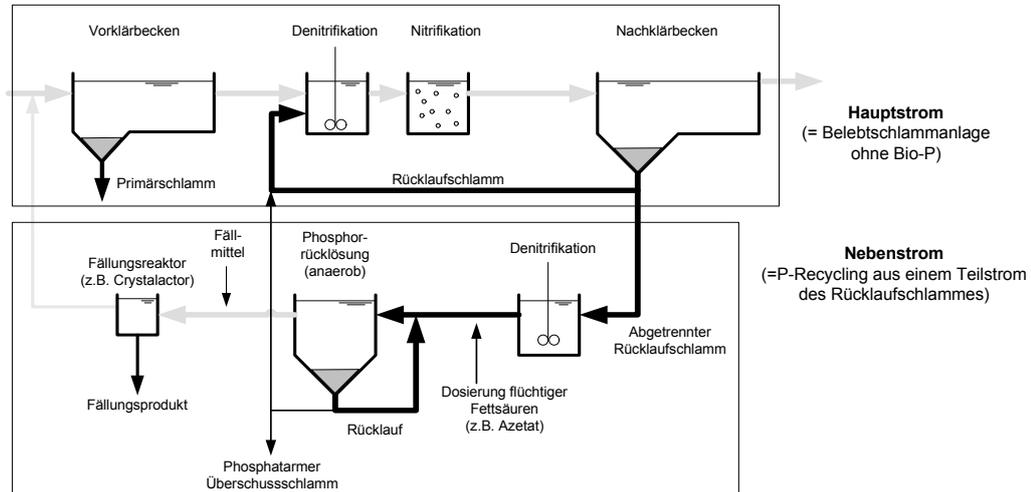


Abb 29: PhoStrip-Verfahren für Phosphorreycling aus dem Nebenstrom

Tab 33: Vor- und Nachteile des PhoStrip-Verfahrens für P-Recycling

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung	Mit diesem Verfahren kann die Phosphatkonzentration für die Fällung im Vergleich zum Zulauf um einen Faktor 4- 5 erhöht werden.	Es kann im günstigsten Fall nur etwa 40% der Zulaufphosphorfracht zurückgewonnen werden.
Ressourceneinsatz	Bei genügend grosser Aufenthaltszeit im Rücklösungsreaktor ( $\theta_n = 12 - 24h$ ) ist keine zusätzliche Kohlenstoffdosierung notwendig. Die Phosphatfällung ist aufgrund der hohen Phosphatkonzentrationen sehr effizient, bedingt aber die Dosierung von Ca(OH) <sub>2</sub> oder MgO.	
Anpassung an bestehende Verfahren	Die biologische Stufe wird nicht tangiert.	Es sind zusätzliche Reaktorvolumina für den Rücklöseprozess und die Phosphatfällung notwendig
Einfachheit		Das Verfahren ist komplex
Stabilität	Das Verfahren ist weitgehend unabhängig von Schwankungen des hydraulischen Zulaufs, Abwassertemperatur, CSB/P-Verhältnisses, CSB/N-Verhältnisses.	Eine effiziente Denitrifikation ist Voraussetzung für eine effiziente Phosphorrückgewinnung.
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt	Falls die Recyclingprodukte für einen Einsatz als Dünger zu hohe Konzentrationen an Mikroverunreinigungen aufweisen, kann der kleine Nebenstrom effizient behandelt werden (z. B. mit Ozon)	
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Bei einem erforderlichen Schlamalter von 13 – 20 Tagen können sich auch vermehrt Spezialisten für den Abbau schwer abbaubarer Schadstoffe etablieren.	Mikroverunreinigungen, welche nur anaerob metabolisiert werden können, werden nur im kleinen Nebenstrom abgebaut.

### 4.5.3 P-Fällung als Calciumphosphat

Bei der Ausfällung von Calciumphosphat unterscheidet man zwei verschiedene Prozesse. Bei der Ausfällung von amorphem Calciumphosphat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) entsteht ein Feststoff mit einem hohen Wassergehalt (z. B. (Brett et al., 1997; House, 1998)). Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurde die gezielte Ausfällung von kristallinem Calciumphosphat im Wirbelschicht-Verfahren entwickelt, welches grosstechnisch mit dem sogenannten Crystalactor<sup>®</sup> umgesetzt wurde (Giesen, 1999). Mit hydraulischen Aufenthaltszeiten im Reaktor von ungefähr 15 – 60 Minuten und optimierten Verfahren ist es möglich, 80 – 95% des Phosphors als sehr gut verwertbaren Rohstoff auszufällen.

Für die Calciumphosphatfällung im Crystalactor sind die Übersättigung mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die Erhöhung des pH-Wertes auf Werte zwischen 8 und 9.5, das Impfmateriale für das Kristallwachstum und die Unterdrückung von unerwünschten Nebenprodukten (v.a.  $\text{CaCO}_3$ ) entscheidende Prozessparameter.

Als Impfmateriale wird meist Quarzsand verwendet (Giesen, 1999; Seckler et al., 1996). Um gleichzeitig den pH anzuheben und die Kristallbildung zu fördern, wurde von Angel (1999) MgO als Impfmateriale verwendet. Um den Prozess zu optimieren und möglichst reines Calciumphosphat zu erhalten, wurden auch schon mehrere Mischformen von Impfmateriale wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  und MgO vorgeschlagen (Donnert and Salecker, 1999).

Das bei der Ausfällung von Calciumphosphat gleichzeitige ausfallende Calciumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) entspricht einer unerwünschten „Verdünnung“ des Recyclingproduktes. Dieses Problem spielt vor allem bei hartem Wasser eine grosse Rolle. Ob die Wasserhärte eine Anwendung der Calciumphosphatfällung in der Schweiz entscheidend limitiert und welche verfahrenstechnischen Massnahmen zur Lösung vorzusehen wären, muss abgeklärt werden. Das mit dem Crystalactor ausgefällte Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ist bezüglich Phosphorgehalt vergleichbar mit phosphathaltigem Erz (Tab 34).

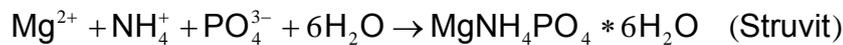
Tab 34: Vergleich der P-Gehalte von rezykliertem Calciumphosphat mit Phosphaterz

Kriterium	Phosphat-Erz		Ausgefälltes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
	(Driver et al., 1999)	(Brett et al., 1997)	(Angel, 1999)	(Donnert and Salecker, 1999)
P-Gehalt [%]	12.9 – 17.6	11.2 - 14	6.5 – 18.3	13 - 17

Schwermetallanalysen von rezykliertem  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aus kommunalen Abwasserreinigungsanlage zeigten um ein bis zwei Grössenordnungen kleinere Chrom- und Cadmiumgehalte als Phosphaterz. Verschiedene Autoren schlagen deshalb vor das rezyklierte  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  als Rohmateriale in der Phosphorindustrie einzusetzen. Jeanmaire (2001) zeigt aufgrund der grosstechnischen Anwendung des Calciumphosphatrecyclings auf einer ARA in Holland, dass sich die Gesamtkosten auf ungefähr 9 – 11 €/kgP<sub>rezykliert</sub> belaufen. Die Investitionskosten betragen ungefähr 55% und die Betriebskosten 45 % der Gesamtkosten. Vergleicht man diesen Preis mit den Kosten für Phosphaterz, welche ungefähr 0.35 €/kgP betragen (Jasinski, 2002) so wird deutlich, dass ein bedeutende Differenz besteht.

#### 4.5.4 P-Fällung als Struvit

Der zweite wichtige Prozess zur Rückgewinnung von Phosphor ist die Ausfällung von Struvit. Die Fällungsreaktion beschreibt folgende Gleichung:



Für die Struvitfällung ist eine Übersättigung mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen und ein pH-Wert zwischen 8 - 9 notwendig. Da die Ausfällung von Struvit im Gegensatz zur Calciumphosphatfällung wesentlich leichter erfolgt, wird als Impfmateriale idealerweise ein kleiner Teil des produzierten Struvites rezykliert (Doyle and Parsons, 2002). Die pH-Erhöhung wird oft mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  durchgeführt, da damit die nötige Übersättigung mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen erzielt wird. Das optimale molare Verhältnis für grosstechnische Anwendungen liegt bei  $\text{Mg}:\text{N}:\text{P} = 1.3/1/1$  (Jaffer et al., 2002; Jeanmaire, 2001). Für die Fällung von Struvit aus kommunalem Abwasser, welches in der Schweiz ungefähr eine  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration zwischen 5 – 30  $\text{g}/\text{m}^3$  aufweist, wäre eine Dosierung von Magnesium erforderlich.

Bei den meisten grosstechnischen Anwendungen wird ein Wirbelschicht-Verfahren eingesetzt (z.B. (Battistoni et al., 2000; Münch and Barr, 2001)). Mit hydraulischen Aufenthaltszeiten zwischen 100 und 180 Minuten ist es möglich, bis zu 90% des Phosphors auszufällen. Der Phosphorgehalt des ausgefällten Struvites beträgt bis zu 12.5 % des Gewichtes, was etwas kleiner ist als die Phosphorgehalte von Phosphaterz und Calciumphosphat (Tab 34). Struvit kann wegen des Magnesiums und des Ammoniums im Vergleich zu Calciumphosphat in den Standardprozessen der Phosphorindustrie nicht als Rohmaterial genutzt werden (Driver et al., 1999). Seine mögliche Verwendung als Recyclingprodukt liegt in der Nutzung als slow-release Dünger (Doyle and Parsons, 2002). Im Vergleich zu kommerziellem Monocalciumphosphatdünger zeigten mehrere Recyclingdünger aus Struvit keinen Unterschied in der Effizienz als Phosphordünger (Richards and Johnston, 2001).

Die Kosten der grosstechnischen Struvitfällung sind mit ungefähr 1 – 3 €/kgP<sub>rezykliert</sub> (Tab 35) wesentlich geringer als diejenigen der Calciumphosphatfällung. Dies ist vor allem auf kleinere Ressourcenverbräuche (Energie, Chemikalien, Impfmateriale) zurückzuführen. Es ist jedoch zu beachten, dass auch der Preisunterschied von Magnesiumsalzen auf verschiedenen internationalen Märkten zu einer beträchtlichen Variabilität der Prozesskosten führen kann.

Tab 35: Kostenvergleich der Struvitfällung

	(Booker et al., 1999)	(Gaterell et al., 2000)	(Battistoni et al., 2001)	(Münch and Barr, 2001)	(Jaffer et al., 2002)
Land	Australien	Japan	Italien	Japan	Grossbritannien
Prozesskosten [€/kgP <sub>rezykliert</sub> ]	1	3.2	2.7	1.8	1.6

## 4.6 P-Recycling aus dem Klärschlamm und der Verbrennungasche

Klärschlamm weist mit ungefähr 90 % das grösste theoretische Rückgewinnungspotential auf (Abb 25). Aus Abb 25 wird deutlich dass sich dieses Potential nur ergibt, wenn mit einer klassischen Phosphorfällung (z.B. mit Eisenchlorid) 55% des Zulaufes als Fällschlamm anfallen.

In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus dem Klärschlamm und der Klärschlammasche diskutiert. Auf weitere Verfahren wie z.B. die superkritische Wasseroxidation oder Pyrolyseverfahren wird nicht weiter eingegangen. Ansätze der dezentralen Abwasserreinigung zur Separierung von Phosphor – reichen Abwasserströmen an der Quelle werden in Kapitel 5.4.2 (Seite 189) besprochen. Neben dem Aufschluss des gebundenen Phosphors in Biomasse und Fällungsprodukten ist das Hauptproblem aller gezeigten Verfahren die Trennung des rezyklierten Phosphors von den Schwermetallen.

### 4.6.1 Verfahren für P-Recycling aus dem Klärschlamm

Da der Phosphor im Klärschlamm im Schlamm gebunden vorliegt, muss er zuerst in gelöste Form gebracht werden. Dies kann durch thermische Desintegration oder durch ein chemisches Aufschlussverfahren realisiert werden (ATV, 2003).

Mit einer thermischen Desintegration wird eine Rücklösung von 10 – 30% erreicht (Elbing and Dünneil, 1999). Eine Rücklösung von bis zu 75% des Phosphors ist durch das Versetzen mit Säure (pH  $\approx$  2) mit einem anschliessenden chemischen Druckaufschluss erreichbar (140 °C, 4 bar, 60 Minuten). Dieses Verfahren wird beim Krepro-Prozess genutzt (Abb 30). Bei diesem energieaufwändigen Prozess wird der im Hydrolysereaktor gelöste Phosphor als Eisenphosphat ausgefällt. Dieses darf in Schweden als slow-release Dünger in der Forstwirtschaft eingesetzt werden. Für die Wiedergewinnung von Phosphor als Rohstoff in der Industrie wird jedoch Calciumphosphat bevorzugt.

Aufgrund der Herstellerangaben liegt der Schwermetallgehalt im zurückgewonnen Eisenphosphat in ähnlichen Grössenordnungen wie bei Mineräldüngern. Die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens sind in Tab 36 zusammengefasst.

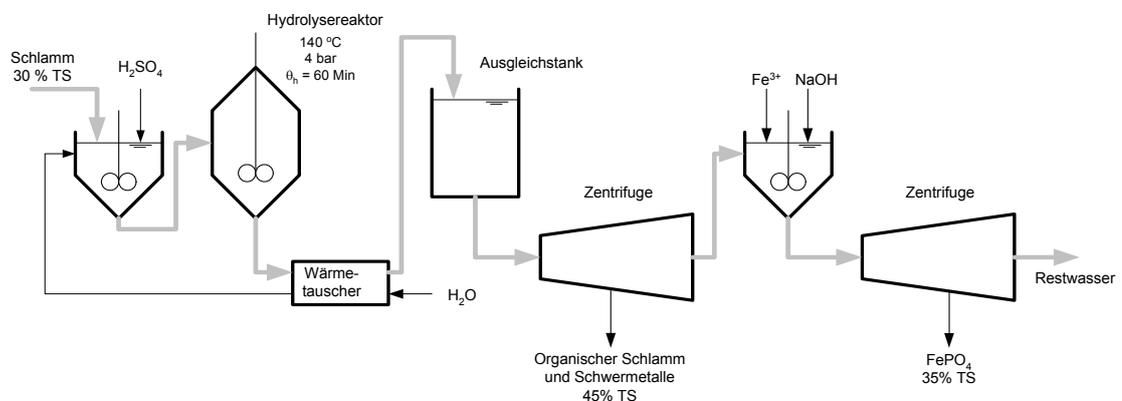


Abb 30: Krepro-Verfahren

Tab 36: Vor- und Nachteile des Krepro-Verfahrens

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung	Es kann bis zu 75% der Phosphorzulauf-fracht zurückgewonnen werden.	Das beim Originalverfahren ausge-fällte $FePO_4$ ist als Rohstoff für die Phosphor oder Düngerindustrie nicht geeignet.
Ressourceneinsatz		Der Energie- und Chemikalienver-brauch ist sehr gross. Zusätzlich kommt es zu einer Aufsalzung des Wassers.
Anpassung an bestehende Verfahren	Die biologische Stufe wird nicht tangiert.	
Einfachheit	Die Verfahrensführung ist relativ einfach ohne Rückläufe. Die einzelnen Stufen können getrennt optimiert werden.	Der Aufschluss im Batchbetrieb erfordert einen Ausgleichstank und ein angepasstes Mess- und Re-gelkonzept.
Stabilität	Das in Helsingborg (Schweden) pilotierte Verfahren lief 3 Jahre ohne Probleme. Für 2003 ist die erste grosstechnische Anlage in Malmö geplant.	
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt		Das Verfahren ist bezüglich der Elimination von Mikroverunrei-nigungen nicht optimal, da der Hydrolyseprozess nicht für die Elimination organischer Stoffe im Spurenbereich ausgelegt ist.
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Die Konzentration der Mikroverunreinigungen im ARA-Ablauf wird durch das Verfahren nicht entscheidend beeinflusst	

Das zweite in der Literatur häufig beschriebene Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Biomasse (Klärschlamm, Gülle etc.) ist das vom Seaborne Environmental Research Laboratory entwickelte Seaborne-Verfahren (Vesterager, 2002). Dieses Ver-fahren löst das Problem der Trennung von Phosphor und Schwermetallen durch die Zuführung von  $H_2S$ -haltigem Faulgas und Fällung der Schwermetalle als Metallsulfide (Abb 31). Die Vor- und Nachteile des Verfahrens fasst Tab 37 zusammen.

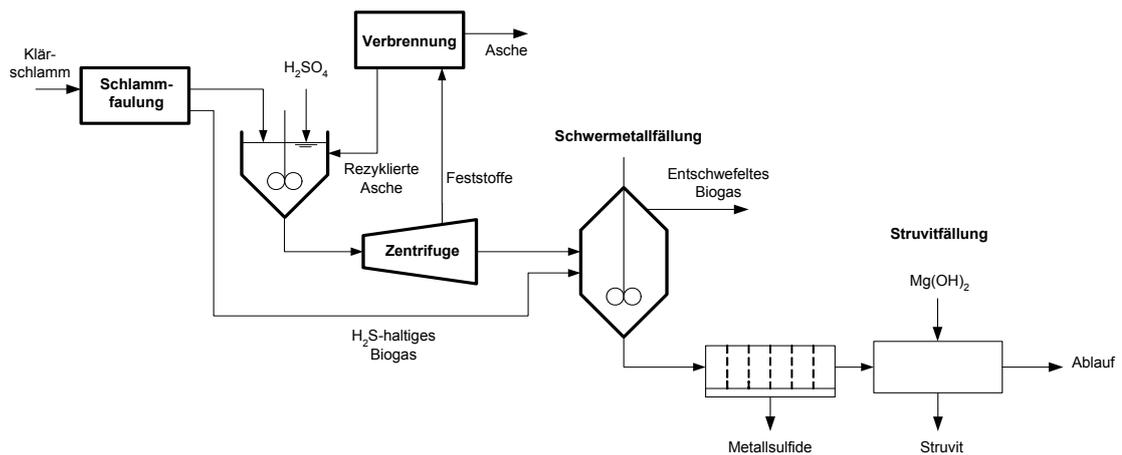


Abb 31: Seaborne-Verfahren zur P-Rückgewinnung

Tab 37: Vor- und Nachteile des Seaborne-Verfahrens

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung	Es kann bis zu 75% der Phosphorzulaufkraft zurückgewonnen werden. Die Schwermetalle werden effizient abgetrennt.	
Ressourceneinsatz	Durch die Nutzung des Biogases kann ein Teil der für die Feststoffabscheidungen notwendige Energie zurückgewonnen werden.	Es ist Schwefelsäure und Magnesiumhydroxid notwendig. Durch den Schwefelsäureeinsatz kommt es zu einer Aufsalzung des Abwassers.
Anpassung an bestehende Verfahren	Die biologische Stufe wird nicht tangiert. Eine bestehende Schlammfäulung wird optimal ins Verfahren integriert.	
Einfachheit		Das Verfahren ist relativ kompliziert
Stabilität	Das gesamte Seaborne-Verfahren wird seit 2000 in Owschlag (Deutschland) in einem Pilotbetrieb getestet. Dabei wurden keine Stabilitätsprobleme sichtbar. Anfangs 2003 soll in Plön (Deutschland) eine grosstechnische Anlage in Betrieb gesetzt werden.	Das Verfahren ist von einem konstanten H <sub>2</sub> S-Gehalt im Biogas abhängig. Dies bedingt eine konstant funktionierende Faulstufe oder die zusätzliche Dosierung von H <sub>2</sub> S.
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt	Aufgrund vorgeschalteten Fäulung und der Verbrennung partikulärer organischer Reststoffe wird die Elimination positiv beeinflusst.	Bei der pH-Absenkung gehen adsorbierte Mikroverunreinigungen eventuell in Lösung.
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Die Konzentration der Mikroverunreinigungen im ARA-Ablauf wird durch das Verfahren nicht entscheidend beeinflusst	

Ein weiteres vielversprechendes Verfahren ist die Superkritische Wasseroxidation (Super critical water oxidation SCWO). Das SCWO Verfahren ist eine Destruktionsmethode für Organika im Klärschlamm. Der Prozess hinterlässt eine wässrige Suspension inorganischer Asche frei von jeglichen organischen Stoffen. Aus der Suspension kann anschliessend mit einfachen Verfahren Komponenten wie Phosphat gewonnen werden. Dabei wird mit Ätzmittel oder Schwefelsäure Phosphat von inorganischen Schadstoffen wie Schwermetallen getrennt (Stendahl and Jäfverström, 2004).

Ebenfalls an dieser Stelle erwähnt werden sollte die Hochtemperaturpyrolyse. Bei der Pyrolyse wird der Klärschlamm nach der thermischen Trocknung entgast und in zwei Fraktionen, einerseits ein Brenngas (Pyrolyegas), andererseits ein anorganisches Material, getrennt. Quecksilber wird bei den verwendeten hohen Temperaturen praktisch vollständig in die Gasphase transferiert. Andere Schwermetalle werden in Form von Sulfiden in dem festen anorganischen Material immobilisiert (Bridle and Skrypski-Mantele, 2004). Sämtlicher Phosphor im Klärschlamm findet sich im anorganischen Granulat wieder. Die Wiederverwendung des Phosphors könnte über das Ausbringen des Granulates als Dünger geschehen. Es wurde allerdings gezeigt, dass höchstens 13% des Phosphors löslich ist und nur langsam freigesetzt würde (Bridle and Skrypski-Mantele, 2004).

#### 4.6.2 Verfahren für P-Recycling aus der Klärschlammasche

Bezüglich der Elimination von organischen Mikroverunreinigungen in Phosphorrecyclingprodukten verspricht eine Rückgewinnung des Phosphors aus der Klärschlamm-

asche ein grosses Potential. Neben dem notwendigen Aufschluss des gebundenen Phosphors ist auch hier die Abtrennung der Schwermetalle ein zentrales Problem. Neben dem in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Seaborne-Verfahren, welches eine Mitbehandlung von Verbrennungasche zulässt, ist vor allem das BioCon-Verfahren bekannt (Abb 32, (Cornel, 2002)).

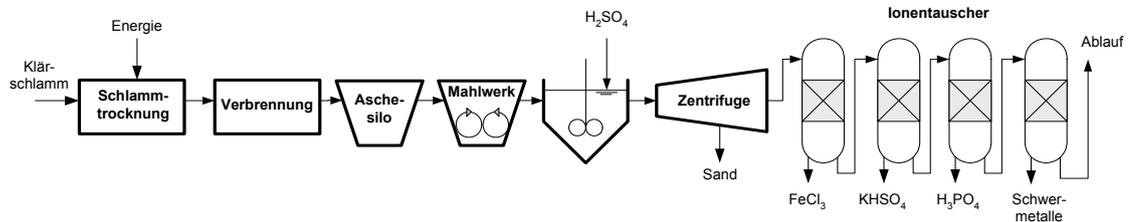


Abb 32: BioCon-Verfahren

Nach dem Säureaufschluss mit  $H_2SO_4$  wird der Sand in einer Zentrifuge abgetrennt. Mit einer Serie von Ionentauschern ist es möglich, neben Phosphorsäure auch Kalium und Eisenchlorid zurückzugewinnen. Die Schwermetalle fallen in einer eigenen Fraktion in konzentrierter Form an. Die Vor- und Nachteile sind in Tab 38 zusammengefasst.

Tab 38: Vor- und Nachteile des BioCon-Verfahrens

Kriterium	Vorteile	Nachteile
Effizienz der P-Rückgewinnung	Der Phosphor kann als Phosphorsäure rezykliert werden. Die Effizienz des Verfahrens ist vom Aufschluss und der Effizienz des Ionentauschers abhängig.	Das Verfahren eignet sich nur für Aschen aus Monoverbrennungen von Klärschlamm. Bei Mitverbrennungsanlagen ist der Phosphorgehalt in der Asche zu klein.
Ressourceneinsatz		Das Verfahren verbraucht viel Energie und Chemikalien. Es ist nur für grosse Abwasserreinigungsanlagen und zentrale Lösungen interessant. Die Regeneration der Ionentauscher führt zu einer Aufsalzung des Restwassers.
Anpassung an bestehende Verfahren		Der verbrannte Schlamm sollte möglichst wenig Eisen und Aluminium enthalten, da der Chemikalienverbrauch linear mit dem Fällmittelgehalt des Schlammes zunimmt (Schaum, 2002). Da jedoch eine effiziente Phosphorelimination aus dem Abwasser eine Grundvoraussetzung für das Verfahren ist, besteht hier ein Dilemma.
Einfachheit		Das Verfahren ist komplex
Stabilität	Die Stabilität des Verfahrens ist nicht bekannt	
Mikroverunreinigungen im Recyclingprodukt	Durch die Verbrennung enthalten die rezyklierten Produkte keine Mikroverunreinigungen mehr.	
Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA	Die Konzentration der Mikroverunreinigungen im ARA-Ablauf wird durch das Verfahren nicht beeinflusst	

## 4.7 N-Recycling aus dem Abwasser

Zur Rückgewinnung von Stickstoff aus hochkonzentrierten Abwasserströmen (z. B. Abwasser von Schweinemästereien, Faulwasser aus Schlammfäulungen) können folgende Prozesse genutzt werden (Maurer et al., 2002):

- Strippen von  $\text{NH}_3$
- Fällung von Struvit
- Adsorption mit Zeolithen, Ton
- Aufkonzentration mit Membranfiltrationen

Aufgrund des pH- und temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$ , muss der pH bei 25°C auf etwa 10 – 12 erhöht werden, um möglichst viel  $\text{NH}_3$  zu erhalten.

Die Kosten für die Stickstoffrückgewinnung durch Strippen aus Faulwasser einer kommunalen Kläranlage betragen ungefähr 11 €/kgN<sub>rezykliert</sub> (Siegrist, 1996). Dies ist ungefähr doppelt so viel wie die Kosten für die Elimination in einer denitrifizierenden Abwasserreinigungsanlage (3.4 – 7.3 €/kgN<sub>eliminiert</sub>) und ca. das 140-fache des Preises für Stickstoffdünger (ca. 0.08 €/kgN, FAL, 2001).

In Bezug auf den Energiebedarf braucht das Strippen von Ammoniak aus konzentrierten  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen ungefähr doppelt so viel Energie wie die N-Mineraldüngerproduktion (Maurer et al., 2002).

Auch die anderen oben erwähnten Rückgewinnungsverfahren für Stickstoff sind bezüglich Wirtschaftlichkeit nicht konkurrenzfähig mit der auf dem Haber-Bosch-Verfahren basierenden Düngerherstellung.

In Bezug auf den Energieverbrauch zeigten Maurer et al. (2002), dass die Rezyklierung von Stickstoff aus dem Urin etwa 40% mehr Energie benötigt als die Stickstoffelimination in Kläranlagen mit einer Denitrifikation im Belebtschlammverfahren und anschließende Rückgewinnung von  $\text{NH}_3$  mit dem Haber-Bosch-Verfahren.

## 4.8 Schlussfolgerung

### Phosphorbilanz

- Die Verfügbarkeit der weltweit abbaubaren Phosphorreserven ist limitiert und beträgt je nach Verbrauchsszenario zwischen 100 und 200 Jahren. Werden zusätzlich Reserven auf dem Meeresgrund berücksichtigt, so reichen die Vorräte bei konstantem Verbrauch auf heutigem Niveau ungefähr 500 Jahre. Allerdings sind für den Abbau dieser Reserven etwa drei Mal teurere Abbautechnologien erforderlich im Vergleich zum heutigen Bergbauverfahren.
- Der Cadmiumeintrag aus Phosphordüngern in den Boden ist im Vergleich zu anderen Cadmiumstoffflüssen klein (z.B. Batterien, Farben). Durch den Einsatz heute erhältlicher Phosphordünger mit sehr kleinen Cadmiumgehalten sollte der Eintrag minimiert werden.
- Ein Vergleich der Cadmiumgehalte verschiedener möglicher Phosphorquellen zeigt, dass im Kompost und Klärschlamm ungefähr zwei bis drei Mal mehr Cadmium pro kg ausgebrachtem Phosphor enthalten sind als im Mineraldünger. Knochen- und Fleischmehl weisen sehr kleine Cadmiumgehalte auf.
- Die Phosphorbilanz für die Periode zwischen 1996 und 1999 zeigt einen Überschuss von 12'000 tP/a in der Landwirtschaft, welcher im Boden angereichert wird. Dies entspricht ungefähr 60% des gesamten jährlichen Phosphorinputs in die Landwirtschaft.
- Aufgrund von Massnahmen zur Reduktion der Nährstoffüberschüsse in der Landwirtschaft konnte im Jahr 2000 der Phosphorinput in die Landwirtschaft im Vergleich zu 1996 um 25% reduziert werden.
- Der Phosphorfluss im in der Landwirtschaft verwerteten Klärschlamm entsprach in der betrachteten Bilanzperiode nur 12% des Gesamtinputs. Die Phosphorfracht im Abwasser entspricht ungefähr 90% des in schweizerischen landwirtschaftlichen Produkten enthaltenen Phosphors.
- 35 – 50 % des Phosphors im ungereinigten Abwasser stammen aus dem Urin.

### Stickstoffbilanz

- Da das Stickstofflager in der Atmosphäre unbegrenzt verfügbar ist, wäre Stickstoff im Gegensatz zum Phosphor keine limitierte Ressource. Da aber die Verfahren der Stickstofffixierung energie- und ressourcentechnisch sehr aufwendig sind, muss auch bei Stickstoff von einer knappen Ressource gesprochen werden.
- Die Stickstoffbilanz über die Landwirtschaft weist Überschüsse auf, welche zum grössten Teil als Nitrat ins Grundwasser ausgewaschen werden.
- Im Gegensatz zur Phosphorbilanz sind bei der Stickstoffbilanz die Wechselwirkungen zwischen Bodenkompartimenten und der Atmosphäre von entscheidender Bedeutung.

- Der als Dünger eingesetzte Klärschlamm enthält nur 5% des gesamten N-Düngereinsatzes in der Landwirtschaft (1994-1996). Da dieser Fluss klein ist und die Landwirtschaft Überschüsse an Stickstoff aufweist, wirkt sich das Klärschlammverbot auf die Stickstoffversorgung der Schweizer Landwirtschaft nicht problematisch aus.
- Aufgrund der relativ geringen N-Elimination in Schweizer Abwasserreinigungsanlagen ist deren Beitrag zum Stickstoffeintrag in die Oberflächengewässer relativ gross.

### **Tiermehl**

- Die gesamte Phosphorfracht im Fleisch- und Knochenmehl aus der Schweizer Landwirtschaft beträgt ungefähr 3'000 tP/a. Dies entspricht 64% des im Jahr 2000 eingesetzten Phosphors im Mineraldünger.
- Durch das Fütterungsverbot für Tiermehl fehlt der Schweizer Tierhaltung 12 % ihres P-Inputs. Dieser Bedarf an Futtermitteln muss bei gleicher Produktion von tierischen Nahrungsmitteln entweder durch Importe oder durch eine um 16% erhöhte Produktion an pflanzlichen Futtermitteln kompensiert werden.
- Nur das Fleischmehl und die Extraktionsfette können in der Zementindustrie entsorgt werden. Für die jährlich anfallenden 20'000 t Knochenmehl mit einem relativ hohen Phosphorgehalt ist die Entsorgung in den Zementwerken nicht optimal. Aus diesem Grund wird ein grosser Anteil des anfallenden Knochenmehls nach Deutschland in eine Sonderabfallverbrennungsanlage und in ein Kohle-Heizkraftwerk exportiert.
- Bei der Evaluierung von möglichen Phosphor - Recyclingverfahren kommt der Möglichkeit zur Inaktivierung von Prionen besondere Bedeutung zu.

### **Phosphor-Recycling aus dem Abwasser**

- Das maximale Potential zur Rückgewinnung beträgt in Hauptstromverfahren ungefähr 55 % und in Nebenstromverfahren mit erhöhter biologischer Phosphorelimination höchstens 45%. Dies entspricht bei einer Behandlung des gesamten schweizerischen kommunalen Rohabwassers 2'700 – 3'500 tP/Jahr. Damit könnten 58 – 75 % des im Jahr 2000 in der Schweizer Landwirtschaft eingesetzten Phosphatdüngers ersetzt werden.
- Mit der erhöhten biologischen Phosphorelimination kann Phosphor mit stabilen Nebenstromverfahren aufkonzentriert werden. Das reale Potential und die Anwendbarkeit verschiedener Nebenstromverfahren sollte unter Berücksichtigung des heutigen Ausbaus der Schweizer Abwasserreinigung abgeklärt werden.
- Strebt man eine Optimierung der Elimination von Mikroverunreinigungen im ARA-Auslauf an, so sind einzelne Verfahren mit erhöhter biologischer Phosphorelimination aufgrund der hohen Schlammalter und Aufenthaltszeiten ebenfalls vorteilhaft.

- Verfahren zur Behandlung des Abwasserhauptstromes sind meist nicht wirtschaftlich.
- Die Rückgewinnung von Calciumphosphat ist vor allem für eine Verwertung in der Phosphorindustrie interessant, da das Recyclingprodukt im Vergleich zu Phosphaterz gleich hohe Phosphatgehalte aber wesentlich kleinere Gehalte an Cadmium und Chrom aufweist.
- Die Recyclingprodukte aus den bisher grosstechnisch angewandten Verfahren sind heute noch nicht in der Lage Phosphaterz als Rohstoff wirtschaftlich zu konkurrenzieren.
- Die Ausfällung von Struvit ist ungefähr 3 – 10 Mal günstiger als Calciumphosphat, da der notwendige Ressourceneinsatz bedeutend kleiner ist. Struvit kann nicht als Rohstoff in der Phosphorindustrie verwendet werden. Eine Verwertung als Dünger oder als Rohstoff in der Düngerindustrie müsste genauer untersucht werden.

### **Phosphor-Recycling aus Klärschlamm und Asche**

- Das maximale Potential zur P-Rückgewinnung beträgt in der Schweiz 4'600 tP/Jahr. Dies entspricht 95 % des im Jahr 2000 in der Schweizer Landwirtschaft eingesetzten Phosphordüngers bzw. rund 40% des eingesetzten Überschusses.
- Die Verfahren weisen aufgrund des notwendigen chemischen Aufschlussverfahrens einen wesentlich grösseren Ressourcenverbrauch auf als die Verfahren zur Rückgewinnung aus dem Abwasser.
- Ein zentrales Problem bei der Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm und der Asche ist die Abtrennung der Schwermetalle. Das interessanteste Verfahren bezüglich Ressourcenverbrauch und Mitbehandlung von Asche ist das Seaborne-Verfahren, bei welchem die Schwermetalle als Sulfide ausgefällt werden. Dieses Verfahren sollte bezüglich Anwendungsmöglichkeiten, Energieflüssen und Potential in der Schweiz näher untersucht werden.
- Aufgrund der relativ neuen Verfahren und wenigen grosstechnischen Anwendungen sind noch keine effektiven Kosten der Verfahren verfügbar. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren sollte aufgrund von Literaturdaten und unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen abgeklärt werden (Anlagengrösse, Entsorgungskosten, Abnehmer der Recyclingprodukte, Kosten der Phosphaterzaufbereitung)
- Das Schicksal von Mikroverunreinigungen bei unterschiedlichen Recyclingszenarien sollte mit Analysen und Modellrechnungen genauer untersucht werden.

### **Stickstoff-Recycling aus dem Abwasser**

- Bei der Betrachtung von Energie- und Kostenaufwand ist eine Rückgewinnung von Stickstoff zur Verwertung als Dünger auch bei hochkonzentrierten Abwasserströmen nicht rentabel.

- Bei hochkonzentrierten Abwasserströmen kann eine N-Recyclierung unter speziellen Bedingungen ökologisch und ökonomisch interessant sein (z. B. Verwendung von  $\text{NH}_3$  als Denoxierungsmittel in Verbrennungsöfen).
- Bei einer Rückgewinnung von Phosphor aus dem Abwasser mit Hilfe einer Struvitfällung wird auch ein Teil des Stickstoffes zurückgewonnen. Dieser Nebeneffekt ist im Sinne einer Verringerung der Stickstoffbelastung von Gewässern sinnvoll.



## 5 Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung

### 5.1 Einleitung

Um die Leistung verschiedener Siedlungsentwässerungskonzepte und Abwasserbehandlungsverfahren beurteilen zu können, muss zuerst geklärt werden, welche Stoffe betrachtet werden. Da die Zahl potentiell relevanter Mikroverunreinigungen enorm gross ist (vgl. Kapitel 3), musste in diesem Kapitel die Auswahl der Stoffgruppen eingeschränkt werden:

- Einzelne natürliche und synthetische Steroidhormone
- Einzelne Pharmawirkstoffe

Die natürlichen und synthetischen Steroidhormone wurden ausgewählt, da sie aufgrund der Studien mehrerer Autoren den Hauptanteil der östrogenen Wirkung von Kläranlagenabläufen verursachen (Houtman et al., 2004; Johnson and Sumpter, 2001). Pharmawirkstoffe wurden in den letzten Jahren in mehreren Studien in Oberflächengewässern nachgewiesen (vgl. Kapitel 3.2.2.2 und Tab 15). Auch im Grundwasser wurden bereits mehrere Pharmawirkstoffe nachgewiesen (z. B. (Heberer et al., 2004)). Die toxikologische Bedeutung verschiedener Pharmaka wurde in Risikoanalysen untersucht (Ferrari et al., 2004; Jones et al., 2002; Stuer-Lauridsen et al., 2000), das Gefährdungspotential wird jedoch von verschiedenen Fachleuten unterschiedlich beurteilt und ist noch nicht geklärt (Länge and Dietrich, 2002). Die in den folgenden Kapiteln beschriebene Methodik zur Beurteilung der Leistung der Siedlungsentwässerung und von Abwasserreinigungsanlagen kann auch auf andere Stoffe übertragen werden. Für endokrin wirksame Stoffe und Biozide sind z. B. in den letzten Jahren relativ viele Daten zur Beurteilung des Umweltverhaltens publiziert worden.

Mit Stoffflussanalysen kann die Frage geklärt werden, ob mit einem bestimmten Abwasserentsorgungssystem überhaupt eine für das Gewässer relevante Stofffracht behandelt werden kann. Bevor jedoch diese integrierte Betrachtung über das Gesamtsystem durchgeführt werden kann, muss die Leistung der Teilsysteme beschrieben werden können. Folgende Teilsysteme des Gesamtsystems „Abwasserentsorgung“ sind wichtig:

- Stoffquelle und Eintrag ins Abwasser (Kapitel 3)
- Zentrale Abwasserbehandlungsanlagen (Kapitel 0)
- Kanalnetz mit Verlusten wie z.B. undichte Kanäle und Regenüberläufe (Kapitel 5.3)
- Dezentrale Behandlungsmethoden (Kapitel 5.4)

Auch in Bezug auf die Emissionspfade von organischen Mikroverunreinigungen wurde mit den oben dargestellten Teilsystemen eine Einschränkung gemacht. Andere relevante Quellen von organischen Mikroverunreinigungen sind beispielsweise:

- Industrie mit/ohne Abwasserbehandlungsanlagen
- Deponien

- Landwirtschaft
- Abwässer von Verkehrsflächen (Strassen, Bahn, Flughäfen)
- Atmosphärische Einträge in den Wasserkreislauf

Die Analyse der oben erwähnten Emissionspfade war nicht Teil dieser Studie. Bei der Beurteilung bestimmter organischer Mikroverunreinigungen mit Stoffflussanalysen müssten diese Quellen ebenfalls beurteilt und gegebenenfalls miteinbezogen werden. Die nachfolgenden Ausführungen zur Abwasserreinigung und zu ergänzenden Verfahren gelten jedoch teilweise auch für industrielle Abwasserreinigungsanlagen. Allerdings können bei diesen Verfahren spezifische Randbedingungen wie z.B. Salzgehalt, pH-Wert, Konzentrationsniveau und spezielle Abwasserinhaltsstoffe einen entscheidenden Einfluss auf die erzielte Eliminationsleistung von organischen Schadstoffen haben.

In den folgenden Kapiteln sollen folgende Frage behandelt werden:

#### **a) Zentrale Abwasserreinigungsanlagen**

- Welche Eliminationsleistungen zeigen grössere kommunale Kläranlagen in Bezug auf verschiedene Pharmawirkstoffe und Hormone?
- Welche Prognosemodelle existieren zur Beurteilung der Eliminationsleistungen von Pharmawirkstoffen und Hormonen?
- Welche verfahrenstechnischen Schlussfolgerungen lassen sich aus bisherigen Studien ableiten?
- Mit welchen Verfahren könnte die Reinigungsleistung der ARAs optimiert werden?

#### **b) Verluste aus dem Kanalnetz**

- Sind die Abwasserverluste aus dem Kanalnetz aufgrund bisheriger Messungen signifikant?
- Welche Bedeutung haben Abwasserverluste aus Mischwasserentlastungen bei Niederschlagsereignissen?

#### **c) Neue Abwassersysteme**

- Wieso braucht es neue Ansätze?
- Welche verschiedenen Verfahren existieren bereits?
- Welche Erfahrungen liegen mit den neuen Systemen vor?
- Welche Vor- und Nachteile bestehen im Vergleich zur existierenden Infrastruktur?

## **5.2 Eliminationsleistung kommunaler ARAs**

In den letzten Jahren wurden sehr viele Studien zu den Eliminationsleistungen von Kläranlagen in Bezug auf potentiell endokrin wirksame Stoffe, Pharmawirkstoffe und Stoffe aus dem Personal Care - Bereich publiziert. Das Problem bei der Interpretation der erzielten Reinigungsleistung ist deren Abhängigkeit von den verfahrenstechnischen

Randbedingungen der Abwasserreinigungsanlage (z.B. Zulaufkonzentration, Schlammalter, Reaktorkonfiguration, Redoxverhältnisse). Die Betrachtung dieser Randbedingungen ist zentral, wenn Prognosen über das Verhalten der Anlage bei unterschiedlichen Betriebszuständen durchgeführt werden sollen.

Um einen ersten Überblick über die Bandbreite der Eliminationsleistungen und resultierenden Ablaufkonzentrationen für einzelne Pharmaka und endokrin wirksame Substanzen in Abwasserreinigungsanlagen zu erhalten, wurden in Tab 39 die Gesamteliminierungen ohne detaillierte Angabe der Randbedingungen aus einzelnen Studien zusammengefasst. Für Stoffflussanalysen eignet sich diese stark vereinfachte Betrachtung der Gesamtelimination jedoch nicht, da die verfahrenstechnischen Randbedingungen einer Anlage einen grossen Einfluss auf die Elimination einzelner Stoffe haben kann. Für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol resultieren beispielsweise sehr grosse Bandbreiten der Eliminationsraten (Clara et al., 2005). In Kapitel 5.2.1 wird die detaillierte Betrachtung der Eliminationsleistungen in Funktion der verfahrenstechnischen Randbedingungen diskutiert.

- ⇒ *Aus Tab 39 ist ersichtlich, dass Abwasserreinigungsanlagen einen relevanten Beitrag zur Elimination von Pharmaka und endokrin wirksamen Substanzen leisten können.*
- ⇒ *Da die Verfahrenstechnik die Eliminationsleistung stark beeinflussen kann, und heute für verschiedene Pharmaka Modelle zum Verhalten in Kläranlagen existieren (Kapitel 5.2.1), sollten bei Stoffflussanalysen diese Modelle angewandt werden.*

Tab 39: Elimination von Pharmaka und endokrin wirksamer Substanzen in ARAs

Name	CAS-Nr.	Stoffgruppe	Elimination [%]	Literatur
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	57-63-6	Künstliches Hormon, Verhütungsmittel	$\approx$ 90 53 - 96 63 - 93 69 - 94	(Andersen et al., 2003) (Baronti et al., 2000) (Drewes et al., 2005) (Joss et al., 2004)
17 $\beta$ -Estradiol	50-28-2	Natürliches Hormon	60 - 98 61 - 96 88 - 98 88.7	(Baronti et al., 2000) (Drewes et al., 2005) (Joss et al., 2004) (Matsui et al., 2000)
Estron	53-16-7	Natürliches Hormon	5 - 96 16 - 99 49 - 99	(Baronti et al., 2000) (Drewes et al., 2005) (Joss et al., 2004)
Estriol	50-27-1	Natürliches Hormon	78 - 99.5 97 - 99.7	(Baronti et al., 2000) (Drewes et al., 2005)
Testosteron	58-22-0	Natürliches Hormon	81 - 99	(Drewes et al., 2005)
Nonylphenol, NP1EO, NP2EO		Tensid	82 - 96	(Wettstein, 2004)
4-tert-Octylphenol	140-66-9	Tensid	59 - 97.7 91.7	(Drewes et al., 2005) (Matsui et al., 2000)
Bisphenol A	80-05-7	Weichmacher	91 - 98.3 96.5	(Drewes et al., 2005) (Matsui et al., 2000)
Di(2-ethylhexyl)phthalat	117-81-7	Weichmacher	98.7	(Matsui et al., 2000)
Diclofenac	15307-79-6	Entzündungshemmer Antirheumatikum	<10 - 80 15 - 40	(Paxéus, 2004) (Ternes et al., 2004)
Naproxen	22204-53-1	Entzündungshemmer, Schmerzmittel	40 - 55 66 42 - 93	(Carballa et al., 2004) (Ternes, 1998) (Paxéus, 2004)
Ibuprofen	15687-27-1	Entzündungshemmer	60 - 70 52 - 99 90	(Carballa et al., 2004) (Paxéus, 2004) (Ternes, 1998)
Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotikum	0 - 60	(Ternes et al., 2004)
Sulfamethoxazol	723-46-6	Antibiotikum	0 - 90	(Ternes et al., 2004)
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker	83 >95	(Ternes, 1998) (Ternes et al., 2004)
Clofibrinsäure	882-09-7	Lipidsenker	51	(Ternes, 1998)
Gemfibrozil	25812-30-0	Lipidsenker	< 10 - 71 69	(Paxéus, 2004) (Ternes, 1998)
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	< 10 nicht eliminiert	(Paxéus, 2004) (Ternes et al., 2004)
Propranolol	525-66-6	Betablocker	96	(Ternes, 1998)
Metoprolol	37350-58-6	Betablocker	< 10 83	(Paxéus, 2004) (Ternes, 1998)

### 5.2.1 Prognosemodelle

Der klassische Ansatz zur Beurteilung des Verhaltens einer bestimmten chemischen Substanz in verschiedenen Umweltkompartimenten wird durch das von der EU vorgeschlagene Risikoanalyseverfahren beschrieben (European Commission, 2003g). Dieses Verfahren umfasst neben der Beurteilung der Kläranlagenleistung die Expositionsabschätzung in verschiedenen anderen Umweltkompartimenten (z.B. Boden, Luft, Oberflächengewässer). Das für die Kläranlage vorgeschlagene Multikompartimentenmodell

„Simple Treat“ basiert auf der Beschreibung des biologischen Abbaus, der Sorption an den Schlamm und des Gasaustauschs in einer Modellkläranlage, welche aus einer Vorklärung, einem Belebungsbecken und einem Nachklärung besteht (Struijs et al., 1991). Für medizinische Produkte aus der Humanmedizin existiert ein Entwurf eines Risikoanalyseverfahrens (EMA, 2005), welches sich teilweise auf das allgemeine EU Risikoanalyseverfahren (European Commission, 2003g) abstützt.

Zur Prognose der Elimination von Pharmazeutika aus der Humanmedizin, Hormonen und Duftstoffen in Kläranlagen wurde im Rahmen des EU-Projektes POSEIDON von Joss et al. (2004) ein auf Massenbilanzen basierender Ansatz vorgeschlagen. Dieser Ansatz berücksichtigt neben der Sorption an den Belebtschlamm auch den biologischen Abbau. Das ebenfalls im Modell integrierte Ausstrippen in die Gasphase ist für die untersuchten Pharmawirkstoffe aufgrund der sehr kleinen Henrykoeffizienten kein signifikanter Prozess.

#### 5.2.1.1 Sorption an den Belebtschlamm

Im Gleichgewicht ergibt sich die an den Schlamm sorbierte Stoffkonzentration als Funktion der gelösten Konzentration im Wasser (Ternes et al., 2004):

$$C_{i,sorbiert} = K_{d,i} * SS * C_{i,gelöst} \quad (Gl.1)$$

$C_{i,sorbiert}$	=	Sorbierte Konzentration des Stoffes i	$[\mu\text{g L}^{-1}]$
$K_{d,i}$	=	Sorptionskoeffizient	$[\text{L kgSS}^{-1}]$
SS	=	Feststoffkonzentration im Rohabwasser (engl. suspended solids) oder Sekundärschlammproduktion pro Liter behandeltem Abwasser	$[\text{kgSS L}^{-1}]$
$C_{i,gelöst}$	=	Gelöste Konzentration des Stoffes i im Wasser	$[\mu\text{g L}^{-1}]$

Zur Beschreibung der Sorption in der mechanischen Reinigungsstufe wird angenommen, dass die für die Sorption zur Verfügung stehende Schlammmenge den Feststoffen im Zulauf zur Vorklärung entspricht. In der biologischen zweiten Reinigungsstufe steht nur die neu gebildete Sekundärschlammproduktion als Sorptionsmaterial zur Verfügung. In Tab 40 sind die gemessenen Sorptionskoeffizienten  $K_d$  für verschiedene Pharmaka und Duftstoffe angegeben. Für die Angabe der Unsicherheit der gemessenen Werte wird auf die Literaturquellen verwiesen.

Tab 40: Gemessene Sorptionskoeffizienten

Name	CAS-Nr.	Stoffgruppe	K <sub>d,Primärschlamm</sub> [L kgSS <sup>-1</sup> ]	K <sub>d,Sekundärschlamm</sub> [L kgSS <sup>-1</sup> ]
Diclofenac <sup>1</sup>	15307-79-6	Entzündungshemmer	460	16
Ibuprofen <sup>1</sup>	15687-27-1	Entzündungshemmer	< 20	7.1
Norfloxacin <sup>3</sup>		Antibiotikum	2'500	37'000
Ciprofloxacin <sup>3</sup>		Antibiotikum	2'600	26'000
Roxithromycin <sup>4</sup>	80214-83-1	Antibiotikum	170	620
Sulfamethoxazol <sup>4</sup>	723-46-6	Antibiotikum	400	260
Clofibrinsäure <sup>1</sup>	882-09-7	Lipidsenker	< 30	4.8
Carbamazepin <sup>1</sup>	298-46-4	Antiepileptikum	< 20	1.2
Diazepam <sup>1</sup>		Antidepressivum	44	21
17α-Ethinylestradiol <sup>1</sup>	57-63-6	Künstliches Hormon	280	350
Iopromid <sup>1</sup>	73334-07-3	Röntgenkontrastmittel	< 5	11 ±1
Tonalid <sup>2</sup>	1506-02-1	Duftstoff	5'300	10'800
Galaxolid <sup>2</sup>	1222-05-5	Duftstoff	4'920	5'200

Quellen: <sup>1</sup>(Ternes et al., 2004), <sup>2</sup>(Joss et al., 2004), <sup>3</sup>(Golet et al., 2003), <sup>4</sup>(Göbel et al., 2005 submitted-b)

- ⇒ Aus Tab 40 wird ersichtlich, dass vor allem die Antibiotika Ciprofloxacin und Norfloxacin und die Duftstoffe Tonalid und Galaxolid sehr gut an den Primär- und Sekundärschlamm sorbieren. Für alle anderen in Tab 40 dargestellten Stoffe spielt die Sorption eine untergeordnete Rolle.
- ⇒ Aufgrund der immensen Mengen an Pharmawirkstoffen und der möglichen Metaboliten stellt sich die Frage, mit welchen auf der chemischen Struktur basierenden Modellen der K<sub>d</sub>-Wert zuverlässig prognostiziert werden kann.
- ⇒ Adsorptionsprozesse basieren auf elektrostatischen Interaktionen zwischen positiv geladenen Verbindungen und negativ geladenen Oberflächen der Mikroorganismen. Deshalb sind Adsorptionsprozesse bei Stoffen mit funktionalen Gruppen, welche protoniert oder deprotoniert werden können (polare und ionische Verbindungen), vom pH-Wert abhängig und werden häufig unterschätzt. Dies ist bei mehreren Antibiotika und Veterinärpharmaka der Fall (Qiang and Adams, 2004) (vgl. Kapitel 3.2.3, Seite 65).

### 5.2.1.2 Biologischer Abbau

Der gemessene biologische Abbau in Batchversuchen kann mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden (z.B. (Joss et al., 2004; Ternes et al., 1999)) (Gl. 2):

$$\frac{dC_{i, \text{gelöst}}}{dt} = k_{i, \text{biol}} * SS * C_{i, \text{gelöst}} \quad (\text{Gl. 2})$$

- C<sub>i, gelöst</sub> = Gelöste Konzentration des Stoffes i im Wasser [µg L<sup>-1</sup>]
- k<sub>i, biol.</sub> = Kinet. Konst. für den biol. Abbau pseudo 1.Ordnung [L gSS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>]
- SS = Spezifische Schlammproduktion pro m<sup>3</sup> Abwasser [gSS L<sup>-1</sup>]

In Tab 41 sind die Bandbreiten einzelner gemessener kinetischer Konstanten zur Beschreibung des Abbaus pseudo erster Ordnung dargestellt (Daten aus (Ternes et al., 2004)). Weitere gemessene Daten zu verschiedenen Pharmaka sind verfügbar oder werden demnächst publiziert (Clara et al., 2005; Joss et al., 2005; Ternes et al., 2004). Wie in Kapitel 3.2.4 (Seite 77) diskutiert wurde, verhält sich der biologische Abbau in tiefen Konzentrationen nicht mehr linear. Stoffe können cometabolisch abgebaut werden oder verbleiben in Restkonzentrationen im Auslauf der Kläranlage.

Tab 41: Abbauraten pseudo erster Ordnung für verschiedene Pharmaka

Name	CAS-Nr.	Stoffgruppe	$k_{i,biol}$ [L gSS <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ] aerob	Minimales Schlammalter
Diclofenac	15307-79-6	Entzündungshemmer	0.25	> 2d
Ibuprofen	15687-27-1	Entzündungshemmer	23	≥ 5d
Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotikum	< 0.7	≥ 5d
Sulfamethoxazol	723-46-6	Antibiotikum	0.1 - 10	
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker	4 - 10	≥ 5d
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	< 0.1	
Diazepam	439-14-5	Antidepressivum	< 0.1	
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	57-63-6	Künstliches Hormon	5 - 10	≥ 10d

- ⇒ Die Östrogene Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol werden in Kläranlagen unter aeroben Bedingungen sehr gut abgebaut, wenn das Schlammalter mehr als 10 Tage beträgt.
- ⇒ Einzelne Pharmaka wie z.B. Diclofenac und Carbamazepin werden in Kläranlagen unter aeroben Bedingungen sehr schlecht oder gar nicht biologisch abgebaut.
- ⇒ Die Antibiotika Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin und Roxithromycin werden in heute üblichen nährstoffeliminierenden Kläranlagen unter aeroben Bedingungen sehr schlecht abgebaut. Erst bei sehr hohen Schlammaltern von mehr als 50 Tagen konnte unter Laborbedingungen ein signifikanter Abbau festgestellt werden.
- ⇒ Die Röntgenkontrastmittel wie z.B. Iopromid und Iomeprol werden in Kläranlagen schlecht abgebaut.
- ⇒ Für organische Stoffe im Spurenbereich sind die Abbaumechanismen unklar und daher Eliminationsleistungen beschränkt prognostizierbar.

### 5.2.1.3 Ausstrippen in die Abluft

Die Elimination eines Stoffes  $i$  durch Ausstrippen in die Abluft kann nach Ternes et al. (2004) mit folgender Formel beschrieben werden (Gl.3):

$$\eta_{\text{ausstrippen}} = \frac{H * Q_{\text{Luft}}}{1 + H * Q_{\text{Luft}}} \quad (\text{Gl. 3})$$

$\eta_{\text{ausstrippen}}$  = Eliminationsleistung durch Ausstrippen in die Abluft [-]

H = Henrykoeffizient des Stoffes i [-]

$Q_{\text{Luft}}$  = Eingeblasene Luftmenge pro  $\text{m}^3$  Abwasser [ $\text{m}^3_{\text{Luft}} \text{m}^{-3}_{\text{Abwasser}}$ ]

In einer konventionellen Belebtschlammmanlage wird ca.  $6 - 10 \text{ m}^3_{\text{Luft}} \text{m}^{-3}_{\text{Abwasser}}$  eingetragen. Für Membranbioreaktoren liegt der Wert bedeutend höher bei ca.  $25 \text{ m}^3_{\text{Luft}} \text{m}^{-3}_{\text{Abwasser}}$  (Ternes et al., 2004). In Tab 42 wurde für verschiedene Pharmaka die Eliminationsleistung durch Ausstrippen in einem Membranbioreaktor mit  $25 \text{ m}^3_{\text{Luft}} \text{m}^{-3}_{\text{Abwasser}}$  berechnet.

Tab 42: Eliminationsleistung durch Ausstrippen in einem Membranreaktor für verschiedene Pharmaka

Name	CAS-Nr.	Stoffgruppe	H [-]	$\eta_{\text{ausstrippen}}$ [-]
Diclofenac	15307-79-6	Entzündungshemmer	$1.9 * 10^{-10}$	$4.9 * 10^{-9}$
Ibuprofen	15687-27-1	Entzündungshemmer	$6.2 * 10^{-6}$	$1.6 * 10^{-4}$
Sulfamethoxazol	723-46-6	Antibiotikum	$3.9 * 10^{-11}$	$9.8 * 10^{-10}$
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker	$8.7 * 10^{-14}$	$2.2 * 10^{-12}$
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	$4.4 * 10^{-9}$	$3.7 * 10^{-7}$
Diazepam	439-14-5	Antidepressivum	$1.5 * 10^{-7}$	$3.7 * 10^{-6}$
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	57-63-6	Künstliches Hormon	$3.2 * 10^{-10}$	$8.1 * 10^{-9}$
Tonalid	1506-02-1	Duftstoff	$4.6 * 10^{-3}$	0.11
Galaxolid	1222-05-5	Duftstoff	$4.6 * 10^{-3}$	0.1

⇒ Für Pharmaka ist aufgrund der sehr kleinen Henrykoeffizienten Ausstrippen nicht signifikant.

⇒ Die Duftstoffe Tonalid und Galaxolid können bei einer starken Belüftung in einem Membranbioreaktor zu einem signifikanten Teil ausgestrippt werden.

## 5.2.2 Verfahrenstechnische Schlüsselgrößen

### 5.2.2.1 Schlammalter

Da viele Pharmaka und Hormone biologisch gut abbaubar sind, stellt sich die Frage welchen Einfluss das Schlammalter auf die Eliminationsleistung hat. Clara et al. (2004) zeigten, dass Estron, 17 $\beta$ -Estradiol, Estriol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bezafibrat und Ibuprofen bei aeroben Schlammaltern über 10 Tagen auf ein tiefes Konzentrationsniveau abgebaut werden als bei Anlagen mit nur 5 Tagen Schlammalter. Für das endokrin wirkende Hormon 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol ist jedoch auch bei erhöhten Schlammaltern die Streuung in den Eliminationsleistungen sehr gross. Den erhöhten Abbau von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in nitrifizierenden Anlagen wurde auch von mehreren anderen Au-

toren bestätigt (Andersen et al., 2003; Joss et al., 2004; Shi et al., 2004; Vader et al., 2000).

⇒ *Mit nitrifizierenden kommunalen Kläranlagen kann eine Eliminationsleistung für die Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol von 90-95% erreicht werden.*

Für die Antibiotika Trimethoprim, Erythromycin und Clarithromycin resultierte erst bei Schlammaltern von über 50 Tagen eine Eliminationsleistung von mehr als 90% (Göbel et al., 2005 submitted-b). Derart hohe Schlammalter können in heute existierenden kommunalen Belebtschlammanlagen mit Nachklärbecken nicht realisiert werden. Mit Membrananlagen wären so hohe Schlammalter technisch möglich. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die beobachteten erhöhten Abbauraten für Antibiotika (Göbel et al., 2005 submitted-a) und Nonylphenol in Anlagen mit einer nachgeschalteten Filtrationsstufe (Wettstein, 2004). Mit Batchversuchen zur Bestimmung der Mineralisierung zeigte Wettstein (2004), dass durch den Biofilm auf dem Filtermaterial ein biologischer Abbau stattfindet.

#### 5.2.2.2 Redoxbedingungen

Neben dem Schlammalter ist der biologische Abbau der Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol stark abhängig von den Redoxbedingungen im Belebungsbecken (für Grundlagen zum biologischen Transformationsprozessen vgl. auch Kapitel 3.2.3.4, Seite 69). Joss et al. (2004) zeigten, dass die Abbauraten (pseudo erster Ordnung) unter aeroben Bedingungen für Estron und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wesentlich grösser sind als unter anoxischen Bedingungen. Unter anaeroben Bedingungen waren die gemessenen Abbauraten ebenfalls signifikant kleiner als unter aeroben Bedingungen. Da der Abbau für die Hormone Estron und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol unter aeroben Bedingungen signifikant schneller abläuft als unter anoxischen und anaeroben Bedingungen sollte für verfahrenstechnische Abschätzungen in erster Näherung immer das aerobe Schlammalter betrachtet werden.

⇒ *Die Abbauraten für die Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sind unter aeroben Bedingungen wesentlich grösser als unter anoxischen oder anaeroben Bedingungen.*

Carballa et al. (in Vorbereitung) und Göbel et al (2005 submitted-b) untersuchten die Elimination verschiedener Pharmaka in der anaerob mesophilen und thermophilen Faulung.

⇒ *Die Antibiotika Clarithromycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim werden unter anaeroben Bedingungen zu mehr als 90% eliminiert.*

⇒ *Die Pharmaka Carbamazepin, Diazepam, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen werden unter anaeroben Bedingungen zu weniger als 30% eliminiert.*

### 5.2.2.3 Biologische Verfahrenstechnik

Der Vergleich von Belebtschlammanlagen mit Membrananlagen und Festbettreaktoren zeigte, dass bei gleichem Schlammalter die Eliminationsraten von Pharmawirkstoffen und Hormonen sich in den beiden Verfahren nicht unterscheiden (Clara et al., 2004; Joss et al., 2004). Auch ein nitrifizierender Festbettreaktor zeigte trotz seiner im Vergleich zu Belebtschlammanlagen wesentlich kleineren hydraulischen Aufenthaltszeit vergleichbare Eliminationsleistungen für Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (Joss et al., 2004). Aus den Ergebnissen von Grossanlagen wird vermutet, dass im Hinblick auf eine gute Eliminationsleistung von Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol die Anforderung eines genügend hohen Schlammalters zur Nitrifikation (10 bis 15 Tage) eine entscheidende verfahrenstechnische Voraussetzung ist.

⇒ *Nitrifizierende Belebtschlamm-, Membranbioverfahren und Festbettverfahren unterscheiden sich nicht signifikant in der Eliminationsleistung der Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol.*

### 5.2.2.4 Reaktorhydraulik

Da sich der biologische Abbau von Hormonen und Pharmaka mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschreiben lässt (Joss et al., 2004; Ternes et al., 1999) hat die Reaktorhydraulik und die hydraulische Aufenthaltszeit bei Stoffen, welche eine mittelmässige biologische Abbaubarkeit aufweisen, einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Elimination. Dies hat zur Folge, dass Kläranlagen, welche ein Plug-flow-ähnliches hydraulisches Verhalten aufweisen, wesentlich bessere Eliminationsleistungen zeigen als vollaufmischte Systeme.

⇒ *Kläranlagen zeigen in Bezug auf die Elimination von Pharmaka eine bessere Leistung, wenn sie sich hydraulisch als Kaskade von Rührkesseln verhalten. Einzelne grosse vollaufmischte Reaktoren sind zu vermeiden.*

Jede Verdünnung des Abwassers durch Fremdwasser oder Regenwasser hat infolge des Abbaus erster Ordnung zur Folge, dass die Eliminationsleistung reduziert wird. Joss et al. (2005 in prep.) zeigen mit einer Modellrechnung, dass Regenereignisse auf Kläranlagen zu erhöhten Ablaufwerten führen können. Diese Hypothese sollte experimentell bestätigt werden.

⇒ *Jede Verdünnung des Abwassers durch Regenwasser oder Fremdwasser führt zu einer Reduktion der Eliminationsleistung von Pharmaka.*

## 5.2.3 Anpassung bestehender Kläranlagen

Bei nährstoffeliminierenden Kläranlagen werden zwar sehr viele Pharmaka und endokrin wirksame Stoffe eliminiert, es stellt sich jedoch die Frage mit welchen zusätzlichen verfahrenstechnischen Massnahmen die Konzentration im Abwasser weiter reduziert wer-

den können. Aus der Vielzahl verschiedener Verfahren werden zwei wichtige Verfahren in den folgenden Kapiteln diskutiert:

- Ozonierung
- Aktivkohleadsorption

Andere weitergehende Oxidationsverfahren (z.B. UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, Fenton's Reagens) können für die industrielle Anwendung interessant sein und sind beispielsweise bei Parsons (2004) sehr ausführlich beschrieben. Die effiziente Leistung von Membranfiltrationsverfahren zur Elimination von Hormonen wird von mehreren Autoren beschrieben (Nghiem et al., 2004; Schäfer et al., 2003; Weber et al., 2004). Auch zur Elimination von 4-Nonylphenol und Bisphenol A in Deponiesickerwässern (Wintgens et al., 2004) und zur Elimination von verschiedenen Pharmaka wurden Nanofiltrationsmodule erfolgreich eingesetzt (Xu et al., 2005). Einen guten Überblick über die Prozesse und verfahrenstechnischen Randbedingungen der Nanofiltration zur Elimination organischer Stoffe zeigen Bellona et al. (2004). Die Anwendung der Nanofiltration zur Elimination von Pharmaka ist interessant für kleinere Abwasserströme, so wie sie bei Industriekleinkläranlagen auftreten.

#### 5.2.3.1 Nachgeschaltete Ozonierung

Die Ozonierung ist ein in der Trinkwasseraufbereitung häufig eingesetzter Reinigungsprozess. Die Kinetik der Ozonreaktionen im Trinkwasser mit verschiedenen organischen Substanzen zeigt z.B. von Gunten (2003a) in einer Übersichtspublikation. Die Kinetik der Ozonierung von Pharmaka und Hormonen wurde von Zwiener und Frimmel (2000) und von Huber et al. (2003) unter Trinkwasserbedingungen untersucht. Auch für die Anwendung der Ozonierung beim Abbau von Tensiden und Pestiziden existieren umfassende Reviewartikel (Chiron et al., 2000; Ikehata and Gamal, 2004). Basierend auf den positiven Erfahrungen aus der Trinkwasseraufbereitung wurden mehrere Studien zur Reduktion von Pharmawirkstoffen und Hormonen im gereinigten Abwasser von Belebtschlammanlagen mit Pilotversuchen untersucht (Huber et al., 2005 submitted; Terne et al., 2003). In Tab 43 sind die Eliminationsraten für verschiedene untersuchte Stoffe zusammengefasst.

Tab 43: Elimination verschiedener Pharmaka bei der Ozonierung im Abwasser

Name	CAS-Nr.	Stoffgruppe	Elimination	
			(Ternes et al., 2003) 5 mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /l	(Huber et al., 2005 submitted) ≥ 2mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /l
Diclofenac	15307-79-6	Entzündungshemmer	> 96%	> 90%
Ibuprofen	15687-27-1	"	48%	
Naproxen	22204-53-1	"	> 50%	> 90%
Indomethacin	53-86-1	"	> 50%	> 90%
Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotikum	>91%	> 90%
Erythromycine	114-07-8	"	> 92%	> 95%
Clarithromycin	81103-11-9	"	> 76%	> 95%
Azithromycin	83905-01-5	"		> 95%
Trimethoprim	738-70-5	"	> 85%	
Sulfamethoxazol <sup>4</sup>	723-46-6	"	> 92%	>95%
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker		50%
Clofibrinsäure	882-09-7	"	50%	
Fenofibrinsäure	42017-89-0	"		>62%
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	>98%	
Propranolol	318-98-9	Beta-Blocker	>72%	
Metoprolol	37350-58-6	"	78%	
Atenolol	29122-68-7	"	61%	
17β-Estradiol	1743-60-8	Natürliches Hormon		>95%
17α-Ethinylestradiol	57-63-6	Künstliches Hormon		>90%
Estron	53-16-7	Natürliches Hormon	>80%	>90%
Iopromid	73334-07-3	Röntgenkontrastmittel	42%	30%
Tonalid	1506-02-1	Duftstoff	>50%	
Galaxolid	1222-05-5	Duftstoff	>93%	

- ⇒ *Praktisch alle untersuchten Antibiotika sind mit einer nachgeschalteten Ozonierung effizient eliminierbar. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die Antibiotika in Belebtschlammanlagen sehr schlecht biologisch abgebaut werden können (Schlammalter ≥ 50d).*
- ⇒ *Auch für sehr viele andere Pharmaka werden mit Ozonkonzentrationen von 2 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/L Eliminationsraten von mehr als 90% erreicht.*
- ⇒ *Reduzierte Eliminationsraten wurden für Ibuprofen, Bezafibrat, Clofibrinsäure, Tonalid und das Röntgenkontrastmittel Iopromid beobachtet.*

Die Versuche von Huber et al. (2005 submitted) zeigten auch, dass Feststoffkonzentrationen von 20mg/L die Ozonreaktion nicht signifikant verlangsamt. Es wäre daher möglich die Ozonierung nach heute existierenden funktionierenden Nachklärbecken zu betreiben. Als zentrale Verfahrensrandbedingung erwies sich die gelöste DOC-Konzentration im Zulaufwasser zur Ozonierung. Da Ozon nicht selektiv mit gelösten organischen Verbindungen reagiert, ist bei hohen DOC-Konzentrationen mit einer Reduktion der Elimination eines spezifischen Schadstoffes zu rechnen.

Da eine Behandlung des Abwassers mit Ozon meist nicht zu einer vollständigen Mineralisierung führt, stellt sich die Frage, ob die gebildeten Metaboliten weniger toxisch sind als die Ausgangsstoffe. Für das östrogen wirkende künstliche Hormon 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigten Huber et al. (2004) unter Trinkwasserbedingungen dass die mit einem YES-Test (Routledge and Sumpter, 1996) gemessene östrogene Wirkung nach der Ozonbehandlung mit 2 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/(L\*Min) um einen Faktor 200 kleiner ist (für eine Diskussion über Metaboliten vgl. auch Kapitel 3.2.5, Seite 80).

⇒ *Die Eliminationsleistung sollte infolge der Bildung von Metaboliten bei der Ozonierung immer auch mit biologischen Screeningtests zur Analyse von toxischen Wirkungen untersucht werden.*

Verschiedene Studien zeigen, dass sich iodierter Röntgenkontrastmittel mit einer Ozonbehandlung nur sehr schlecht eliminieren lassen. Mit einer Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) können jedoch auch für iodierter Röntgenkontrastmittel Eliminationsleistungen über 90% erzielt werden (Huber et al., 2003; Ternes et al., 2003). Obwohl z.B. das iodierter Röntgenkontrastmittel Iopromid in einer Risikoanalyse als unbedenklich taxiert wurde (Steger-Hartmann et al., 1999), sollten die Emissionen in die Gewässer aufgrund der sehr kleinen biologischen Abbaubarkeit und der dabei gebildeten Metaboliten (Kalsch, 1999) möglichst gering gehalten werden.

### 5.2.3.2 Adsorption auf Aktivkohle

Sehr viele Pharmawirkstoffe, östrogen wirksame Substanzen und Pestizide adsorbieren auf Aktivkohle. Eine Reviewpublikation aus der Trinkwasserbehandlung zu verschiedenen Anwendungen verfasste Snyder et al. (2003). Die Elimination einer bestimmten Substanz in einer Aktivkohleanlage ist von verschiedenen Faktoren abhängig (Snyder et al., 2003):

- |   |  |
|---|--|
| Stoffeigenschaften des zu eliminierenden Stoffes: | - Hydrophobizität                            |
|   | - Ladung                                     |
|   | - Grösse und Struktur                        |
| Stoffeigenschaften der Aktivkohle:                | - Oberfläche                                 |
|   | - Porengrösse                                |
|   | - Oberflächenladung                          |
| Abwassermatrix:                                   | - DOC-Konz. anderer organischer Verbindungen |
|   | - pH-Wert                                    |
|   | - Temperatur                                 |

Die meisten nicht polaren organischen Verbindungen mit log K<sub>ow</sub> > 2 lassen sich durch Aktivkohleprozesse relativ effizient reduzieren. Für polare Verbindungen ist die Adsorption auf Aktivkohle schlecht prognostizierbar (Snyder et al., 2003). Verschiedene Autoren bestimmten Adsorptionsisothermen für die Aktivkohleadsorption von Hormonen und einzelnen Pharmaka unter Trinkwasserbedingungen (Fuerhacker et al., 2001; Ternes et al., 2002; Yoon et al., 2003). Für einzelne toxische Substanzen zeigen Tchobanoglous et al. (2003) die Konstanten von Freundlich-Adsorptionsisothermen.

Tab 44: Adsorption von Hormonen auf Aktivkohle

	<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>				<b>17<math>\beta</math>-Estradiol</b>				<b>Estron</b>			
	C <sub>0</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	C <sub>gleichgew</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	Elim. [%]	q [ng g <sup>-1</sup> ]	C <sub>0</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	C <sub>gleichgew</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	Elim. [%]	q [ng g <sup>-1</sup> ]	C <sub>0</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	C <sub>gleichgew</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	Elim. [%]	q [ng g <sup>-1</sup> ]
(ARCEM , 2003)	50	4	92	422	50	3.8	92	456	50	1.1	98	469
	100	7	93	877	100	5.9	94	931	100	4.3	96	895
	500	24.4	95	4'052	500	23.7	95	4'533	500	17.5	95	4527
(Yoon et al., 2003)	296.2	26.1	91	18'000	272.3	7	97	17'700				
	296.2	91.1	69	41'000	272.3	22.8	92	49'900				

Die Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol adsorbieren unter Trinkwasserbedingungen gut an Aktivkohle (Tab 44). Die beiden Studien zeigen, dass in diesem Konzentrationsbereich von ca. 200 ng/L bei Beladungen von 5000 bis 18000 ng/g Eliminationsraten von mehr als 90% erzielt werden. Fürhacker et al. (2001) zeigte, dass bei kleineren Konzentrationen von 1 – 10 ng/L einerseits die Adsorptionsprozesse viel langsamer ablaufen und sehr kleine Beladungen von ca. 0.5 – 5 ng/g gewählt werden müssen, um Eliminationsraten von 50 bis 75% zu erzielen.

Die Effizienz einer nachgeschalteten Aktivkohlebehandlung nach einer biologischen Abwasserbehandlung zur Reduktion der östrogenen Wirkung wurde in Deutschland in einer Studie bestätigt (Körner et al., 2001; Spengler et al., 2001). Bei 17 nitrifizierenden Abwasserreinigungsanlagen wurden die Ablaufkonzentrationen einzelner östrogen wirksamer Substanzen und die östrogene Wirkung mit biologischen Screening-Tests untersucht. Die Anlage mit nachgeschalteter Aktivkohlebehandlung zeigte kleinere Konzentrationen der östrogen wirkenden Hormone Estron, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol als Belebtschlammanlagen ohne Aktivkohle. Die experimentell mit Wirkungstests bestimmte östrogene Aktivität war bei der Anlage mit nachgeschalteter Aktivkohle um einen Faktor 10 kleiner als bei Belebtschlammanlagen ohne Nachbehandlung. Auch die Untersuchung von Coors et al. (2003) bei der Behandlung eines östrogen wirksamen Deponiesickerwassers zeigte die deutlichen Reduktion der östrogenen Aktivität durch die Aktivkohlebehandlung.

Bei der Anwendung von Aktivkohlefiltrationen als nachgeschaltete Stufe in kommunalen Kläranlagen sind zwei wichtige Randbedingungen zu beachten. Im Zulauf zur Aktivkohlefiltration dürfen keine Feststoffe auftreten. Man schaltet deshalb häufig eine Filtrationseinheit vor den Aktivkohlefilter. Das zweite Problem ist die kompetitive Adsorption von verschiedenen gelösten Kohlenstoffverbindungen. Verschiedene Autoren untersuchten dieses Phänomen und publizierten Modellansätze zur Beschreibung der Prozesse (z.B. (Crittenden et al., 1985a; Crittenden et al., 1985b; Smith, 1991)).

⇒ *Mit Aktivkohle lassen sich Hormone und Pharmaka sehr gut eliminieren. Auch bei grosstechnischen Anlagen wurde mit biologischen Screeningtests gezeigt, dass die östrogene Wirkung nach der Aktivkohlebehandlung signifikant reduziert war.*

- ⇒ *Bei der Implementierung von Aktivkohlefiltrationsanlagen ist neben der kompetitiven Adsorption auch zu beachten, dass der Zulauf feststofffrei ist, um Verstopfungsprobleme zu vermeiden.*

#### 5.2.4 Kontrolle der Eliminationsleistung

Eine zentrale Frage bei der Beurteilung der Eliminationsleistung ist die experimentelle Kontrolle. Im Gegensatz zu der momentanen Situation mit der geltenden Gewässerschutzverordnung (Schweizerischer Bundesrat, 1998a) stellt sich bei den Pharmaka und den endokrin wirksamen Stoffen das Problem der grossen Anzahl potentiell relevanter Stoffe und der aufwändigen Analytik. Als Alternative zu einer Einzelstoffanalytik besteht die Möglichkeit der Durchführung von verschiedenen biologischen Screening-Tests zur Analyse von Abwässern (vgl. Kapitel 3.3.3.2, Seite 110). Es existieren dazu verschiedene Ansätze in der Literatur (z.B. (Chapman, 2000; de Vlaming et al., 2000; Persoone et al., 2003)). Zur Analyse von Pharmaka in Urinproben entwickelten und validierten Escher et al. (2005) eine biologische Testbatterie. Ferrari et al. (2004) zeigten, dass insbesondere die Durchführung von chronischen Toxizitätstests für Risikoabschätzungen von Pharmaka entscheidend ist. Im Zusammenhang mit den Aktivitäten der OSPAR wurde beispielsweise ein Testkonzept für Abwassereinleitungen entwickelt, welches auf mehreren verschiedenen biologischen Tests zur Analyse der akuten und chronischen Toxizität, der Persistenz, der Bioakkumulation, der Genotoxizität und der endokrinen Wirkung basiert (Gerritsen et al., 2004). Die Studie untersucht 17 Abwassereinleiter in sechs europäischen Ländern und zeigte, dass mit den biologischen Tests Effekte detektiert wurden, welche mit den sehr umfassenden chemischen Zusatzanalysen nicht erklärt werden können. Die Reproduzierbarkeit der biologischen Testergebnisse bei Mehrfachbestimmungen war sehr gut. Es zeigte sich auch, dass die Abwässer innerhalb verschiedener untersuchten Sparten Pharma, Chemie, Spitalabwässer, Textilindustrie aufgrund unterschiedlicher Prozesse und Abwasserbehandlungsmethoden eine so grosse Variabilität aufwiesen, dass keine Rückschlüsse auf den Handlungsbedarf bei einzelnen Sparten gemacht werden konnten.

- ⇒ *Für den Vergleich der Qualität der Abläufe aus verschiedenen Behandlungssystemen sollten als erste Abklärung biologische Testsysteme angewandt werden, da dadurch sehr viele mögliche Wirkmechanismen abgeklärt werden können.*
- ⇒ *Der Rückschluss aus den biologischen Screeningtests auf Einzelsubstanzen erwies sich auch mit sehr umfassenden chemischen Analysen als äusserst schwierig.*

### 5.3 Bedeutung der Verluste aus dem Kanalsystem

#### 5.3.1 Exfiltration von unbehandeltem Abwasser

Pharmaka aus der Humanmedizin, welche im Grundwasser nachgewiesen werden, können neben der Infiltration aus Oberflächengewässern auch aus undichten Kanalnetzen stammen. Heberer et al. (2004) wiesen beispielsweise Carbamazepin, Clofibrinsäu-

re, Diclofenac und Primidon in Trinkwasserbrunnen nach. Cordy et al. (2004) untersuchten mit Bodensäulenversuchen im Labor das Verhalten von 131 organischen Verbindungen (Pharmaka, Haushalts- und Industriechemikalien) im Boden-Wasser-System. Diese Studie zeigte, dass neben mehreren Haushalts- und Industriechemikalien auch die Pharmaka Carbamazepin und Sulfamethoxazol in der Bodensäule nicht vollständig eliminiert wurden. Auch Ternes et al. (2004) bestätigen durch Grundwasseranalysen die unvollständige Elimination von Carbamazepin und Sulfamethoxazol nach einer Versickerung von gereinigtem Abwasser. Mehrere Autoren wiesen iodierte Röntgenkontrastmittel im Grundwasser nach (Schittko et al., 2004; Ternes and Hirsch, 2000).

⇒ *Verschiedene Pharmaka (z.B. Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Diatrizoat) sind in Boden-Wasser-Systemen sehr mobil, werden nicht oder nur teilweise eliminiert und können so ins Grundwasser gelangen.*

Die Hormone  $17\alpha$ -Ethinylestradiol,  $17\beta$ -Estradiol und Testosteron sorbieren sehr gut in Böden (Lee et al., 2003b) und werden auch abgebaut (Das et al., 2004; Ying et al., 2003). Auch Casey et al. (2003) bestätigten das gute Sorptionsverhalten von  $17\beta$ -Estradiol in verschiedenen Böden mit Laborversuchen und beschrieb das Sorptionsverhalten mit Adsorptionsisothermen. Diese Resultate der Laborstudien werden auch durch Feldstudien mit Grundwasseranalysen bestätigt. Zuehlke et al. (2004) konnten  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und  $17\beta$ -Estradiol im Grundwasser nicht nachweisen (Nachweisgrenzen = 0.2 ng/L), obwohl im gleichen Brunnen andere Abwasserinhaltsstoffe nachgewiesen wurden (Heberer et al., 2004). Auch Mansell und Drewes (2004) konnten in einer Feldstudie mit infiltriertem biologisch gereinigtem Abwasser zur Grundwasseranreicherung die Hormone Estriol und Testosteron im Grundwasser nicht nachweisen (Nachweisgrenzen = 0.6 ng/L und 0.5 ng/L). Das natürliche Steroidhormon  $17\beta$ -Estradiol konnte nach einer Infiltrationsstrecke von 1.5 m zwar noch nachgewiesen werden (Konzentration = 1.5 ng/L), war aber im Grundwasser auch nicht mehr nachweisbar (Nachweisgrenze = 0.4 ng/L).

⇒ *Die Hormone  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und  $17\beta$ -Estradiol und Testosteron sorbieren in Boden-Wasser-Systemen sehr gut, werden biologisch abgebaut und konnten deshalb in mehreren Feldstudien im Grundwasser nicht nachgewiesen werden.*

Neben dem Verhalten von Abwasserinhaltsstoffen in Boden-Wasser-Systemen stellt sich bei der Beurteilung der Relevanz der Exfiltration von unbehandeltem Abwasser aus undichten Abwässerkanälen die Frage, welche Abwassermengen in den Boden gelangen. Das Wissen über allfällige Abwasserverluste ist vor allem unzureichend, weil die Quantifizierung von versickerndem Abwasser problematisch ist: Zum einen treten die Verluste sehr heterogen auf und zum anderen existiert z. Zt. kein allgemein verfügbares, kostengünstiges Messverfahren (Rutsch, 2005). Undichtigkeiten sind räumlich verteilt und weisen eine komplexe Dynamik auf (Selbstabdichtung durch Partikel, Freispülung durch Regenereignisse und Reinigung). Besonders problematisch scheinen zudem undichte Hausanschlüsse, die in der Regel nicht von kommunalen Betreibern inspiziert und daher nur mangelhaft unterhalten werden.

Bezüglich der Messverfahren sind im wesentlichen Drucktests und Grundwasseruntersuchungen bekannt, deren Durchführung in der Regel aufwändig ist. Erstere liefern direkte Verlustraten an Einzelschäden, erlauben jedoch keine Aussage über längere Zeiträume. Mit Letzteren erhält man dagegen über Jahrzehnte gemittelte Resultate für ein Einzugs- oder Stadtgebiet, wenn man die Grundwassersituation gut charakterisieren kann. Aufgrund der unterschiedlichen Zielsetzung sind Vergleiche zwischen beiden Verfahren i.d.R. schwierig.

Die Ergebnisse einzelner Studien zur Exfiltration von unbehandeltem Abwasser aus undichten Kanälen sind in Tab 45 zusammengestellt.

Tab 45: Resultate verschiedener europäischer Studien zur Exfiltration von Abwasser

Literatur	Land	Bezugsgebiet	Exfiltrierte Abwassermenge [% des Trockenwetterabwasseranfalles]
(Ellis et al., 2003)	GB	Laborversuch	5-10
(Fenz et al., 2004)	D	Grundwasser Siedlungsgebiet	1
(Karpf and Krebs, 2004)	D	Grundwasser Stadtgebiet	1.3 – 3.8
(Rieckermann et al., 2005 submitted)	CH	Grundwasser Siedlungsgebiet	11 ( $\pm$ 2)

⇒ *Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Autoren beträgt die exfiltrierte Abwassermenge aus undichten Kanälen zwischen 1 und 11% der Abwassermenge bei Trockenwetter.*

Es ist jedoch zu erwähnen, dass die einzelnen Quantifizierungsmethoden der Exfiltration teilweise eine grosse Unsicherheit aufweisen. Im Rahmen des internationalen Forschungsprogrammes APUSS (**A**ssessment of the **P**erformance of **U**rban **S**ewer **S**ystems) werden Mess- und Modellierungsmethoden zur Quantifizierung der Exfiltration mit Tracern entwickelt und ihre Unsicherheit evaluiert. Die Abschätzung von erwarteter Exfiltration in einem konkreten Kanalnetz ist sehr schwierig. Grundsätzlich haben das Alter, der Unterhalt und die Art des Kanalisationsnetzes sicherlich einen Einfluss auf die Exfiltrationsrate. Obwohl vielerorts detaillierte Informationen über den Kanalzustand vorhanden sind (vorgeschriebene Kamerabefahrungen) ist zu beachten, dass i) nicht jeder Schaden exfiltrationswirksam und ii) nicht jede Leckage sichtbar ist. Teilweise wird vorgeschlagen, solche Information zu nutzen um zumindest Maximalabschätzungen anzustellen (Vollertsen and Hvitved-Jacobsen, 2002), jedoch sind die zu erwartenden Ergebnisse mit einer grossen Ungenauigkeit behaftet.

Nimmt man aufgrund vorliegenden Studien an, dass die Exfiltration zwischen 1 und 11% des Trockenwetteranfalles beträgt, so entspricht dieser Stoffverlust in den Boden der Stofffracht im Ablauf einer Abwasserreinigungsanlagen, welche eine Eliminationsleistung von 89-99% aufweist.

⇒ *Die Stoffeinträge in den Boden infolge Abwasserverlusten aus undichten Kanälen entsprechen für gut eliminierbare Stoffe in der ARA der gleichen Grössenordnung wie die Ablauffrachten aus der Kläranlage.*

Da der Erneuerungsbedarf der Kanalisation in den nächsten Jahrzehnten gross ist (Abb 33) und dies zu beträchtliche Kosten führt, stellt sich in Zusammenhang mit der Bedeutung der Exfiltration aus dem Kanalnetz die Frage, ob sich diese Investitionen lohnen und ob nicht andere Abwasserentsorgungskonzepte optimalere Lösungen darstellen.

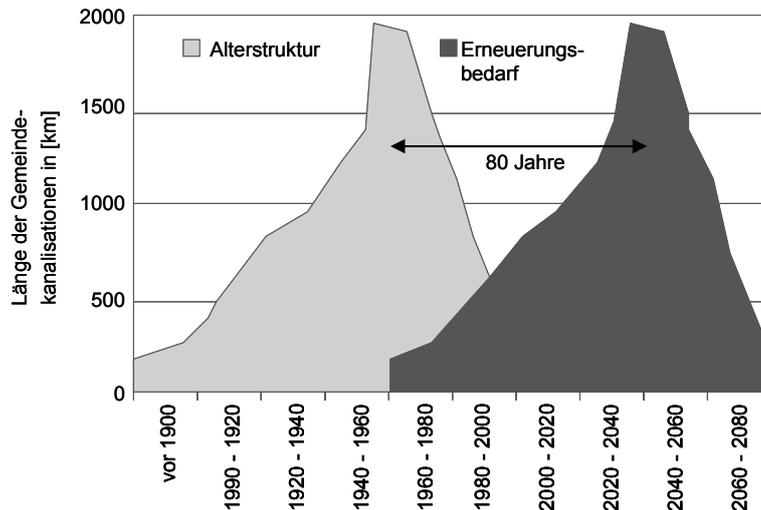


Abb 33: Erneuerungsbedarf der Kanalisation im Kanton Bern (VOKOS, 1997)

### 5.3.2 Verluste aus Regenüberläufen

Neben den Abwasserverlusten infolge undichter Kanäle und den Stofffrachten im gereinigten Abwasser sind die bei Regenereignissen direkt in die Oberflächengewässer entlasteten ungereinigten Abwasserfrachten ein dritter möglicher Eintragspfad von Abwasserinhaltsstoffen in aquatische Systeme. Es stellen sich zwei Fragen:

- Wie toxisch ist das entlastete Mischabwasser ?
- Welche frachtmässige Bedeutung hat das entlastete Mischabwasser für Oberflächengewässer ?

Mehrere Autoren entwickelten Ansätze zur Beurteilung von Toxizität und Risikopotential von Mischwasserentlastungen bei Regenereignissen (z.B. (Brent and Herricks, 1999; Eriksson, 2002)). Die Probleme bei der toxikologischen Beurteilung der entlasteten Schadstofffrachten sind die extrem dynamischen Prozesse und der zusätzliche Einfluss von Abschwemmungsprozessen. Die Dynamik solcher Prozesse kann mit Simulationswerkzeugen für das hydraulische und stoffliche Verhalten des Kanalnetzes beurteilt werden (z.B. MOUSE (<http://www.dhi-uk.com/Software/mouse-uk.htm>) oder REBEKA (Fankhauser, 2004). Auch bei solchen Simulationsrechnungen kommt der Quantifizierung der Unsicherheit der Resultate eine grosse Bedeutung zu. Eine Methodik zur

Quantifizierung dieser Unsicherheit bei Mischwasserentlastungen wurde im Projekt STORM erarbeitet (Kreikenbaum et al., 2004).

Betrachtet man Jahresfrachten und nicht die kurzfristig erhöhte Belastung der Oberflächengewässer so zeigen Joss et al. (2005 in prep.) mit einer Abschätzung, dass die Stofffrachten aus Mischwasserentlastungen bei Kanalnetzen mit einer heute üblichen Regenwasserbewirtschaftungsinfrastruktur maximal 2 – 10% der Stofffrachten im biologisch gereinigten Abwasser entsprechen.

⇒ *Die in die Gewässer gelangenden Stofffrachten aus Mischwasserentlastungen sind bei der Betrachtung von Jahresfrachten mindestens eine Grössenordnung kleiner als die Stofffrachten im biologisch gereinigten Abwasser nach Abwasserreinigungsanlagen.*

## **5.4 Neue Abwassersysteme**

### **5.4.1 Defizite der bestehenden Mischkanalisation und Kläranlagen**

Das bestehende Mischkanalsystem mit zentralen Kläranlagen ist aufgrund der Investitionen in den letzten 100 bis 150 Jahren in der Lage die heutigen gesetzlichen Anforderungen des Gewässerschutzes zuverlässig und mit hohem Komfort für den Benutzer zu erfüllen. Trotzdem weist es folgende Schwachstellen auf:

#### **a) Verluste im Kanalnetz**

Die Abwasserverluste aus dem Kanalnetz können aufgrund erster Hinweise beträchtlich sein und tragen zu einer reduzierten Leistung des Gesamtabwassersystems bei. Behandeln wir die Schadstoffe an der Quelle, so werden die Verluste weniger bedeutsam, da die Schadstoffkonzentrationen im Kanal kleiner sind.

#### **b) Verdünnung im Entwässerungssystem**

Da die Abbauraten für biologisch abbaubare Pharmaka und Hormone (wie auch für viele andere organische Spurenstoffe) mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden können, wirkt sich die ca. 100 bis 500-fache Verdünnung im Entwässerungssystem bis zur Kläranlage negativ auf die Reinigungsleistung aus. Die Möglichkeit besteht, dass bei einer biologischen oder physikalischen Behandlung von Urin aufgrund der erhöhten Konzentration wesentlich bessere Eliminationsleistungen für Pharmaka und Hormone erzielt werden (Larsen et al., 2004).

#### **c) Mischung der Fäkalien mit Urin**

Es wird vermutet, dass der grösste Anteil der Pharmawirkstoffe und Hormone im Urin ausgeschieden wird. Eine separate Behandlung des Urins könnte aufgrund des geringen Inhalts an organischen Stoffen sehr viel gezielter gestaltet werden als beim Mischwasser (Larsen et al., 2004). Zusätzlich könnte aus der anaeroben Behandlung von abgetrennten Fäkalien Energie gewonnen werden (Otterpohl, 2001).

**d) Leistungseinbussen bei Regenwetter**

Damit während Regenereignissen aus der Mischkanalisation entlastetes Abwasser nicht zu hygienischen Problemen im Vorfluter führt, sind relativ teure Regenbecken notwendig. Die erhöhte hydraulische Belastung der Kläranlagen bei Regenwetter führt zu einer Beeinträchtigung der Reinigungsleistung (Holzer and Krebs, 1998).

**e) Mangelnde Flexibilität**

Mit dem Mischsystem ist es fast nicht möglich, flexibel auf neue Anforderungen des Gewässerschutzes zu reagieren, da das heutige System nur funktioniert, wenn die Funktion aller einzelnen Elemente aufrechterhalten werden (Larsen and Gujer, 2001b). Zusätzlichen Einfluss auf die reduzierte Flexibilität hat die hohe wirtschaftliche Lebenserwartung des Kanalsystems (in der Schweiz im Durchschnitt ca. 80 Jahre). Um eine erhöhte Flexibilität zu gewinnen und innovative Lösungen zuzulassen, müsste dem Abwasserverursacher mehr Verantwortung delegiert werden. Durch die Auflagen zur erforderlichen Leistung eines Abwassersystems und der freien Wahl eines Verfahrens könnten innovative Entwicklungen unterstützt werden (Larsen and Gujer, 2001a). Es ist allerdings zu beachten, dass eine erhöhte Dezentralisierung des Abwassersystems auch einen erhöhten Bedarf an Kontrolle der Funktionstüchtigkeit der Anlagen mit sich bringt (Wilderer, 2004).

**f) Ineffiziente Rückgewinnung von Phosphor**

Die Mischung und Verdünnung sämtlicher Abwasserströme führt neben der reduzierten Reinigungsleistung auch zu einer nicht effizienten Rückgewinnung von Phosphor. Eine Phosphorrückgewinnung auf zentralen Kläranlagen ist wegen der tiefen Phosphatkonzentration im Abwasser und der Beeinträchtigung des Klärschlammes durch Schwermetalle nicht optimal. Da ungefähr 50% des Phosphors im Abwasser im Urin enthalten sind (Larsen and Gujer, 1996), wird aufgrund der hohen Konzentrationen vermutet, dass eine Rückgewinnung des Phosphors aus dem unverdünnten Urin eine optimalere Recyclingmethode darstellt.

**g) Ungünstige Belastung zentraler ARAs durch  $\text{NH}_4^+$ -Spitzenfrachten**

Da der grösste Teil der Ammoniumfracht im Zulauf von kommunalen Kläranlagen aus dem menschlichen Urin stammt, ist aufgrund der Morgentoilette bei kleineren und mittleren Kläranlagen eine ausgeprägte Frachtspitze in den Morgenstunden zu beobachten. Bei grossen Einzugsgebieten wird diese Spitze durch die unterschiedlichen Fliesszeiten im Kanalnetz stark gedämpft. Diese dynamische Belastung von nitrifizierenden Kläranlagen muss durch eine Anpassung des Beckenvolumens kompensiert werden. Da auch viele Pharmaka und Hormone mit dem Urin ausgeschieden werden und in gelöster Form vorliegen, wird auch für diese Stoffe eine entsprechende Dynamik in kleinen und mittleren Kanalnetzen vermutet. Durch eine Urinseparierung mit Lagerung in einem Speichertank und einem optimalen Steuerungskonzept zur Ableitung in der Kanalisation könnte diese Dynamik gedämpft und damit die Kläranlage entlastet werden (Larsen and Gujer, 1996; Rauch et al., 2003; Wilsenach and van Loosdrecht, 2004). Ein zusätzlicher

positiver Nebeneffekt eines derartigen Systems wäre die Verminderung der  $\text{NH}_4^+$ -Entlastungen bei Regenwetter.

### 5.4.2 Trennung von Abwasserströmen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren basieren alle auf der Idee, dass ein Strom oder mehrere Ströme des gesamten Mischabwassers abgetrennt werden. In Abb 34 sind die verschiedenen Abwasserströme mit ihrer Zusammensetzung dargestellt. Detailliertere Zusammensetzungen zeigen für kommunales Mischwasser (Henze and Ledín, 2001), für Urin (Udert, 2003) und für Grauwasser (Eriksson et al., 2003; Ledín et al., 2001).

		Schwarzwasser		
		Braunwasser	Gelbwasser	Grauwasser
		Fäkalien	Urin	Küche, Bad, Wäsche
Volumen	[L/(EW * Jahr)]	50	500	25'000 - 100'000
<b>Frachten</b>		Prozentuale Frachtverteilung auf einzelne Abwasserströme		
Stickstoff	[kgN/(EW* Jahr)] ~ 4-5	~ 10%	~ 87%	~ 3%
Phosphor	[kgP/(EW * Jahr)] ~ 0.75	~ 40%	~ 50%	~ 10%
Kalium	[kgK/(EW * Jahr)] ~ 1.8	~ 12%	~ 54%	~ 34%
Chemischer Sauerstoffbedarf	[kgCSB/(EW * Jahr)] ~ 30	~ 47%	~ 12%	~ 41%

Abb 34: Zusammensetzung von kommunalem Abwasser (Otterpohl et al., 2003)

In Bezug auf das Wasservolumen ist der grösste Anteil Grauwasser. Dieses Wasser enthält auch einen beträchtlichen Anteil der organischen Schmutzstofffracht. Die Stickstofffracht ist praktisch vollständig im Urin enthalten. Der Phosphoranteil im Urin ist leicht höher als in den Fäkalien. Die chemische Zusammensetzung des ebenfalls teilweise in die Mischwasserkanalisation gelangenden Regenwassers wurde von mehreren Autoren analysiert (z.B. (Eriksson, 2002; Zobrist et al., 2000)).

Die Idee der Trennung verschiedener Abwasserströme um damit eine optimalere Reinigungsleistung und Effizienz rezyklierter Stoffflüsse zu erzielen, wurde mit dem Konzept des Waste-Designs beschrieben (Henze, 1997; Larsen and Gujer, 2001b). Die für kommunales Abwasser noch sehr spärlich angewandte Trennung wird in der Industrie sehr häufig angewandt, um optimale Abwasserprozesse zu erhalten und Wertstoffe zu rezyklieren. In Tab 46 werden die Motivation zur Trennung einzelner Abwasserströme zusammengefasst.

Tab 46: Motivation zur Abtrennung einzelner Abwasserströme

	Motivation	Literatur
Braun-/Schwarzwasserabtrennung	Reduktion des Energiebedarfs und der Schlammproduktion infolge aerobem Kohlenstoffabbau in zentralen ARAs Reduktion der hygienischen Belastung von Gewässern durch entlastetes Abwasser bei Regenereignissen Nutzung des Biogases	Vakuum/Biogas-Konzept (Otterpohl et al., 1999; Otterpohl et al., 2003) Dezentrale Kompostierung (Otterpohl, 2001) Komposttoilette System von (Wilderer, 2004)
Gelbwasserabtrennung	Möglichkeit zur effizienten Behandlung von Pharmaka und Hormonen Rückgewinnung von Nährstoffen (z.B. Phosphor) Reduktion und Glättung der dynamischen $\text{NH}_4^+$ -Belastung von Kläranlagen Reduktion der bei Regenereignissen entlasteten $\text{NH}_4^+$ -frachten	Urinseparierung (Larsen and Gujer, 1996) Pilotprojekt Lambertsühle (Wupperverband, 2003) Pilotprojekt Liestal (Kühni et al., 2002) Pilotprojekt Schweden (Haneus et al., 1997) Konsequenzen für die zentrale ARA (Rauch et al., 2003; Wilsenach and van Loosdrecht, 2004) Konsequenzen für Regenwasserentlastungen (Rauch et al., 2003)
Grauwasserabtrennung	Reduktion der zu behandelnden Abwassermenge auf zentralen ARAs In wasserarmen Ländern Wasserwiederverwendung	Grauwasserabtrennung (Eriksson, 2002; Ledin et al., 2001) Reuse-Konzepte (EPA, 2004b)

#### 5.4.2.1 Behandlung von Schwarz- und Braunwasser

##### Vakuum/Biogas-Konzept

Das Vakuum/Biogas-Konzept (Otterpohl et al., 1999; Otterpohl et al., 2003) ist in Abb 35 schematisch dargestellt. Die zentrale Idee ist die Ableitung des Schwarzwassers (Fäkalien und Urin) in möglichst konzentrierter Form mit möglichst wenig Spülwasser. Dies wird erreicht durch ein System mit einer Vakuumtoilette und einer Vakuumkanalisation (Behnke, 2003; Herrmann and Hesse, 2002). Das System der Vakuumtoilette wird schon seit einigen Jahren auf Schiffen und in Eisenbahnen eingesetzt. Auch in Spitälern wird das System zur Ableitung von radioaktiven Abwässern aus einzelnen Behandlungsstationen eingesetzt.

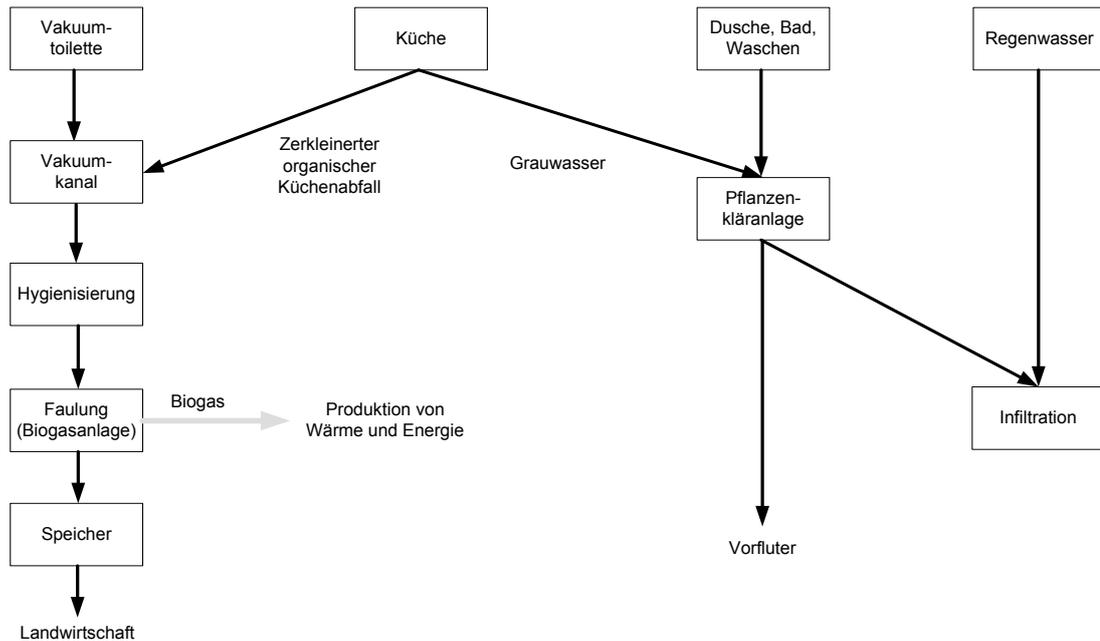


Abb 35: Vakuum/Biogas-Konzept

Im Pilotprojekt Lübeck-Flintbreite (<http://www.otterwasser.de>) mit 100 angeschlossenen Einwohnern konnte der Gesamtabwasseranfall auf durchschnittlich 72 L/(EW\*Tag) reduziert werden, wobei 65 L/(EW\*Tag) Grauwasser sind (Otterpohl et al., 2003). In einem zweiten Pilotprojekt in Norderstedt (D) wurde ein Mehrfamilienhaus mit Vakuumtoiletten ausgerüstet (Herrmann and Hesse, 2002). Nach vier Jahren Betriebsdauer zeigte sich ein durchschnittlicher Spülwasserverbrauch von ca 9 L/(EW\*d), was ungefähr 20% des heutigen Wasserverbrauchs für die Toilettenspülung von 50 L/(EW\*d) entspricht (Henze and Ledín, 2001).

⇒ *Mit dem Vakuum/Biogas-Konzept kann einerseits der Wasserverbrauch für die Toilettenspülung auf 20% der heutigen Menge reduziert werden und andererseits das Schwarz- oder Braunwasser in konzentrierter Form abgetrennt werden, was eine Grundvoraussetzung für eine effizienten biologische Behandlung ist.*

Im Pilotprojekt von Nordstedt ergaben sich auch einzelne Störungsereignisse durch verstopfte Abwasserleitungen, da einzelne Benutzer Abfälle in der Toilette entsorgten. Die Investitionskosten des Vakuumsystems werden von Herrmann und Hesse (2002) auf das Dreifache von konventionellen Toiletten- und Leitungssystemen geschätzt. Der Energiebedarf für das Vakuumsystem beträgt ca. 27 kWh/(EW\*Jahr).

Die Vakuumkanalisation wäre vor allem ein vorteilhaftes Entwässerungssystem bei sehr flachen Einzugsgebieten und bei einer separaten Behandlung von Grau- und Regenwasser. In diesem Fall würde die notwendige Schleppkraft für den Transport partikulärer Abwasserinhaltsstoffe in der Mischkanalisation nicht mehr ausreichen und es käme zu Ablagerungen und negativen Geruchseffekten durch H<sub>2</sub>S-Ausgasung. Ein zusätzlicher

Vorteil des Vakuumsystems ist eine Verhinderung der Exfiltration von ungereinigtem Abwasser infolge des Unterdrucks im Leitungsnetz.

Im Vergleich zur klassischen Mischkanalisation kann mit dem Vakuumsystem ein hochkonzentrierter organischer Abwasserstrom zusammen mit organischem zerkleinertem Küchenabfall anaerob behandelt werden und Energie zurückgewonnen werden. Eine solche Produktion von Biogas in einem Vakuumsystem wurde in einem Pilotprojekt in Freiburg untersucht (Panesar and Lange, 2003). Mit dieser Biogasanlage für 40 angeschlossene Einwohner wurde eine Biogasproduktion von  $0.35 - 0.5 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/(\text{Einwohner} \cdot \text{Tag})$  erreicht, was einer Energieproduktion von ungefähr  $440 - 670 \text{ MJ}/(\text{Einwohner} \cdot \text{Tag})$  entspricht. Diese Energie wird im Pilotprojekt in Freiburg zu 75% für die Wärmeproduktion und zu 25% für die Energieproduktion verwendet.

⇒ *Die rezyklierbare Energie aus Biogasanlagen für die dezentrale Behandlung von Schwarzwasser und Küchenabfällen entspricht etwa dem doppelten Energiebedarf von zentralen Abwasserreinigungsanlagen. Eine konzentrierte Fassung des Schwarzwassers mit einem Vakuumsystem ist allerdings Grundvoraussetzung für eine effiziente anaerobe Behandlung.*

Es ergeben sich aus der Erfahrung der anaeroben Abwasser- und Schlammbehandlung (siehe z. B. Zeeman und Lettinga 1999, Euler et al. 2001) mehrere Punkte die bei der Beurteilung der Effizienz von anaeroben dezentralen Systemen zu beachten sind:

- Das Ablaufwasser von anaeroben Anlagen muss bei einer Direkteinleitung in ein Gewässer noch aerob nachbehandelt werden.
- Das Ausgasen von gelöstem  $\text{CH}_4$  im Ablaufwasser ist in Bezug auf Treibhausgasemissionen relevant (Greenfield und Batstone, 2004).
- Der stabile Betrieb von anaeroben Anlagen ist nicht trivial und benötigt Kontrollaufwand.

### **Kompostierung**

Die separate Behandlung von Braunwasser (Fäkalien und Urin) oder Schwarzwasser (nur Fäkalien) kann auch mit einer Kompostierung in sogenannten Rottebehältern durchgeführt werden. Otterpohl (2001) zeigt die Funktion und Betriebsweise eines Zweikammersystems. In Bezug auf den Rückhalt, Entwässerung und Eindickung der Feststoffe aus dem Braunwasser erwies sich das System im Pilotprojekt Lamberts-mühle (Gajurel et al., 2003; Wupperverband, 2003) als zufriedenstellend. Die hygienischen Eigenschaften waren aber aufgrund der durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen nicht optimal. Diese unzureichende Hygienisierung wird auf den erhöhten Wassergehalt im Rottebehälter und auf die fehlende Heissrotte zurückgeführt.

⇒ *Die aerobe Kompostierung von Braunwasser in Rottebehältern führte in einem Pilotprojekt in Deutschland zu einem signifikanten Rückhalt von Feststoffen und einer Volumenreduktion. Aufgrund der unzureichenden Hygienisierung wäre im vorlie-*

*genden Pilotprojekt eine landwirtschaftliche Nutzung des Kompostes nicht möglich gewesen.*

Für dezentrale Lösungen in urbanen Gebieten stellt sich auch bei einer optimalen Kompostierung die Frage, ob die Rückführung in die Landwirtschaft der Agglomeration möglich und wirtschaftlich ist.

#### 5.4.2.2 Urinseparierung und Ableitung

Die Urinseparierung ist keine neue Technologie. In China wird diese Technik schon seit mehreren tausend Jahren angewandt (Larsen and Lienert, 2003). Die ersten Pilotprojekte mit der Sanitärtechnik der No-Mix-Toiletten wurden in Schweden seit 1990 in mehreren Siedlungen angewandt (Hellström and Johansson, 1999), wobei jedoch bei dieser ersten Generation von No-Mix-Toiletten eine recht grosse Verdünnung der gesammelten Urinlösung auftrat (Haneus et al., 1997). Die neueste Generation von No-Mix-Toiletten und Urinalen erlaubt eine sehr konzentrierte Abtrennung des Urins (Wupperverband, 2003). Ein zentrales Problem bei der Abtrennung von Urin sind Ausfällungen (z. B. Struvit oder Hydroxyapatit), welche von Udert et al. (2003; 2003a; 2003b; 2003c) detailliert untersucht und mit einem mathematischen Modell beschrieben wurden. Es zeigte sich, dass bei der Urinabtrennung und Speicherung Ausfällungen auftreten können, welche jedoch bei einer Verwendung von „weichem“ Regenwasser als Spülwasser deutlich reduziert werden können. Von zentraler Bedeutung ist der pH-Anstieg im Urin durch die Hydrolyse des Harnstoffes zu  $\text{NH}_4^+$ . Zur Hemmung der Harnstoffhydrolyse wurde von Hellström et al. (1999) eine Senkung des pH-Wertes durch Schwefelsäurezugabe vorgeschlagen.

- ⇒ *Der Kontrolle von Ausfällungen ist bei der Sanitärtechnik der Urinseparierung und Speicherung von Urin von grosser Bedeutung. Durch die Verwendung von weichem Regenwasser als Spülwasser können die Ausfällungen deutlich reduziert werden.*
- ⇒ *Zur Beschreibung der ablaufenden Ausfällungsprozesse existieren validierte Modelle, mit welchen Prognosen über die Relevanz der Ausfällungen unter verschiedenen verfahrenstechnischen Randbedingungen durchgeführt werden können.*

Nach der Abtrennung des Urins sind verschiedene Möglichkeiten denkbar für Speicherung, Transport und weitere Behandlung (Larsen and Gujer, 1996; Larsen and Lienert, 2003):

**Variante „Frachtausgleich“:** Diese Variante bedingt in Bezug auf die Änderung der Infrastruktur eine Urinseparierungstoilette mit einem Speicher. Der Urin wird in einem kleinen Vorratstank gespeichert (maximal 2-3 Tage). Durch ein gesteuertes Ableiten des Tankinhaltes in der bestehenden Mischkanalisation wäre es möglich, die dynamische Belastung von nährstoffeliminierenden Anlagen zu dämpfen und die Leistungsreserven deutlich zu steigern. Rauch et al. (2003) zeigte mit Hilfe von stochastischen Simulationen, dass durch eine gesteuerte Ableitung des separierten Urins eine typische Kläranlage in Bezug auf die Stickstoffbelastung um 30% entlastet würden. Bei Anlagen, welche

in Bezug auf die Nitrifikation an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit betrieben werden, könnte so ein Ausbau vermieden werden. Zusätzlich hätte das Szenario der gesteuerten Ableitung den Vorteil, dass die bei Regenwetter entlasteten  $\text{NH}_4^+$ -Frachten aus Mischwasserentlastungen um 50% reduziert werden könnten. Die restliche Abwasserinfrastruktur (Kanalisation und Abwasserreinigungsanlage) wird weiterhin betrieben. Durch dieses Szenario würde sich neben der Leistungserhöhung des Gesamtsystems ohne massive Veränderung des Systems sehr viel Know-how über das Systemverhalten gewinnen lassen (Larsen and Lienert, 2003).

⇒ *Durch eine Urinseparierung und eine gesteuerte Ableitung im bestehenden Kanalnetz zur Dämpfung von Frachtspitzen auf zentralen Kläranlagen könnten nährstoffeliminierende Anlagen um 30% entlastet werden und zusätzlich die entlasteten  $\text{NH}_4^+$ -Frachten aus Mischwasserentlastungen um 50% reduziert werden.*

**Variante „Transport im Kanalnetz und zentrale Aufbereitung“:** Der Urin wird in einem kleinen Vorratstank gespeichert (maximal 2-3 Tage), um ihn gezielt mit Hilfe einer zentralen Steuerung in der Nacht, wenn sehr wenig Abwasser im Kanalnetz fließt, zu einer zentralen ARA abzuleiten (Larsen and Gujer, 1996). Dabei ist die grosse Herausforderung die zuverlässige Überbrückung der Regenperioden, da sonst durch die Regenentlastung eine relativ konzentrierte Urinlösung in den Vorfluter gelangen könnte. Durch die Abtrennung vor der ARA in ein separates Becken, könnte er vom Abwasser getrennt aufbereitet werden. Huismann et al. (2000) zeigten mit einem Feldversuch und einer numerischen Simulation, dass die Dispersion in der Kanalisation bei einer solchen gezielten Ableitung kein Problem darstellt. Auch eine Literaturstudie zur Variabilität der Dispersionskoeffizienten in verschiedenen Kanalnetzen zeigte, dass die Dispersion in der Kanalisation im Allgemeinen klein ist (Rieckermann et al., 2004). Der Vorteil einer solchen Variante wäre die Nutzung des bestehenden Kanalnetzes als Transportmittel zu der bestehenden Infrastruktur einer zentralen ARA, wo die Urinlösung aufbereitet werden könnte. Allerdings müsste sichergestellt werden, dass keine signifikanten Verluste der konzentrierten Urinlösung im Kanalnetz auftreten (undichte Kanäle, Regenüberläufe).

⇒ *Eine Urinseparierung und eine gesteuerte Ableitung im bestehenden Kanalnetz während der Abwassernachtminima zu einer zentralen ARA stellt aufgrund der Dispersion im Kanalnetz kein Problem dar.*

⇒ *Andere Nebeneffekte wie z.B. Verluste aus undichten Kanälen, Ausgasen von  $\text{NH}_3$ , Ausfällungen, Verluste über Regenüberläufe müssten bei dieser Variante noch untersucht werden.*

**Variante „Dezentrale Urinbehandlung“:** Der Urin wird nach der Abtrennung dezentral zu Dünger aufbereitet. In Kapitel 5.4.2.3 werden verschiedene Ansätze zur Aufbereitung von Urin beschrieben. Dabei sollte neben der Rückgewinnung von Nährstoffen in fester oder flüssiger Form auch die Hormone und Pharmaka im Urin massgeblich eliminiert werden.

### 5.4.2.3 Aufbereitung von Urin zu Dünger

Bei der Aufbereitung der Urinlösung ergeben sich zwei Hauptprobleme (Pronk et al., 2004):

- Elimination von Pharmaka und Hormonen
- Erhöhung der Nährstoffkonzentration

Pronk et al. (2004) zeigen eine Übersicht über verschiedene Behandlungsmöglichkeiten von Urinlösungen zur Reduktion von Hormonen und Pharmaka. Mit einer Nanofiltration können die Pharmaka Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin zu 92 -98 % aus der Urinlösung eliminiert werden. Da jedoch Phosphat auch fast vollständig eliminiert wurde, eignet sich die Nanofiltration als einzelner Behandlungsschritt nicht zur gleichzeitigen Elimination von Pharmaka und Hormonen und Rückgewinnung einer Nährstofflösung.

⇒ *Mit einer Nanofiltration konnten die Pharmaka Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin zu 92 -98 % aus der Urinlösung eliminiert werden. Allerdings wurde auch Phosphat fast vollständig eliminiert.*

Eine Alternative zur Nanofiltration als einzelнем Behandlungsschritt wäre die von Pronk et al. (2004) vorgeschlagene Kombination der Nanofiltration mit einer Struvitfällung (Abb 36). Nach der Nanofiltration erfolgt die Hydrolyse, um dann nach Zugabe von MgO Struvit auszufällen.

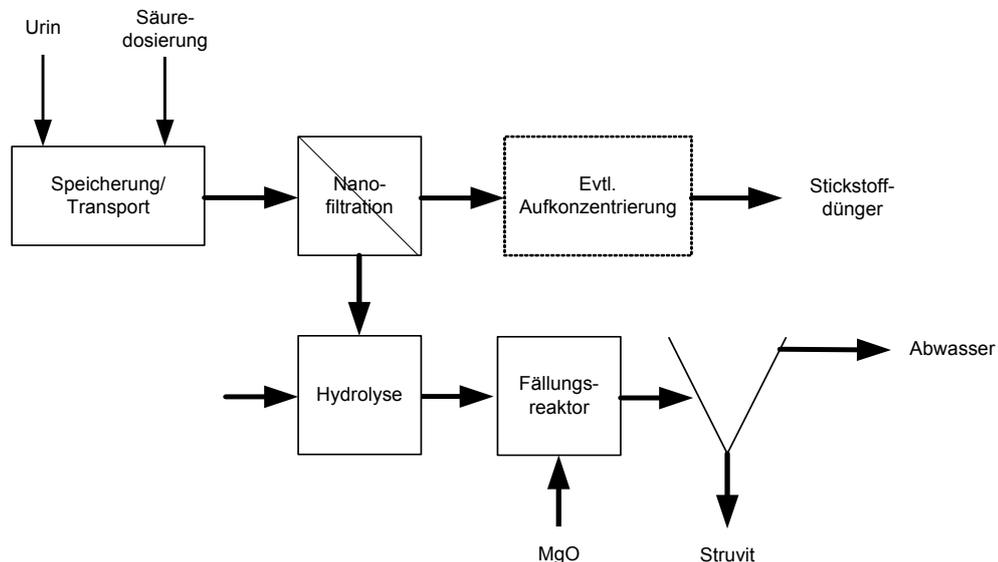


Abb 36: Nanofiltration und Struvitfällung zur Aufbereitung von Urin

Ronteltap et al. (2003) untersuchte die Thermodynamik der Ausfällung von Struvit aus Urinlösungen und validierte ein Modell zur Prognose der Ausfällungsreaktionen. Organische Komplexbildner im Urin hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Ausfällung von

Struvit. Die Qualität der Ausfällungsprodukte in Bezug auf adsorbierte Pharmaka oder Hormone wird an der EAWAG untersucht und demnächst publiziert.

Eine Alternative zum in Abb 36 gezeigten Verfahren ist die Elektrodialyse (Pronk et al., 2004). Bei diesem Prozess gelingt es die Pharmaka Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin auf der Membran zu adsorbieren. Alle anorganischen Nährstoffe im Urin passieren die Membran und könnten so zurückgewonnen werden.

⇒ *Die Behandlung des Urins mit Hilfe von Elektrodialyse ermöglicht die Trennung von Pharmaka (Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin) und Phosphaten.*

Im Sommer 2005 sind Pilotversuche mit der Elektrodialyse im Zusammenhang mit dem Pilotprojekt (Kühni et al., 2002) in der Kantonsbibliothek in Liestal geplant.

Die biologische Behandlung von Urin wurde ebenfalls im Labormassstab von Sutter und Zschokke (2003) untersucht. Es zeigte sich, dass  $17\beta$ -Estradiol sehr gut abgebaut wurde und der Abbau mit der von Joss et al. (2004) vorgeschlagenen Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden kann. Propranolol und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol wurden in den Versuchen nicht gut abgebaut. Da die Gründe dafür unklar sind, wird der biologische Abbau weiter untersucht.

Zur Erhöhung der Nährstoffkonzentration im Urin wurden schon mehrere Methoden vorgeschlagen:

- Gefriertrocknen (Holland et al., 1992)
- Gefrieren (Gulyas et al., 2004; Lind et al., 2001)
- Eindampfen (Mayer, 2002)

Maurer et al. (2002) verglichen verschiedene Behandlungsmethoden zur Aufkonzentrierung unter Berücksichtigung des Energiebedarfes. Es zeigte sich, dass eine Aufkonzentrierung mit Umkehrosmose und das Eindampfen energetisch wesentlich besser abschneiden als eine Destillation.

#### 5.4.2.4 Separate Grauwasserbehandlung

Grauwasser ist volumenmässig der grösste Teilstrom im Mischabwasser (Abb 37). Auch bezüglich der CSB-Fracht trägt das Grauwasser ca. 41% zur Gesamtfracht des Abwassers bei. Eriksson et al. (2003) untersuchten mit GC-MS-Analysen Grauwasserproben und konnten ca. 200 organische Verbindungen identifizieren. Die Hälfte der identifizierten Verbindungen waren langkettige Fettsäuren ( $C_5$ - $C_{24}$ ) und ihre Ester. Neben sehr vielen Tensiden wurden auch Biozide (z.B. Triclosan) und Duftstoffe identifiziert.

Bei der Infiltration von Grauwasser im Boden ergeben sich die Risiken einer mikrobiologischen Kontamination und einer Beeinträchtigung des Bodens und des Grundwassers durch toxische Abwasserinhaltsstoffe (Ledin et al., 2001). Das Risiko einer mikrobiologischen Kontamination durch Grauwasser wurde durch Ottoson und Stenström (2003)

untersucht. Ihre Berechnungen ergaben, dass eine Behandlung mit Sandfilter und Pflanzenkläranlage zu einer ungenügenden Hygienisierung führt (z.B. Rotavirus). Daraus entsteht bei der Bewässerung mit Grauwasser oder beim direkten Kontakt eine erhöhte Infektionsgefahr. Die erhöhte mikrobielle Kontaminationsgefahr in Grauwasserrecyclingsystemen wurde auch von Albrechtsen (2002) mit Messungen bestätigt.

⇒ *Bei einem Grauwasserrecyclingsystem besteht eine erhöhte Gefahr einer mikrobiellen Kontamination.*

Eriksson (2002) entwickelte eine Risikoanalyse zur Beurteilung von Grauwasserrecyclingsystemen. Sie zeigte, dass bei einer Einleitung von Grauwasser ins Grundwasser oder in einen See fünf von 201 identifizierten organischen Verbindungen ein erhöhtes Risikopotential aufweisen (Dibutylphthalat, LAS, Malathion, Triclosan, Hexyl cinnamic aldehyde).

⇒ *Die Infiltration von unbehandeltem Grauwasser zur Grundwasseranreicherung weist für einzelne identifizierte Abwasserinhaltsstoffe ein erhöhtes Risikopotential auf. Es stellt sich die Frage, ob sich diese Stoffe nicht durch ökologisch optimalere Stoffe ersetzen liessen.*

Sehr leistungsfähige Verfahren zur Grauwasserbehandlung mit Adsorptions- und Membranverfahren wurden von Dalhoff et al. (2003) und mit Sequencing Batch Biofilmreaktoren und nachgeschalteter Mikrofiltration von Wilderer et al. (2001) beschrieben. Um in Ländern mit eingeschränkten Trinkwasserressourcen den Trinkwasserverbrauch möglichst klein zu halten, schlug Wilderer (2004) ein System vor (Abb 37), welches eine biologische und physikalische Reinigung des Grauwassers beinhaltet. Das vorgeschlagene System könnte problemlos mit einer Urinseparierung und einer Aufbereitung des Urins ergänzt werden.

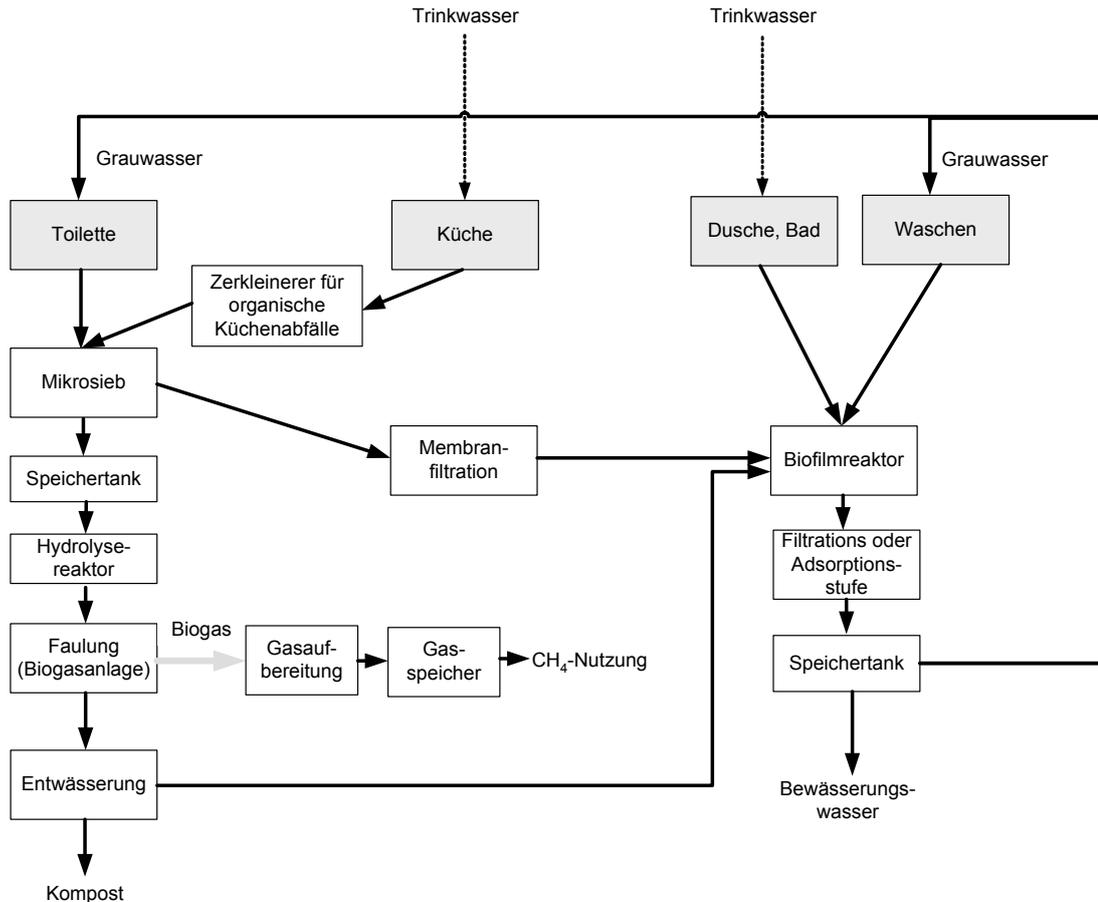


Abb 37: Dezentrales Abwassersystem mit biologischer Grauwasserbehandlung

Die Membranbiologie zur Behandlung von Grauwasser und von Abwasser bei abgelegenen Siedlungen ist mehrfach erprobt und wird bereits von verschiedenen Herstellern kommerziell angeboten.

#### 5.4.2.5 Spitalabwasser

Im Zusammenhang mit der Reduktion von Pharmaka in Gewässern stellt sich die Frage, inwiefern Spitäler als Punktquelle aus toxikologischer Sicht relevant sind. Kümmerer et al. (2000) zeigten in einer Übersichtspublikation, dass in Spitalabwässern vor allem Zytostatika, Antibiotika, Desinfektionsmittel, Hormone, chlorierte organische Verbindungen und einzelne Schwermetalle einer genauen Abklärung bedürfen. Hartmann et al. (1998) zeigten bei einem grossen Schweizer Universitätsspital, dass Fluoroquinolon - Antibiotika (z. B. Ciprofloxacin, Norfloxacin) zum grössten Teil für genotoxische Effekte im Abwasser verantwortlich waren. In einer zweiten Studie bei fünf deutschen Kliniken konnte die Resultate der ersten Studie bestätigt werden (Hartmann et al., 1999). Mit zusätzlichen Toxizitätstests wurden mutagene Effekte identifiziert, welche allerdings nicht auf bestimmte Stoffe zurückgeführt werden konnten. In einer OSPAR-Studie wurden in Abwässern von drei belgischen Spitalern ebenfalls eine genotoxische Wirkung festgestellt, welche mit chemischen Analysen nicht erklärt werden konnten (Gerritsen et al., 2004).

- ⇒ *In mehreren Spitalabwässern wurden genotoxische Effekte mit biologischen Screeningtests nachgewiesen. Eine mögliche Ursache dieser Wirkung können Fluoroquinolon - Antibiotika (v. a. Ciprofloxacin) sein.*
- ⇒ *Mit biologischen Screeningtests identifizierte mutagene Effekte bei Spitalabwässern konnten mit chemischen Analysen nicht erklärt werden.*

Aus einer Risikoanalyse für Fluoroquinolon - Antibiotika (Ciprofloxacin, Norfloxacin) resultierte, dass aufgrund der signifikanten Elimination in ARAs von 80-90% keine signifikante Risikopotential für Algen, Daphnien, Fische in Oberflächengewässern resultiert (Golet et al., 2002; Hartmann, 1998).

Zur Beurteilung der Abwasservolumina und Stofffrachten aus verschiedenen Abteilungen von Spitälern wurde in Deutschland eine umfangreiche Studie erarbeitet (DWA, 2001). Die relevanten Teilströme umfassen flüssige Laborrückstände, Desinfektionsmittel, Röntgenkontrastmittel und Pharmawirkstoffe. Für einzelne Teilströme werden zurzeit Möglichkeiten zur Abwasservorbehandlung diskutiert. Prüss et al. (1999) diskutieren in einem Übersichtsbericht vor allem das Risikopotential einzelner Abwässer und Abfälle aus verschiedenen Stationen von Spitälern und zeigen Möglichkeiten zur Abwasservorbehandlung auf. Über die Effizienz solcher Vorbehandlungsanlagen wurde sehr wenig Literatur gefunden. Chiang et al. (2003) zeigen, dass Spitalabwässer mit einer Ozonierung zwar effizient desinfiziert werden kann. Die Elimination von Pharmaka durch die Ozonierung wurde in dieser Studie jedoch nicht untersucht. Zur Klärung der Frage, ob eine Vorbehandlung von Spitalabwässern sinnvoll ist, sollte neben den Stofffrachten aus dem Spital auch berücksichtigt werden, dass einzelne Behandlungen im Spital ambulant durchgeführt werden, und dass der Stoffeintrag von Pharmawirkstoffen ins Abwasser auch zu Hause über das kommunale Kanalnetz erfolgen kann.

## 5.5 Schlussfolgerungen

### Eliminationsleistung kommunaler ARAs

- Obwohl verschiedene Pharmawirkstoffe, Hormone und Personal Care - Produkte im Zulauf von kommunalen ARAs in sehr tiefen Konzentrationen (ng/L) vorliegen, ist der biologische Abbau in nitrifizierenden kommunalen Kläranlagen für viele der untersuchten Spurenstoffe von signifikanter Bedeutung.
- Im Rahmen des Projektes „Poseidon“ wurden Eliminationsmodelle für einzelne Spurenstoffe entwickelt, welche für bestimmte Stoffklassen (Entzündungshemmer, Lipidregulatoren, Beruhigungsmittel, Antiepileptika, Moschusverbindungen, Antibiotika, Röntgenkontrastmittel, Hormone) typisch sind. Mit diesen Modellen lässt sich der Einfluss von Schlammalter, hydraulischer Aufenthaltszeit und Verdünnung des Abwassers z.B. durch Regenwasser auf die Elimination beschreiben.
- Da der biologische Abbau mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden kann, ist die Reaktorhydraulik von entscheidendem Einfluss für die Eliminationsleistung. In Serie geschaltete Einzelreaktoren (Rührkesselkaskaden) sind wesentlich optimaler als grosse volldurchmischte Becken.
- Neben dem biologischen Abbau ist die Sorption an den Belebtschlamm der zweite wichtige Prozess bei der Modellierung der Eliminationsraten von hydrophoben und positiv geladenen Spurenstoffen. Sehr gut an den Primärschlamm sorbieren die Moschusverbindungen Galaxolid und Tonalid. Das synthetische Steroidhormon  $17\alpha$ -Ethinyloestradiol und der Entzündungshemmer Diclofenac zeigten ebenfalls eine bedeutende Sorptionsfähigkeit.
- Das Ausstripfen von Pharmazeutika und Hormonen in die Gasphase ist aufgrund der relativ kleinen Henrykoeffizienten nicht relevant.
- Die Eliminationsleistungen von verschiedenen Reaktorsystemen (Belebtschlammssystem, Membranbioreaktoren, Festbettreaktoren) für untersuchte Spurenstoffe sind in nitrifizierenden Anlagen vergleichbar. Das maximal realisierbare Schlammalter in Belebtschlammanlagen liegt aufgrund der zu garantierenden Funktion der Nachklärbecken bei ca. 15 – 25 Tagen. Werden Stoffe erst bei Schlammaltern von mehr als 50 Tagen biologisch gut abgebaut (z.B. die Antibiotika Clarithromycin und Erythromycin), so kann nur mit Membranbioreaktoren, Festbettreaktoren oder biologisch aktiven Filtern eine gute Eliminationsleistung erwartet werden.
- Untersuchungen für einzelne Spurenstoffe in anaeroben Schlammfäulungsreaktoren zeigen, dass nur das Antibiotika Sulfamethoxazol und das Schmerzmittel Naproxen anaerob gut (>80%) eliminiert werden. Viele der untersuchten Stoffe zeigten unter anaeroben Bedingungen bedeutend kleinere Eliminationsraten als unter aeroben Bedingungen.
- Durch die Ozonierung von biologisch gereinigtem Abwasser können die meisten untersuchten Pharmawirkstoffe und Hormone so weit oxidiert werden, dass sie mit modernsten Analytikmethoden nicht mehr nachweisbar waren. Das Rönt-

genkontrastmittel Iopromid konnte durch Ozonierung praktisch nicht eliminiert werden.

- Da bei der Ozonbehandlung mit Konzentrationen von 2 – 10 mg/L O<sub>3</sub> die meisten gelösten organischen Spurenstoffe unvollständig mineralisiert werden, stellt sich die Frage, ob dennoch Wirkmechanismen signifikant reduziert werden. Es wurde beispielsweise für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Trinkwasser gezeigt, dass durch die Ozonbehandlung die östrogene Wirkung um zwei Grössenordnungen reduziert wurde.
- In verschiedenen Feldstudien für kommunales Abwasser und Deponiesickerwasser konnte gezeigt werden, dass sich die östrogene Wirkung durch eine nachgeschaltete Aktivkohlebehandlung signifikant verringern liess.
- Zur Beurteilung der Wirksamkeit von verschiedenen Behandlungsverfahren sollte neben chemischen Analysen auch die toxikologische Wirkung mit biologischen Testverfahren untersucht werden. Dabei sollten neben Tests zur endokrinen Wirkung auch chronische Wirkungstests durchgeführt werden, da diese für Risikoanalysen von Pharmaka von entscheidender Bedeutung sind.

### **Bedeutung der Verluste aus dem Kanalsystem**

- Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Autoren beträgt die exfiltrierte Abwassermenge aus undichten Kanälen zwischen 1 und 11% der Abwassermenge bei Trockenwetter.
- Die Stoffeinträge in den Boden infolge Abwasserverluste aus undichten Kanälen entsprechen für in der ARA gut eliminierbare Stoffe ungefähr der gleichen Grössenordnung wie die Ablauffrachten aus der Kläranlage.
- Mischwasserentlastungen bei Regenereignissen sind bei modernen Kanalnetzen bei der Betrachtung von Jahresfrachten im Vergleich zu den Ablauffrachten von ARAs mindestens eine Grössenordnung kleiner. In Bezug auf die Spitzenbelastung der Gewässer mit Abwasserinhaltsstoffen können die Regenüberläufe toxikologisch relevant sein.
- Die Verluste infolge undichter Kanäle sind unter gewissen Bedingungen relevant, da verschiedene, Pharmaka (z.B. Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Diatrizoat) in Boden-Wasser-Systemen sehr mobil sind, nicht oder nur teilweise eliminiert werden, und so ins Grundwasser gelangen können.
- Der Eintrag von Hormonen wie 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und 17 $\beta$ -Estradiol und Testosteron aus undichten Abwasserkanälen ins Grundwasser ist eher von untergeordneter Bedeutung, da diese Substanzen sehr gute Sorptionseigenschaften aufweisen und biologisch abgebaut werden.

### **Neue Abwassersysteme**

- Durch das Mischen von verschiedenen Abwasserströmen im heutigen Mischsystem können keine optimalen Prozesse in Bezug auf die Elimination der Schad-

stoffe und in Bezug auf die Rückgewinnung von Energie und Nährstoffen betrieben werden.

- Die Nährstoffe sind zum grössten Teil im Urin enthalten. Die CSB-Fracht ist in den Fäkalien etwa gleich gross wie im Grauwasser, im Urin jedoch deutlich geringer.
- Mit dem Vakuum/Biogas-Konzept kann einerseits der Wasserverbrauch für die Toilettenspülung auf 20% der heutigen Mengen reduziert werden und andererseits das Schwarz- oder Braunwasser in konzentrierter Form abgetrennt werden, was eine Grundvoraussetzung für eine effizienten anaerobe Behandlung ist.
- Die rezyklierbare Energie aus Biogasanlagen für die dezentrale Behandlung von Schwarzwasser und Küchenabfällen entspricht etwa dem doppelten Energiebedarf von zentralen Abwasserreinigungsanlagen. Eine konzentrierte Fassung des Schwarzwassers mit einem Vakuumsystem ist allerdings Grundvoraussetzung für eine effiziente anaerobe Behandlung.
- Der Kontrolle von Ausfällungen ist bei der Sanitärtechnik der Urinseparierung und Speicherung von Urin von grosser Bedeutung. Durch die Verwendung von weichem Regenwasser als Spülwasser können die Ausfällungen deutlich reduziert werden.
- Zur Beschreibung der ablaufenden Ausfällungsprozesse bei der Urinseparierung existieren validierte Modelle, mit welchen Prognosen zur Relevanz von Ausfällungen unter verschiedenen verfahrenstechnischen Randbedingungen durchgeführt werden können.
- Durch eine Urinseparierung und eine gesteuerte Ableitung im bestehenden Kanalnetz zur Dämpfung von Frachtspitzen auf zentralen Kläranlagen könnten nährstoffeliminierende Anlagen um 30% entlastet werden und zusätzlich die entlasteten  $\text{NH}_4^+$ -Frachten aus Mischwasserentlastungen um 50% reduziert werden.
- Eine Urinseparierung und eine gesteuerte Ableitung im bestehenden Kanalnetz während der Abwasserminima in der Nacht zu einer zentralen ARA stellt aufgrund der Dispersion im Kanalnetz kein Problem dar. Andere Nebeneffekte wie z.B. Verluste aus undichten Kanälen, Ausgasen von  $\text{NH}_3$ , Ausfällungen, Verluste über Regenüberläufe müssten bei dieser Variante noch untersucht werden.
- Mit einer Nanofiltration konnten die Pharmaka Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin zu 92 -98 % aus der Urinlösung eliminiert werden. Allerdings wurde auch Phosphat fast vollständig eliminiert.
- Die Behandlung des Urins mit Hilfe der Elektrodialyse ermöglicht die Trennung von Pharmaka (Propranolol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin) und Phosphaten.
- Da unter Trinkwasserbedingungen verschiedene Pharmaka und vor allem die Hormone  $17\alpha$ -Ethinylestradiol,  $17\beta$ -Estradiol und Estron sehr gut an Aktivkohle adsorbieren, wäre eine Behandlung mit Aktivkohle und anschliessende Struvitfällung zu prüfen.
- Bei einem Grauwasserrecyclingsystem besteht eine erhöhte Gefahr einer mikrobiellen Kontamination.

- Die Infiltration von unbehandeltem Grauwasser zur Grundwasseranreicherung weist für einzelne identifizierte Abwasserinhaltsstoffe ein erhöhtes Risikopotential auf. Es stellt sich die Frage, ob sich diese Stoffe nicht durch ökologisch unbedenklichere Stoffe ersetzen liessen.
- Bei mehreren Spitalabwässern wurden mit biologischen Screeningtests genotoxische Effekte nachgewiesen.
- Mit biologischen Screeningtests identifizierte mutagene Effekte bei Spitalabwässern konnten mit chemischen Analysen nicht erklärt werden.



## 6 Fazit

### 6.1 Organische Mikroverunreinigungen – ein Schadstoffproblem?

Organische Mikroverunreinigungen wurden in den Gewässern der Schweiz und im Ausland mehrfach gemessen. Die Umweltforschung hat sich dem Problemfeld Mikroverunreinigungen bezüglich Vorkommen und Wirkungen in der Umwelt verstärkt angenommen. Es konnten für einzelne Stoffe schädliche Wirkungen bei sehr tiefen Konzentrationen auf aquatische Organismen nachgewiesen und teilweise deren Wirkmechanismen aufgezeigt werden. Für die Erkennung von problematischen Stoffen im Spurenbereich sowie deren Priorisierung beim Inverkehrbringen fehlen die Beurteilungsgrundlagen und standardisierbare Methoden. **Aufgrund des heutigen Wissensstands kann deshalb nicht abschliessend beurteilt werden, in welchem Ausmass organische Mikroverunreinigungen eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen.** Die vorliegende Studie hat die folgenden wichtigsten Herausforderungen an die zukünftige Stoffbeurteilung identifiziert:

#### Datenlage

Gemessen an der grossen Anzahl heute eingesetzter Stoffe existieren wenige Daten zu Produktions- oder Verbrauchsmengen und zu physikalisch/ chemischen, biologischen und toxikologischen Stoffeigenschaften, oder sie sind für die Öffentlichkeit und Behörden nicht zugänglich. Eine Priorisierung bezüglich Umwelteinflüssen und Emissionen ist daher stark erschwert. Existierende Prioritätenlisten decken nur einen kleinen Teil von potentiellen Mikroverunreinigungen ab, da sie Stoffe im Spurenbereich zu wenig berücksichtigen. Auch neuere Priorisierungsverfahren, wie das COMMPS- und DYNAMEC- (OSPAR) Verfahren zur besseren Eingrenzung potentieller Schadstoffe aus der grossen Menge von existierenden Stoffen, greifen nur beschränkt bei Mikroverunreinigungen, da sie sich auf die klassische Betrachtung von Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität (PBT) abstützen. Die Umweltrelevanz von organischen Stoffen im Spurenbereich ist mit dem klassischen PBT-Ansatz allerdings nicht so einfach zu erklären, wie im folgenden weiter ausgeführt wird.

#### Transportverhalten

Es zeigt sich, dass auch Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit als relevante organische Mikroverunreinigungen in Gewässern auftreten können. Die Tendenz, sich an Feststoffe anzulagern wird für einige organische Mikroverunreinigungen unterschätzt, wenn die Sorption grösstenteils auf elektrostatischen Kräften beruht (z.B. viele Veterinärpharmaka oder Antibiotika). Dies muss insbesondere in Prognosemodellen zur Abschätzung der Elimination über den Belebtschlamm aus Kläranlagen berücksichtigt werden. Unterschiedliche Sorptionsmechanismen können aber auch dazu führen, dass Stoffe partikelgebunden mit Aerosolen verfrachtet werden und damit auch bei geringer Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit im Spurenbereich in Gewässer gelangen.

### **Persistenz**

Basierend auf dem heutigen Wissensstand ist es fraglich, ob organische Mikroverunreinigungen überhaupt zum Wachstum von Mikroorganismen beitragen. Vielmehr ist deren Abbau wahrscheinlich nur gemeinsam (cometabolisch) mit einem gut nutzbaren Wachstumssubstrat möglich. Bei tiefen Konzentrationen in Gewässern ist der biologische Abbau durch eine Ineffizienz des Energiestoffwechsels (geringer Massentransfer in die Mikroorganismen, ineffiziente Enzymkinetik, fehlende Induktion der Abbauenzyme, Substrataffinität) limitiert. Bei Standardtestverfahren zur Bestimmung des biologischen Abbaus werden Stoffe in hohen Konzentrationen eingesetzt. Deshalb sind sie nur bedingt auf Abwasserreinigungsanlagen oder aquatische Umweltsysteme übertragbar und erlauben keine Aussagen zur Abbaubarkeit der Stoffe im Spurenbereich. Neuere Standardtestverfahren für die Beurteilung der Abbaubarkeit bei tiefen Stoffkonzentrationen sind analytisch sehr aufwändig und erlauben weiterhin keine Aussagen für Konzentrationen unterhalb von Konzentrationen von 1 µg/L. Die heutigen Forschungsmethoden dazu sind zwar weiter fortgeschritten als die standardisierten Verfahren, doch sind sie sehr aufwändig und die Resultate lassen sich häufig nicht auf reale Systeme übertragen. Für die Beurteilung des Abbaus in der Abwasserreinigung und in der Umwelt, sowie bei der Entwicklung von standardisierten Testverfahren besteht daher ein grosser Forschungsbedarf.

### **Metaboliten**

Von einer Vielzahl organischer Mikroverunreinigungen wurden Abbauprodukte (Metaboliten) in Gewässern nachgewiesen. Sie können sich in ihrer Persistenz, ihrem Transportverhalten und ihrer Toxizität vom Ausgangsstoff unterscheiden und sollten daher bei der Risikobewertung eines Stoffes miteinbezogen werden. Abgesehen von der Stoffgruppe „Pflanzenschutzmittel“, welche bereits besser untersucht wird, besteht ein Nachholbedarf bei der Bestimmung von Abbauwegen vieler potentieller organischer Mikroverunreinigungen. Zusätzlich sollten theoretische Prognoseansätze entwickelt, oder bestehende Modelle im Hinblick auf ihre Aussagekraft für natürliche Umweltsysteme weiterentwickelt werden.

### **Toxikologische Endpunkte**

Die heute verfügbaren toxikologischen Endpunkte sind nicht ausreichend zur Beurteilung potentiell toxischer Effekte von organischen Mikroverunreinigungen. Es werden zwar für nicht routinemässig untersuchte toxikologische Endpunkte wie z.B. endokrine Effekte, die durch Stoffe im Spurenbereich ausgelöst werden können, zur Zeit neue Testverfahren entwickelt resp. bestehende Testverfahren erweitert. Die ökologische Relevanz der einzelnen Effekte ist jedoch sehr unterschiedlich und eine anschliessende Bewertung oft nicht möglich. Entsprechende Testverfahren sollten weiterentwickelt und als zusätzliche Endpunkte bei der Chemikalienbewertung miteinbezogen werden.

### **Stoffgemische**

Organismen können gegenüber einer Vielzahl von chemischen Stoffen exponiert sein. Chemikalien, deren Effekte sich an denselben Endpunkten manifestieren, wirken in der

Regel additiv. Chemikalien, welche an unterschiedlichen Orten im Organismus Effekte hervorrufen können, interagieren nicht miteinander und die Wirkung ist daher nicht additiv. Diese Interaktionen werden punktuell für einige Stoffe verstanden, doch bestehen für die Gesamtheit aller potentiellen organischen Mikroverunreinigungen grosse Wissenslücken.

### **Dynamik der Exposition**

In natürlichen Systemen ist die Dynamik der Exposition entscheidend, welche in den bestehenden Risikobewertungsansätzen nicht berücksichtigt wird. Kurzzeitige, saisonal bedingte Konzentrationsspitzen können akute Effekte verursachen. Eine längerfristige Exposition kann zu chronischen Wirkungen und zu sekundären toxischen Effekten führen. Die heute angewandten toxikologischen Testverfahren reflektieren nicht die Verhältnisse bei chronischen Belastungen über lange Zeiträume, während der sich auch Stoffe mit geringem Bioakkumulationspotential anreichern können. Langfristige Expositionen bei tiefen Konzentrationen können die generelle Widerstandskraft von Organismen herabsetzen und diese anfälliger für Krankheiten machen. Dies erfordert generell eine Diskussion über Dosis- und Wirkungsbeziehungen und somit auch eine Neubewertung des Konzepts der No-effect-concentration (NOEC).

### **Einzelstoffanalytik und Summenparameter**

Für die Risikobewertung von Stoffen stützen sich die meisten Priorisierungsmethoden auf Messdaten von Einzelstoffen oder Summenparametern in Umweltkompartimenten oder auf abgeschätzten Umweltkonzentrationen basierend auf Modellrechnungen. Die heutige Messtechnik erlaubt zwar den Nachweis von Einzelstoffen in sehr tiefen Konzentrationen, doch wird natürlich nur gefunden wonach man sucht. Ausserdem ist die Einzelstoffanalytik zeitlich und finanziell sehr aufwändig. Methoden, welche eine möglichst grosse Anzahl an Stoffen im Spurenbereich simultan erfassen können fehlen weitgehend.

### **Biologische Testsysteme**

Mit biologischen Testsystemen können heute verschiedene Wirkmechanismen (akute, chronische, genotoxische, endokrine, teratogene, etc.) in wässrigen Umweltproben nachgewiesen werden. Sie erlauben eine grobe Beurteilung der Qualität der Abläufe aus verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen. Durch eine Kombination von physikalisch-chemischen Fraktionierungsmethoden mit biologischen Testsystemen und begleitender Analytik (Toxicity Identification Evaluation - TIE) können die Schadstoffe grob charakterisiert werden, was einen gezielteren Einsatz der Einzelstoffanalytik erlaubt. Eine Identifikation der aus toxikologischer Sicht relevanten Stoffe gelingt bisher nur selten.

## **6.2 Phosphor und Stickstoff – rezyklierbare Ressourcen?**

Phosphor ist eine weltweit limitierte Ressource, welche je nach Verbrauchsszenario noch ca. 100 bis 500 Jahre verfügbar ist. Die Verbrennung von Klärschlamm und Tier-

mehl führt heute zu einem Verlust von Phosphor und ist deshalb als Lücke in einem nachhaltigen Ressourcenkreislauf zu betrachten. Mit dem Ausbringverbot für Klärschlamm werden die darin enthaltenen Phosphor- und Stickstofffrachten nicht mehr als Teil des Düngedarfs der Landwirtschaft eingesetzt. Demgegenüber sind die Nährstoffbilanz in der Schweizer Landwirtschaft bezüglich Phosphor und Stickstoff heute noch nicht ausgeglichen. Es werden Düngüberschüsse ausgetragen, welche entweder im Boden akkumulieren (Phosphor), in die Luft entweichen und unsere Ökosysteme überdüngen (Ammoniak) oder ins Grundwasser ausgewaschen werden (Nitrat). Es stellt sich die Frage, ob beim Einsatz von Mineraldünger dieser nicht durch Dünger aus rezyklierten Nährstoffen ersetzt werden könnte. Eine Phosphorbilanz für die Schweiz zeigte, dass die Phosphorfrachten im Abwasser und im Tiermehl im Vergleich zu den eingesetzten Mineraldüngerfrachten beträchtlich sind und deshalb eine Rückgewinnung des Phosphors aus diesen Stoffflüssen einen bedeutenden Anteil zum Gesamtdüngerbedarf leisten könnte.

Analysen von möglichen Rezyklierungsverfahren für Phosphor zeigen, dass mit einer Rückgewinnung aus dem Klärschlamm oder der Verbrennungsasche zwar 90% der Phosphorfracht im Abwasser erfasst würden, Phosphor aber nur durch einen beträchtlichen Chemikalien- und Energieeinsatz von Schadstoffen (z.B. Schwermetalle) getrennt werden kann. Die bisher publizierten Verfahren werden erst vereinzelt grosstechnisch erprobt. Detaillierte Analysen der Ressourcenverbräuche und der Kosten sind deshalb praktisch nicht verfügbar. Die Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser (in hochkonzentrierter Form aus Urin oder in verdünnter Form in Kläranlagen) hat gegenüber den Verfahren zur Abtrennung aus Feststoffen (Klärschlamm oder Asche) den Vorteil, dass Phosphat in gelöster Form vorliegt. Die maximal rückgewinnbare P-Fracht wäre jedoch kleiner als bei einer Rückgewinnung aus Feststoffen. Mit den bisher im Laborstabsstab erprobten Verfahren der Struvitfällung und Nanofiltration kann der Phosphor effizient aus dem Urin abgetrennt werden. Zur Erzeugung eines in Bezug auf organische Schadstoffe unbedenklichen Recyclingphosphorproduktes müsste ein allfälliges Produkt sicherlich noch nachbehandelt werden.

Stickstoff ist in der Atmosphäre praktisch unbegrenzt verfügbar. Die Rückgewinnung von Ammoniak aus Abwasser als Düngerersatz ist energetisch aufwendiger als die Erzeugung mit dem Haber-Bosch-Verfahren. Deshalb wurden Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff in diesem Bericht nur am Rande behandelt.

Obwohl heute Nährstoffe aufgrund der Gefahr der Eutrophierung und des Grundwasserschutzes vor allem aus dem Abwasser eliminiert werden müssen, stellt sich im Sinne von Nachhaltigkeitsüberlegungen bei der Diskussion von neuen Abwassersystemen zur Reduktion von Mikroverunreinigungen auch die Frage, wie mit diesen Verfahren Nährstoffe effizient rezykliert werden könnten.

### **6.3 Herausforderungen an die Siedlungsentwässerung und Abwasserreinigung**

Die Zielsetzung der heutigen Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung ist auf Kohlenstoff- und Nährstoffelimination ausgerichtet. Sie berücksichtigt weder die Emissionen

von organischen Mikroverunreinigungen noch die Rückgewinnung von Nährstoffen. Dementsprechend sind die technischen Systeme nicht auf die beiden Problemkreise ausgerichtet. Im Sinne des Vorsorgeprinzips und insbesondere im Zusammenhang mit dem steigenden Erneuerungsbedarf der Entwässerungssysteme müssen langfristig quantitative Ziele zur Emissionsreduktion und Elimination von organischen Mikroverunreinigungen, sowie zum Nährstoff-Recycling erarbeitet werden.

### **Eliminationsleistung bestehender kommunaler Kläranlagen**

Verschiedene experimentelle Studien an Einzelstoffen zeigen, dass bestehende kommunale Kläranlagen einen signifikanten Beitrag zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen wie Pharmaka und endokrin wirksamen Substanzen leisten können. Für einzelne Hormone und Pharmaka wurden Modelle entwickelt, um den Einfluss verschiedener verfahrenstechnischer Randbedingungen auf die Eliminationsleistung zu prognostizieren. Verfahrenstechnische Schlüsselgrößen sind das Schlammalter, die hydraulische Aufenthaltszeit, die Redoxbedingungen und die Reaktorhydraulik. Ein zentrales Problem der Prognose zur Eliminationsleistung stellt die grosse Anzahl und Vielfalt potentieller Schadstoffe dar, welche sich beim Abbau gegenseitig beeinflussen können. Insbesondere bei sehr tiefen Konzentrationen werden Stoffe teilweise nur in Anwesenheit eines weiteren Substrates abgebaut und nicht als Kohlenstoffquelle für das Bakterienwachstum genutzt. Solche Prozesse konnten zwar für einzelne Stoffe nachgewiesen werden, doch werden die beim Abbau bei sehr tiefen Konzentrationen beteiligten Prozesse nur ungenügend verstanden. Die Entwicklung von zuverlässigen Modellen zur Prognose der biologischen Abbaubarkeit und zur Sorption an den Belebtschlamm aufgrund der Stoffeigenschaften sind sehr wichtig, da der experimentelle Aufwand zur Beschreibung dieser Prozesse gross ist. Neben der Beurteilung der vorhandenen Leistung und des Optimierungspotentials bestehender Anlagen sollten auch der Einsatz von erweiternden Massnahmen wie z.B. einer nachgeschalteten Ozonierung oder einer zusätzlichen Aktivkohlefiltrationsstufe auf Effizienz und Wirtschaftlichkeit geprüft werden.

### **Bedeutung von Verlusten aus dem Kanalsystem**

Zwischen 1 bis 11% der Abwassermenge exfiltriert aus undichten Kanälen ins Grundwasser. Da diese Stoffeinträge in den Boden im Vergleich zur Leistung von zentralen Kläranlagen je nach Stoff und dessen Eigenschaften relevant sein können, sind die im Rahmen des europäischen Forschungsprogramm APUSS entwickelten Messverfahren und Prognosemodelle der Exfiltration von grosser Bedeutung für die Entscheidungsfindung zur Optimierung von Kanalnetzen. Zusammen mit den momentan laufenden Zustandserhebungen der Kanalisationsnetze wird die Bedeutung der Exfiltration für ganze Einzugsgebiete in den nächsten Jahren zuverlässig abgeschätzt werden können.

Um den Einfluss auf die Grundwasserqualität zu beurteilen, muss neben der Exfiltrationsrate auch das Verhalten der Schadstoffe im Boden bekannt sein. Aufgrund publizierter experimenteller Studie sorbieren die Hormone  $17\alpha$ -Ethinyloestradiol,  $17\beta$ -Estradiol und Testosteron gut an Bodenpartikel und werden so gut biologisch abgebaut, so dass sie im Grundwasser bisher praktisch nicht nachgewiesen werden konnten. Einzelne Pharmaka wie z.B. Carbamazepin oder Sulfamethoxazol sind im Boden sehr mobil und

werden nicht oder nur unvollständig abgebaut. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei zukünftigen Beurteilungen der Reinigungsleistung verschiedener Entwässerungssysteme neben Massnahmen an der Quelle, bei Kanalisation und Abwasserreinigungsanlagen auch das Verhalten im Boden mitberücksichtigt werden sollte.

Mischwasserentlastungen bei Regenereignissen sind bei modernen Kanalnetzen bei der Betrachtung von Jahresfrachten im Vergleich zu den Ablauffrachten von ARAs mindestens eine Grössenordnung kleiner. In Bezug auf die Spitzenbelastung der Gewässer mit Abwasserinhaltsstoffen können die Regenüberläufe aus toxikologischer Sicht jedoch relevant sein. Im Allgemeinen sind die diffusen Emissionen aus dem Kanalsystem aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Stoffe, und der zeitlichen Variabilität der Konzentrationen sehr schwer abzuschätzen. Stochastische Modelle zur Abbildung des Verhaltens der Schadstoffe in Kanalsystemen unter Berücksichtigung der Unsicherheit können einen wesentlichen Beitrag zur Entscheidungsfindung bei der Optimierung von Kanalnetzen beitragen.

### **Neue Abwassersysteme**

Obwohl das Mischkanalsystem mit zentralen Kläranlagen die heutigen gesetzlichen Anforderungen zuverlässig und mit grossem Komfort erfüllt, weist es einige Schwachstellen auf. Durch undichte Kanäle exfiltriert ein Teil des ungereinigten Abwassers in den Boden. Zusätzlich wird das ursprünglich hochkonzentrierte Abwasser im Kanalnetz stark verdünnt, was zu einer beträchtlichen Reduktion des Eliminationspotentials führt. Auch die Mischung verschiedener Abwässer führt zu nicht optimalen Reinigungsprozessen, um Einzelstoffe zu eliminieren und Ressourcen zu rezyklieren. Neue dezentrale Abwassersysteme basieren alle auf der in der Industrie schon seit längerer Zeit angewandten Idee, einzelne oder mehrere Ströme nicht ins Mischabwasser zu leiten und dadurch eine effiziente Behandlung zu ermöglichen.

Die separate Abtrennung und Behandlung von Fäkalien mit z.B. einem Vakuum/Biogas-System kann die Belastung der Gewässer bei Regenereignissen reduzieren und die zentrale Abwasserreinigungsanlagen entlasten. Sie ermöglicht gleichzeitig auch die Rückgewinnung von Energie aus der anaeroben Behandlung. Vakuumtoiletten werden schon seit Jahren erfolgreich in Eisenbahnen, Flugzeugen und Spitälern eingesetzt. Auch in zwei Pilotprojekten wurde die Anwendbarkeit eines Vakuumnetzes gezeigt. Die Investitionskosten eines solchen Vakuumsystems sind jedoch etwa drei Mal höher als das heutige System. Die wirtschaftliche Grösse von solchen Systemen sollte vor allem bei grösseren Neubauzonen oder Arealumnutzungen geprüft werden.

Eine Urinseparierung ermöglicht eine Rückgewinnung von Nährstoffen und bei einer effizienten Behandlung von organischen Mikroverunreinigungen wie Pharmaka und Hormonen eine signifikant erhöhte Reinigungsleistung des Gesamtabwassersystems. Zusätzlich würden zentrale Kläranlagen entlastet und Schadstoffeinträge in Gewässer und Böden durch Verluste aus dem Kanalnetz reduziert. Die bisher durchgeführten Pilotprojekte und Laborstudien zeigen, dass die Abtrennung einer hochkonzentrierten Urinlösung technisch möglich ist. Zentrale Probleme sind beispielsweise die Ausfällungen von Struvit und Hydroxiapatit in den Sanitärinstallationen, oder der Transport der

separierten Urinlösung zu einer zentralen Aufbereitungsanlage. Zurzeit wird an verschiedensten technischen Möglichkeiten und Lösungen gearbeitet. Die Umsetzung der Urinseparierung im heutigen System würde grosse sanitärtechnische Veränderungen verursachen und müsste daher im Zuge des Erneuerungsbedarfes stufenweise erfolgen. Eine stufenweise Anpassung von Abtrennungs-, Transport- und Aufbereitungssystemen würde auch eine sukzessive Verbesserung solcher neuer Systeme ermöglichen.

Grauwasser (Bad- und Küchenabwasser) entspricht dem grössten Volumenanteil des Mischwassers. Bei einer Rezyklierung des Grauwassers z.B. zu Bewässerungszwecken können vor allem bei flachen Kanalnetzen partikuläre Abwasserinhaltsstoffe abgelagert werden und es entstehen Geruchsprobleme durch Schwefelwasserstoff. Bei einem Grauwasserrecycling muss neben der Verhinderung einer mikrobiellen Kontamination auch der vollständige Abbau der Schadstoffe im Grauwasser gewährleistet werden. Aufgrund von Risikoanalysen wurde gezeigt, dass einzelne organische Stoffe im Grauwasser ein Risikopotential darstellen können. Eine Reduktion dieses Risikos könnte durch die Substitution der Problemstoffe durch biologisch besser abbaubare und weniger toxische Stoffe erfolgen.

Neue dezentrale Verfahren zur Abwasserbehandlung werden momentan intensiv erforscht, um die Prozesse zu verstehen und die verfahrenstechnischen Randbedingungen zu evaluieren. Im Moment laufen mehrerer Pilotprojekte, welche die grosstechnische Umsetzung dieser Technologien untersuchen. Um jedoch mit dem heutigen Kanalisationsystem finanziell konkurrenzieren zu können, sind neben diesen Abklärungen zur Machbarkeit auch grosse industrielle Stückzahlen und eine Weiterentwicklung durch die Industrie notwendig. Erst durch die mögliche Konkurrenz zum heutigen Mischkanalsystem als Monopollösung besteht für die Industrie ein echter Anreiz, um innovative, leistungsfähige, flexible und kostengünstige Abwasserentsorgungssysteme zu entwickeln.

### 6.4 Ansätze für eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung

Ausgehend von den heutigen und in der Zukunft möglichen Anforderungen an den Gewässerschutz lässt sich eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung auf vier Umsetzungsstufen definieren (Abb 38):

- **Stoffe in Verkehr bringen:** Beinhaltet die Reglementierung wie Stoffe in den Verkehr gebracht und damit potentiell emittiert werden können. Massnahmen können basierend auf dem Kausal- oder dem Vorsorgeprinzip getroffen werden.
- **Lokale Massnahmen:** Beinhalten Massnahmen am Ort des Anfalles des Abwassers (z.B. Separierung eines Abwasserstromes in Haushalten, Abwasservorklärung in Industriebetrieben und Spitälern, etc.)
- **Zentrale Massnahmen:** Beinhalten Massnahmen im Bereich Transportsystem (Kanalisation) und Reinigungssystem (ARA).
- **Monitoring / Erfolgskontrolle:** Beinhaltet ein Konzept zur Überprüfung und Erfolgskontrolle der getroffenen Massnahmen.



Abb 38: Ansätze für eine Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung auf vier Umsetzungsstufen

Grundlegend für die Strategie ist die Definition der Vorsorgeziele. Idealerweise werden quantitative Ziele definiert, wenn die Relevanz der Gewässerbelastung durch organische Mikroverunreinigungen und eine Notwendigkeit einer Nährstoffrückgewinnung genügend bekannt ist. Wie diese Studie allerdings zeigt, ist dies nicht der Fall. Für die Bereitstellung von standardisierten Methoden zur Erkennung und Priorisierung von organi-

schen Mikroverunreinigungen beispielsweise wird die Forschung noch längere Zeit benötigen und keine vollumfassenden und abschliessenden Rezepte liefern können. Gleichzeitig ist die Stoffvielfalt und die Art der Anwendung und damit die Emissionssituation einem stetigen Wandel unterworfen. Diese Unsicherheiten müssen bei der Definition von Zielen im Gewässerschutz Rechnung getragen werden, so dass neue Erkenntnisse und Anforderungen antizipiert werden können. Parallel zu den Zielen im Gewässerschutz sollten auch die Ziele zur Ressourcenschonung definiert werden, da neue Massnahmen auch einen Einfluss auf die Stoffflüsse von Phosphor und Stickstoff haben können und somit koordiniert getroffen werden sollten.

Die konkreten Ziele im Gewässerschutz, sowie zur Ressourcenschonung müssen laufend dem neuen Wissensstand und technischen Verbesserungen angepasst werden. Eine Strategie wie in Abb 38 zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung sollte daher möglichst in einem iterativen Prozess umgesetzt werden (Abb 39). Die Auswirkungen insbesondere auf die Kosten können vielseitig sein und sollten vorgängig durch die Studie von Handlungsoptionen abgeschätzt werden.

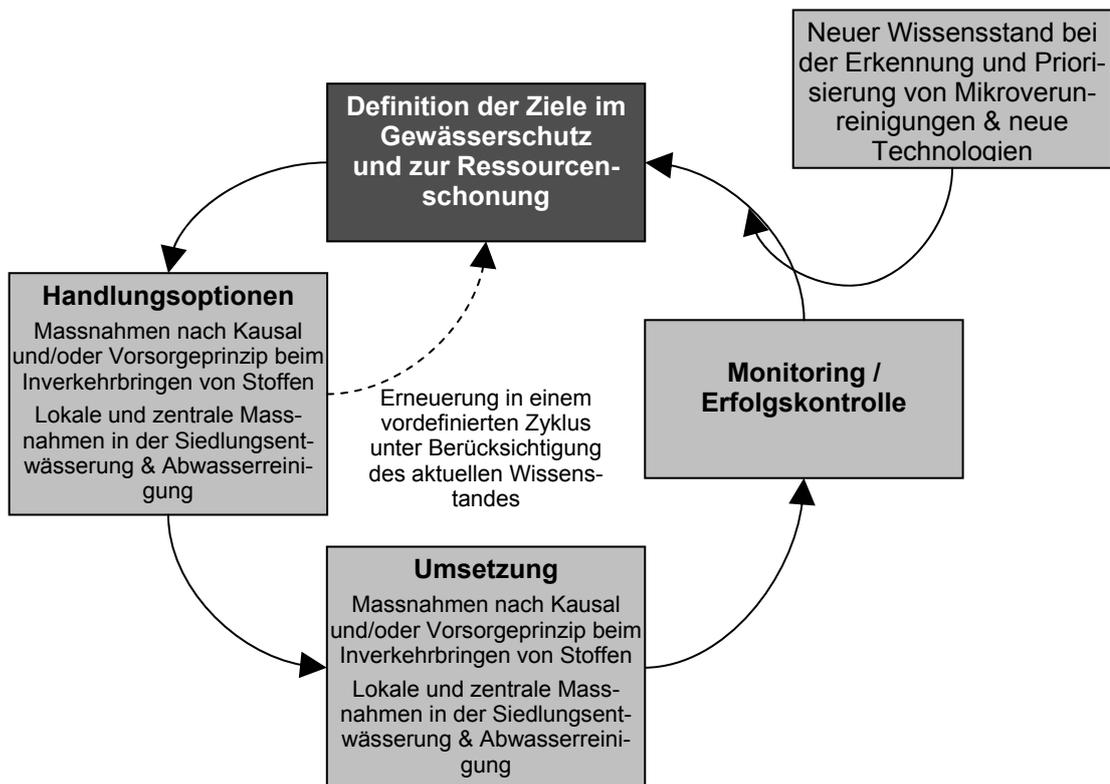


Abb 39: Iteratives Vorgehen zur Umsetzung der Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung für eine möglichst flexible Siedlungsentwässerung & Abwasserreinigung.

## Literatur

- Aerni, H.R., Kobler, B., Rutishauser, B.V., Wettstein, F.E., Fischer, R., Giger, W., Hungerbühler, A., Marazuela, M.D., Peter, A., Schönenberger, R., Vogeli, A.C., Suter, M.J.F. and Eggen, R.I.L., 2004. Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378: 688-696.
- AFU St.Gallen, 2003. Pestizide in St.Galler Fließgewässer und im Grundwasser. Umwelt Facts (Ein Informationsblatt des Amtes für Umweltschutz des Kantons St.Gallen), 2/03: 6.
- Ahel, M., Giger, W. and Koch, M., 1994a. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Resources*, 28: 1131-1142.
- Ahel, M., Giger, W. and Schaffner, C., 1994b. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. occurrence and transformation in rivers. *Water Res.*, 28: 1143-1152.
- Ahel, M., Molnar, E., Ibric, S. and Giger, W., 2000. Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. *Water Sci. Technol.*, 42: 15-22.
- Albrechtsen, H.J., 2002. Microbiological investigations of rainwater and graywater collected for toilet flushing. *Water Sci. Technol.*, 46: 311-316.
- Alder, A.C., Siegrist, H., Fent, K., Egli, T., Molnar, E., Poiger, T., Schaffner, C. and Giger, W., 1997. The fate of organic pollutants in wastewater and sludge treatment: significant processes and impact of compound properties. *Chimia*, 51: 922-928.
- Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B. and Ternes, T.A., 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4021-4026.
- Angel, R., 1999. Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate. *Env. Technol.*, 20: 709-720.
- ARCEM, 2003. Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer - Ein Risiko? Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators, Umweltbundesamt GmbH, Wien.
- ATV, 2003. Phosphorrückgewinnung, Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1. *Korrespondenz Abwasser*, 50: 805-814.
- AWBR, 2000. Jahresbericht. Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein, Stuttgart, Deutschland.
- AWEL, 2004a. Mikroverunreinigungen in Gewässern. Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft - Abteilung Gewässerschutz, Zürich, Schweiz.
- AWEL, 2004b. Pestizide in Fließgewässern des Kanton Zürich. Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft - Abteilung Gewässerschutz, Zürich, Schweiz.
- AWEL, 2004c. Untersuchung von Pestiziden in Oberflächengewässern und im Grundwasser des Kantons Zürich 2003. Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft - Abteilung Gewässerschutz, Zürich, Schweiz.
- Backhaus, T., Altenburger, R., Arrhenius, A., Blanck, H., Faust, M., Finizio, A., Gramatica, P., Grothe, M., Junghans, M., Meyer, W., Pavan, M., Porsching, T., Scholze, M., Todeschini, R., Vighi, M., Walter, H. and Grimme, L.H., 2003. The BEAM-project: prediction and assessment of mixture toxicities in the aquatic environment. *Continental Shelf Research*, 23: 1757-1769.
- Badriyha, B.N., Ravindran, V., Den, W. and Pirbazari, M., 2003. Bioadsorber efficiency, design and performance forecasting for alachlor removal. *Water Res.*, 37: 4051 - 4072.
- BAG, 2002. Schweizerisches Lebensmittelbuch. Bundesamt für Gesundheit, Bern.
- Bally, M. and Egli, T., 1996. Dynamics of substrate consumption and enzyme synthesis in *Chelatobacter heintzii* during growth in carbon-limited continuous culture with different mixtures of glucose and nitrilotriacetate. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62: 133-140.
- Balmer, M.E., Buser, H.-R., Müller, M.D. and Poiger, T., 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish in Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 953-962.

- Balsiger, C., 2000. Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung belasten Gewässer - Teilweise zu hohe Pestizidkonzentrationen in den Gewässern. *Umwelt Praxis Zürich*, 24: 41-43.
- Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A. and Samperi, R., 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 5059-5066.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Pavan, P. and Cecchi, F., 2001. Struvite crystallization in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new full-scale plant at Treviso (Italy). 2nd international conference on recovery of phosphate from sewage and animal wastes, 12-14 März 2001, Noordwijkerhout, Holland.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M. and Cecchi, F., 2000. Struvite crystallization: feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water. Res.*, 34: 3033 – 3041.
- Behnke, S., 2003. Vacuum sewers - an element in ecosan systems. Proceedings of the 2nd international symposium on ecological sanitation, April 2003, Lübeck, 479 - 482.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P. and Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review. *Water. Res.*, 38: 2795 - 2809.
- Berg, M., Zwank, L., Bolotin, J., Aeppli, C., Häner, A., Möller, M., Munz, C. and Ziegler, U., 2005. Einzelstoff-Isotopenanalyse zur Beurteilung des Abbauverhaltens von Methyl-tert-butylether (MTBE) an einem Altlastenstandort. *Altlasten Spektrum*, 1 (2005): 20-26.
- Berger, C., Lohaus, J., Wittner, A. and Schäfer, R., 2002. Condition of sewers in Germany – results of the ATV-DVWK inquiry 2001. *Korrespondenz Abwasser*, 49: 302 - 311.
- Beurer, P. and Geering, F., 2002. Klärschlamm – wohin? *GWA*, 82: 177 - 183.
- Bishop, P.K., Misstear, B.D., White, M. and Harding, N.J., 1998. Impacts of sewers on groundwater quality. *Journal of the chartered Institution of Water and Environment Management*, 12: 216 - 223.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E. and Frappe, S.K., 2000. Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: implications for assessment of natural attenuation. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2768-2772.
- BLW, 2004. Pflanzenschutzmittelverzeichnis. Bundesamt für Landwirtschaft, Bern, Schweiz, [http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb\\_home\\_d.html](http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_home_d.html) (2005).
- BLW and BVet, 2001. Medienmitteilung der Bundesämter für Landwirtschaft (BLW) und Veterinärmedizin (BVet). September 2001. Bern.
- BMG Engineering AG, 2004. Methyl-tert.-butylether; Zusammenstellung der umweltrelevanten Daten von Methyl-tert-butylether (MTBE) und des relevanten Metaboliten tert.-Butylalkohol (TBA). Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, Schweiz.
- BMU, 2004. Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV) vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1106). BGBl. I 1997, 566, Bundesministerium für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit, Berlin, Deutschland.
- Boller, M., 1995a. Wasserversorgung Teil 1: Trinkwasserressourcen und Wassergewinnung. Vorlesungsskript ETHZ/ EAWAG Zurich.
- Boller, M., 1995b. Wasserversorgung Teil 2+3: Trinkwasseraufbereitung. Vorlesungsskript ETHZ/ EAWAG Zurich.
- Boller, M., 1997. Tracking heavy metals reveals sustainability deficits of urban drainage systems. *Water Sci. Technol.*, 35: 77 - 87.
- Bond, P.L., Hugenholtz, P., Keller, J. and Blackall, L.L., 1995. Bacterial community structures of phosphate-removing and non-phosphate removing activated sludges from sequencing batch reactors. *Applied Environmental Microbiology*, 61: 1910 - 1916.
- Booker, N.A., Priestley, A.J. and Fraser, I.H., 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Env. Techn.*, 20: 777 - 782.
- Bosshart, U., 2005. Arzneimittelrückstände im Zürichsee. *GWA*, 1: 23-26.
- Boxall, A.B.A., Kolpin, D.W., Halling-Sorensen, B. and Tolls, J., 2003. Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ. Sci. Technol.*, 37: 287A-294A.

- Boxall, A.B.A., Sinclair, C.J., Fenner, K., Kolpin, D. and Maud, S.J., 2004. When synthetic chemicals degrade in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 368A-375A.
- BPI, 2003. Rote Liste, Arzneimittelverzeichnis des BPI. Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V., Berlin, Deutschland.
- Bradbury, S.P., Russom, C.L., Ankley, G.T., Schultz, T.W. and Walker, J.D., 2003. Overview of data and conceptual approaches for derivation of quantitative structure-activity relationships for ecotoxicological effects of organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1789-1798.
- Bregnard, T.P., Häner, A., Höhener, P. and Zeyer, J., 1997. Anaerobic Degradation of Pristane in Nitrate-Reducing Microcosms and Enrichment Cultures. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 2077-2081.
- Brent, R.N. and Herricks, E.E., 1999. A method for the toxicity assessment of wet weather events. *Water. Res.*, 33: 2255 - 2264.
- Brett, S., Guy, J., Morse, G.K. and Lester, J.N., 1997. Phosphorus removal and recovery technologies. Selper Publications, London.
- Bridle, T.R. and Skrypski-Mantele, S., 2004. Experience and lessons learned from sewage sludge pyrolysis in Australia. *Water Sci. Technol.*, 49: 217-233.
- Brown, P., Rau, E.H., Johnson, B.K., Bacote, A.E., Gibbs, J.C.J. and Gajdusek, D.C., 2000. New studies on the heat resistance of hamster-adapted scrapie agent: threshold survival after ashing at 600 degrees Celsius suggests an inorganic template of replication. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*.
- Bucheli, T., Voegelin, A., Gerecke, A., Schwarzenbach, R. and Müller, S.R., 2002. Pestizideinsatz im Materialschutz - eine Gefahr für Grund- und Oberflächengewässer, In: EAWAG, Jahresbericht 2002, 27-30, Dübendorf.
- Bucheli, T.D., Müller, S.R., Heberle, S. and Schwarzenbach, R.P., 1998a. Occurrence and behaviour of pesticides in rain water, roof runoff, and artificial storm water infiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3457-3464.
- Bucheli, T.D., Müller, S.R., Voegelin, A. and Schwarzenbach, R.P., 1998b. Bituminous roof sealing membranes as major source of the herbicide (R,S)-mecroprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface water. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3465-3471.
- Bucheli-Witschel, M. and Egli, T., 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiology Rev*, 25: 69-106.
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Poiger, T. and Müller, M.D., 2002. Vorkommen und Umweltverhalten von Oxazaphosphorin-Cytostatika in Abwasserreinigungsanlagen und Oberflächengewässern. Projekt Nr. 2001.H.19, BUWAL, Dezember 2002. Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau FAW, Wädenswil.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D. and Buser, H.-R., 2003a. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 691-700.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D. and Buser, H.-R., 2003b. Enantioselective degradation of metalaxyl in soils: chiral preference changes with soil pH. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2668 - 2674.
- Burger, S. and Müller, H., 2002. Regionale Synergien in der Klärschlamm Entsorgung. *GWA*, 82: 805 - 812.
- Burkhardt-Holm, P., Peter, A. and Segner, H., 2002. Decline of fish catch in Switzerland project fishnet: a balance between analysis and synthesis. *Aquat. Sci.*, 64: 36 -54.
- Buser, H.-R., Müller, M.D. and Theobald, N., 1998a. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various swiss lakes and in the north sea. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 188-192.
- Buser, H.-R., Poiger, T. and Müller, M.D., 1998b. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3449-3456.
- Buser, H.-R., Poiger, T. and Müller, M.D., 1999. Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2529-2535.

- BUWAL, 1994. Daten zum Gewässerschutz in der Schweiz. Umwelt-Materialien Nr. 22, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 1996a. Stickstofffrachten aus Abwasserreinigungsanlagen. Schriftenreihe Umwelt Nr. 276, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 1996b. Strategie zur Reduktion von Stickstoffemissionen. Schriftenreihe Umwelt Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 1998. Methoden zur Untersuchung und Beurteilung der Fließgewässer in der Schweiz: Modul-Stufen-Konzept. Vollzug Umwelt, Mitteilungen zum Gewässerschutz Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 1999a. Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanz im Klärschlamm. Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 31, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern.
- BUWAL, 1999b. Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt Nr. 308, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2000a. NADUF – Messresultate 1977 – 1998. Schriftenreihe Umwelt Nr. 319, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2000b. Richtlinie für die Durchführung von Eluattests gemäss Altlastenverordnung. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2001. Einleitung von Abwässern in der chemischen Industrie in Gewässer und in die öffentliche Kanalisation. Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 40, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2002. Abschätzung der Altlastenrelevanz von Methyl-tert-butylether (MTBE). Umwelt-Materialien Nr. 151, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2003a. Abfallmengen in Zementwerken. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, <http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal> (2003).
- BUWAL, 2003b. Assessment of risks to health and the environment from cadmium in mineral fertilizers – technical report,. Environmental documentation Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL, 2003c. BUWAL - Gewässerschutz. BUWAL, [http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/fachgebiete/fg\\_gewaesser](http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/fachgebiete/fg_gewaesser) (2004).
- BUWAL, 2003d. BUWAL-Untersuchung: In Landwirtschaftsgebieten ist das Grundwasser mit Pestiziden belastet, Medienmitteilung. 21, August 2003. UVEK Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie, Bern.
- BUWAL, 2003e. Kurzkettige chlorierte Paraffine. Schriftenreihe Umwelt Nr. 354, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL/BWG, 2004. NAQUA – Grundwasserqualität in der Schweiz 2002/2003. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft / Bundesamt für Wasser und Geologie, Bern, Schweiz.
- BVET, 2000. Tiermehl: Entsorgung durch Verbrennungsanlagen gesichert, Pressemitteilung des BVET. 5. Dezember 2000. BVET, Bern.
- Calabrese, E.J., 2004. Hormesis: from marginalization to mainstream: a case for hormesis as the default dose-response model in risk assessment. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 197: 125-136.
- Calabrese, E.J. and Baldwin, L.A., 2002. Defining hormesis. *Biological Effects of Low Level Exposure*, 10: 25-30.
- Caldwell, M.E., Garrett, R.M., Prince, R.C. and Suflita, J.M., 1998. Anaerobic Biodegradation of Long-Chain Alkanes under Sulfate Reducing Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2191-2195.
- Canadian Environmental Protection Act, 2001. Priority substance list assessment report, nonylphenol and its ethoxylates. April 2001. Environment Canada, Health Canada, Ottawa.
- Canonica, S. and Tratnyek, P.G., 2003. Quantitative structure-activity relationships for oxidation reactions of organic chemicals in water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1743-1754.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llombart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. and Ternes, T., 2004. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water. Res.*, 38: 2918 - 2926.
- Casey, F.X.M., Larsen, G.L., Hakk, H. and Simunek, J., 2003. Fate and transport of 17 $\beta$ -Estradiol in soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2400 - 2409.

- Chaala, A. and Roy, 2003. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4517 - 4522.
- Chapman, P.M., 2000. Whole effluent toxicity testing - usefulness, level of protection and risk assessment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19: 3 - 13.
- Chèvre, N., 2003. Risikobeurteilung von Pestiziden in Schweizer Oberflächengewässer. *GWA*, 12/2003: 906-917.
- Chiang, C.-F., Tsai, C.-T., Lin, S.-T., Huo, C.-P. and Lo, K.V., 2003. Disinfection of hospital wastewater by continuous ozonization. *Journal of Environmental Science and Health*, A38: 2895 - 2908.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A. and Garcia-Calvo, E., 2000. Pesticide chemical oxidation: state of the art. *Water. Res.*, 34: 366 - 377.
- Choi, J. and Valentine, R.L., 2002. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water. Res.*, 36: 817 - 824.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. and Kroiss, H., 2005. The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water. Res.*, 39: 97 - 106.
- Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M., Gans, O. and Kreuzinger, N., 2004. Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.*, 50: 29 - 36.
- Coleman, N.V., Mattes, T.E., Gossett, J.M. and Spain, J.C., 2002a. Biodegradation of cis-Dichloroethene as the Sole Carbon Source by a  $\beta$ -Proteobacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2726-2730.
- Coleman, N.V., Mattes, T.E., Gossett, J.M. and Spain, J.C., 2002b. Phylogenetic and kinetic diversity of aerobic vinyl chloride-assimilating bacteria from contaminated sites. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 6162-6171.
- COMPREHEND, 2002. Community Programme of Research on Environmental Hormones and Endocrine Disrupters, Subject: Programme Environment and Climate 1994-1998, Topic 2.2.1.2. ENV4-CT98-0798,
- Coors, A., Jones, P.D., Giesy, J.P. and Ratte, H.T., 2003. Removal of estrogenic activity from municipal waste landfill leachate assessed with a bioassay based on reporter gene expression. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3430 - 3434.
- Cordy, G.E., Duran, N.L., Bouwer, H., Rice, R.C., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B. and Kolpin, D.W., 2004. Do pharmaceuticals, pathogens and other organic waste water compounds persist when waste water is used for recharge ? *Ground water monitoring & remediation*, 24: 58 - 69.
- Cornel, P., 2002. Prinzipielle Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, In: *Schriftenreihe WAR*, 55 - 69, TU Darmstadt, Darmstadt.
- Cowan, C.E., Larson, R.J., Fejtel, T.C.J. and Rapaport, R.A., 1993. An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in wastewater treatment plants. *Water. Res.*, 27: 561-573.
- Cowan, C.E., Mackay, D., Fejtel, T.C.J., van de Meent, D., Di Guardo, A., Davies, J. and Mackay, N., 1994. The multi-media fate model: a vital tool for predicting the fate of chemicals. *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*, 4-5 November 1994, Leuven, Belgium.
- Crittenden, J.C., Luft, P. and Hand, D.W., 1985a. Prediction of multicomponent adsorption equilibria in background mixtures of unknown composition. *Water. Res.*, 19: 1537 - 1548.
- Crittenden, J.C., Luft, P., Hand, D.W., Oravitz, J.L., Loper, S.W. and Ari, M., 1985b. Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 1037 - 1043.
- Dalhoff, R., Schwarzenbeck, N., Leonhard, K. and Wilderer, P., 2003. Treatment of grey water with adsorption cross flow filtration (ACFF). *Proceedings of the IWA regional conference on "Water: key to sustainable development in Africa, Cape Town, South Africa"*,

- Das, B.S., Lee, L.S., Rao, P.S.C. and Hultgren, R.P., 2004. Sorption and degradation of steroid hormones in soils during transport: column studies and model evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1460 - 1470.
- Daughton, C.G. and Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Persp.*, 107: 907-938.
- de Vlaming, V., Connor, V., DiGiorgio, C., Bailey, H.C., Deanovic, L.A. and Hinton, D.E., 2000. Application of whole effluent toxicity test procedures to ambient water quality assessment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19: 42 - 62.
- Dettwiler, J., 1997. Cadmium data for Switzerland: fertilizers – public health, memo BUWAL, zitiert in BUWAL (2003a). zitiert in "BUWAL, 2003: Assessment of risks to health and the environment from cadmium in mineral fertilizers – technical report., Environmental documentation Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.,
- Devitt, E.C., Ducellier, F., Cote, P. and Wiesner, M.R., 1998. Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes. *Water. Res.*, 32: 2563 - 2568.
- Dolfing, J., Zeyer, J., Bindereicher, P. and Schwarzenbach, R.P., 1990. Isolation and characterization of a bacterium that mineralizes toluene in the absence of molecular-oxygen. *Arch. Microbiol.*, 154: 336-341.
- Donner, C., Remmler, F., Zullei-Seibert, N., Schöttler, U. and Grathwohl, P., 2002. Enhanced removal of herbicides by different in-site barrier-systems (GAC, FAC, anthracite, lignite coke) in slow sand filtration. *Water Supply*, 2: 123 - 128.
- Donnert, D. and Salecker, M., 1999. Elimination of phosphorus from wastewater by crystallization. *Env. Techn.*, 20: 735 - 742.
- Doyle, J.D. and Parsons, S.A., 2002. Struvite formation, control and recovery? *Water. Res.*, 36: 3925 - 3940.
- Drewes, J.E., Hemming, J., Ladenburger, S.J., Schauer, J. and Sonzogni, W., 2005. An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Water Environ. Res.*, 77: 12-23.
- Driver, J., Lijmbach, D. and Steen, I., 1999. Why recover phosphorus for recycling, and how? *Env. Techn.*, 20: 651 - 662.
- DWA, 2001. Abwasser aus Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen. Merkblatt ATV-DVWK-M 775, ISBN 3-933707-91-9, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef, Deutschland.
- Eggen, R.I.L., Behra, R., Burkhardt-Holm, P., Escher, B.I. and Schweigert, N., 2004. Challenges in ecotoxicology. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 58A-64A.
- Eggen, R.I.L., Bengtsson, B.E., Bowmer, C.T., Gerritsen, A.A.M., Gibert, M., Hylland, K., Johnson, A.C., Leonards, P., Nakari, T., Norrgren, L., Sumpter, J.P., Suter, M.J.F., Svenson, A. and Pickering, A.D., 2003. Search for the evidence of endocrine disruption in the aquatic environment: lessons to be learned from joint biological and chemical monitoring in the European project COMPREHEND. *Pure and Applied Chemistry*, 75: 2445-2450.
- Egli, T., 2004. Microbial growth with mixtures of carbon substrates: what are its implications for the degradation of organic pollutants in particular and for microbial ecology in general? European Symposium on Environmental Biotechnology, ESEB, Oostende, Belgium.
- Eidgenössisch Zollverwaltung, 2001. Schweizerische Aussenhandelsstatistik - Monatsstatistik. Eidgenössisch Zollverwaltung, Bern.
- Elbing, G. and Dünnebeil, A., 1999. Thermischer Zellaufschluss mit anschliessender Faulung – Laboruntersuchungen. *Korrespondenz Abwasser*, 46: 538 - 547.
- Ellis, J.B., Revitt, D.M., Lister, P. and Willgress, C., 2003. Experimental Studies of Sewer Exfiltration. *Water Sci. Technol.*, 47: 61-67.
- EMEA, 2005. Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use (Draft). 20 January 2005. European Medicines Agency, Committee for medicinal products for human use (CHMP), London, UK.

- EPA, 1988. Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase I: Toxicity Characterization Procedures. EPA/ 600/ 3-88/ 034, September 1988. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1989a. Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase II: Toxicity Identification Procedures. EPA/ 600/ 3-88/ 035, February 1989. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1989b. Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase III: Toxicity Confirmation Procedures. EPA/ 600/ 3-88/ 036, February 1989. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1993. Integrated Risk Information System (IRIS). Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments. Background Document 1A, March 15, 1993. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1996. Safe drinking water act amendment of 1996: general guide to provision. EPA/810/S/96/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- EPA, 1997. N-nitrosodimethylamine CAS No. 62-75-9, Integrated risk information service (IRIS) substance file. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1998a. Announcement of the drinking water contaminant candidate list; notice. Vol. 63, No. 40, 2 March 1998. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 1998b. A multimedia strategy for priority persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT) pollutants. 16 November 1998. U.S. Environmental Protection Agency "Persistent, Bioaccumulative and Toxic Pollutants (PBT) plenary group", Washington D.C.
- EPA, 2002a. Announcement of preliminary regulatory determinations for priority contaminants on the drinking water contaminant candidate list. Vol. 67, No. 106, 3 June. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA, 2002b. Region 9: Superfund. Preliminary Remediation Goals (PRGs). U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.htm> (2003).
- EPA, 2003a. EPA national drinking water standards. EPA 816-F-03-016, June 2003. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington D.C.
- EPA, 2003b. Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.html> (2003).
- EPA, 2004a. EPI Suite v3.12. U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedi.htm>
- EPA, 2004b. Guidelines for water reuse. EPA/625/R-04/108, September 2004. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Erickson, B.E., 2002. Analyzing the ignored environmental contaminants. Environ. Sci. Technol., 36: 140A-145A.
- Eriksson, E., 2002. Potential and problems related to reuse of water in households. PhD-Thesis, ISBN 87-89220-69-2 Technical University of Denmark, Lyngby.
- Eriksson, E., Auffarth., Eilersen, A.-M., Henze, M. and Ledin, A., 2003. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. Water SA, 29: 135 - 146.
- Ernst, D.R. and Race, R.E., 1993. Comparative analysis of scrapie agent inactivation. Journal of Virological Methods, 41: 193 - 202.
- Escher, B.I., Bramaz, N., Maurer, M., Richter, M., Sutter, D., von Känel, C. and Zschokke, M., 2005. Screening test battery for pharmaceuticals in urine and wastewater. Environ. Toxicol. Chem., 24: 750-758.
- European Commission, 1976. RICHTLINIE 76/769/EWG DES RATES vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen. European Commission, Brussels.
- European Commission, 1991. Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (ABl. Nr. L 230 vom 19. August 1991). European Commission, Brussels.
- European Commission, 1992. Richtlinie 92/32/EWG des Rates vom 30. April 1992 zur siebten Änderung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und

- Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (ABl. Nr. L 154 vom 5. Juni 1992). European Commission, Brussels.
- European Commission, 1993a. Richtlinie 93/67/EWG der Kommission vom 20. Juli 1993 zur Festlegung von Grundsätzen für die Bewertung der Risiken für Mensch und Umwelt gemäss der Richtlinie 67/548/EWG des Rates notifizierten Stoffen (ABl. Nr. L 227 vom 8. September 1993). European Commission, Brussels.
- European Commission, 1993b. Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates vom 23. März 1993 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe. European Commission, Brussels.
- European Commission, 1998a. Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten. European Commission, Brüssel.
- European Commission, 1998b. Scientific opinion on the safety of meat and bone meal from mammalian animals, naturally or experimentally susceptible to transmissible spongiform encephalopathies. Opinion of the scientific steering committee of the European Commission, adopted 26-27 march 1998 (version updated on 03.04.98). European Commission, Brussels.
- European Commission, 2000a. Risk Assessment of acrylamide (CAS No. 79-06-1, EINECS No. 201-173-7). October 2000. European Commission, Joint Research Centre, European Chemicals Bureau, Ispra, Brussels.
- European Commission, 2000b. Verordnung (EG) Nr. 2364/2000 der Kommission vom 25. Oktober 2000 zur vierten Prioritätenliste gemäss der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2000c. Water Framework Directive. 2000/60/EC, 23.10.2000. European Parliament, Brussels.
- European Commission, 2001a. Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2000 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. Nr. L 331 vom 15. Dezember 2001). European Commission, Brussels.
- European Commission, 2001b. ENTSCHEIDUNG Nr. 2455/2001/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2001c. European Workshop on Endocrine Disrupters, Aronsborg (Bålsta), Sweden, 18-20 June 2001. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2001d. Identification of priority hazardous substances. ENV/191000/01, 16 January 2001. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2001e. Pollutants in urban wastewater and sewage sludge, Final report of European Communities. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2001f. Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 6. August 2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (ABl. Nr. L 225 vom 21. August 2001). European Commission, Brussels.
- European Commission, 2002a. European Union Risk Assessment Report, *tert*-butyl methyl ether. European Chemicals Bureau, Brussels.
- European Commission, 2002b. Regulation (EC) No 1774/2002 of the European Parliament and of the Council of 3 October 2002 laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2002c. Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über Detergenzien KOM(2002) 485, 2002/0216 (COD). 4. September. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2002d. Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung (2002/C 203 E/03) KOM(2002) 153 endg. — 2002/0073(COD). 22. März. European Commission, Brussels.

- European Commission, 2003a. Assessment of additional testing needs under REACH - Effects of (Q)SARS, risk based testing and voluntary industry initiatives. September 2003. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003b. Commission Regulation (EC) No 808/2003 of 12 May 2003 amending Regulation (EC) No 1774/2002 of the European Parliament and of the Council laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption (Text with EEA relevance). European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003c. European Union Risk Assessment Report, 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A). European Chemicals Bureau, Brussels.
- European Commission, 2003d. Geänderter Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über Detergenzien, KOM(2003) 306 endgültig vom 5.6.2003. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003e. Gemeinsamer Standpunkt (EG) Nr. 64/2003 vom Rat festgelegt am 4. November 2003 im Hinblick auf den Erlass der Verordnung (EG) Nr. ... des Europäischen Parlaments und des Rates vom ... über Detergenzien (ABl. Nr. C 305 E vom 16. Dezember 2003). European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003f. Stakeholder meeting. The environmental and health benefits of REACH. 21 November 2003. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003g. Technical guidance document on risk assessment. EUR 20418 EN/1-4, April 2003. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003h. Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinien 79/117/EWG und 96/59/EG. 2003/0119 (COD), 12.6.2003. European Commission, Brussels.
- European Commission, 2003i. Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und der Verordnung (EG) über persistente organische Schadstoffe, KOM(2003) 644 endgültig vom 29.10.2003. European Commission, Brussels.
- FAL, 2001. Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft, Teil 1: Grobbeurteilung. Juli 2001. Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Reckenholz.
- Fankhauser, R., 2004. REBEKA II - Software zur Unterstützung der Massnahmenplanung. GWA, 84: 817 - 822.
- FAO, 2004. Pesticide management unit, pesticide specifications and quality control standards. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/>
- FAO/WHO, 2002. Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides. prepared by the FAO/WHO Joint meeting on pesticide specifications (JMPS), Rom, Italy.
- FAW, 2003. Occurrence of organic UV filters and wastewater, surface water, and fish. 14. August 2003. Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein-, und Gartenbau, Wädenswil.
- Federle, T.W., Gasior, S.D. and Nuck, B.A., 1997. Extrapolating mineralization rates from the ready CO<sub>2</sub> test to activated sludge, river water, and soil. Environ. Toxicol. Chem., 16: 127-134.
- Fent, K., 2003. Ökotoxikologie - Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland.
- Fenz, R., Blaschke, A.P., Clara, M., Kroiss, H., Mascher, D. and Zessner, M., 2004. Monitoring of carbamazepine concentrations in waste water and ground water to quantify sewer leakage. Proceedings of the International Conference on Urban Drainage Modelling, Dresden 2004, 225 - 232.
- Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H. and Psenner, R., 2003. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. Environ. Sci. Technol., 37: 3261 - 3267.

- Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxéus, N., Lo, G., R., Pollio, A. and Garric, J., 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environ. Toxicol. Chem.*, 23: 1344 - 1354.
- Fischnetz, 2004. Schlussbericht des Projekts "Netzwerk Fischrückgang Schweiz". Januar 2004. Trägerschaft des Projekts "Fischnetz", Zürich.
- Florin, R., 2003. Wasser im Dienste der landwirtschaftlichen Entwicklung und Armutsbekämpfung. Symposium „Ohne Wasser keine Nahrung“, 14. Oktober 2003, Zollikofen.
- Forbes, V.E. and Forbes, T.L., 1997. *Ecotoxicology in Theory and Practice*. Chapman and Hall, London,
- Fraunhofer Institut, 1999. Revised proposal for a list of priority substances in the context of the water framework directive (COMMPs procedure). 98/788/3040/DEB/E1, June 1999. Fraunhofer Institut, Schmallenberg, Germany.
- Fries, M.R., Zhou, J.Z., Chee-Sanford, J.C. and Tiedje, J.M., 1994. Isolation, characterization and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60: 2802-2810.
- Füchslin, H.P., 2002. Microbial competition and mixed substrate utilisation in the laboratory towards a better understanding of microbial behaviour in the environment. Ph.D. thesis Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- Fuerhacker, M., Dürauer, A. and Jungbauer, A., 2001. Adsorption isotherms of 17 $\beta$ -estradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere*, 44: 1573 - 1579.
- Gajurel, D.R., Li, Z. and Otterpohl, R., 2003. Investigation of the effectiveness of source control sanitation concepts including pre-treatment with Rottebehälter. *Water Sci. Technol.*, 48: 111 - 118.
- Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R. and Lester, J.N., 2000. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets. *Env. Techn.*, 21: 1067 - 1084.
- Gerecke, A., Müller, S., Singer, H., Schäfer, M., Schwarzenbach, R., Sägesser, M., Ochsenbein, U. and Popow, G., 2001. Pestizide in Oberflächengewässern. *GWA*, 173-181.
- Gerecke, A.C., Schäfer, M., Singer, H.p., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sägesser, M., Ochsenbein, U. and Popow, G., 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through water treatment plants - current situation and reduction potential. *Chemosphere*, 307-315.
- Gerritsen, A., Benstead, R., Ferdinandy, M., Gartiser, S., Hoebeke, L., O'Neill, J., Roex, E., Undén, A., Viana, P., de, V., G. and Witters, H., 2004. OSPAR practical study programme 2003 on whole effluent assessment (WEA), Version March 8, 2004. HSC 04/3/6, Annex 3, OSPAR Commission, New Court.
- Giesen, A., 1999. Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Env. Techn.*, 20: 769 - 775.
- Giger, W., 1995. Spurenstoffe in der Umwelt. *EAWAG News*, 40D: 3-7.
- Giger, W., 2002. Dealing with risk factors. *EAWAG news*, 53: 3-5.
- Giger, W., 2005. Antibiotikarückstände in Abwasser und Gewässern. *GWA*, 1: 17-23.
- Giger, W. and Alder, A.C., 2002. Sediments - Archives of Detergents. *EAWAG News*, 52: 10-11.
- Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H. and Suter, M.J.F., 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. *Chimia*, 57: 485-491.
- Gisi, D., Stucki, G. and Hanselmann, K.W., 1997. Biodegradation of the pesticide 4,6-dinitro-ortho-cresol by microorganisms in batch cultures and in fixed bed column reactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 48: 441-448.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H. and Giger, W., 2005 submitted-a. Behaviour of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Water. Res.*,

- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A. and Giger, W., 2005 submitted-b. Occurrence and sorption behaviour of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environ. Sci. Technol.*,
- Golet, E.M., Alder, A.C. and Giger, W., 2002. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3645 - 3651.
- Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C. and Giger, W., 2003. Environmental exposure assessment of fluoro-quinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3243-3249.
- Golfopoulos, S.K., Xilourgidis, N.K., Kostopoulou, M.N. and Lekkas, T.D., 1998. Use of a multiple regression model for predicting trihalomethane formation. *Water. Res.*, 32: 2821 - 2829.
- Gonzalez, A., Moilleron, R., Chebbo, G. and Thevenot, D.R., 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" catchment in Paris Centre. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20: 1-19.
- Grbic-Galic, D. and Vogel, T.M., 1987. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53: 254-260.
- Greber, E., Baumann, A., Cornaz, S., Herold, T., Kozel, R., Mural, R. and Zobrist, J., 2002. Grundwasserqualität in der Schweiz, NAQUATrend - das nationale Beobachtungsprogramm. *GWA*, 3/2002: 191-201.
- GSA, 1997. VOKOS – Vollzugskonzept Siedlungsentwässerung. Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft GSA des Kantons Bern, Bern.
- GSA, 2003. Entwässerung von Industrie- und Gewerbearealen unter besonderer Berücksichtigung des Meteorwassers (Vollzugshilfe). Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft GSA des Kantons Bern, Bern.
- Gujer, W., 1999. Siedlungswasserwirtschaft. Springer, Berlin.
- Gujer, W. and Zehnder, A.J.B., 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 15: 127-167.
- Gulyas, H., Bruhn, P., Furmanska, M., Hartrampf, K., Kot, K., Lüttenberg, B., Mahmood, Z., Stelmaszewska, K. and Otterpohl, R., 2004. Freeze concentration for the enrichment of nutrients in yellow water from no-mix toilets. *Water Sci. Technol.*, 50: 61 - 68.
- Hageman, K.J., Istok, J., Field, J.A., Buscheck, T.E. and Semprini, L., 2001. In Situ Anaerobic transformation of trichlorofluoroethene in trichloroethene-contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1729-1735.
- Haigler, B.E. and Spain, J.C., 1993. Biodegradation of 4-nitrotoluene by *Pseudomonas* sp. strain 4NT. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59:
- Haller, M.Y., Müller, S.R., McArdell, C.S., Alder, A.C. and Suter, M.J.-F., 2002. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography – mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 952: 111-120.
- Halling Sorensen, B., Nors Nielsen, S. and Jensen, J., 2002. Environmental assessment of veterinary medicinal products in Denmark. 659, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C. and Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere*, 36: 357-393.
- Hamamura, N., Page, C., Long, T., Semprini, L. and Arp, D.J., 1997. Chloroform cometabolism by butane-grown CF8, *pseudomonas butanovora*, and *mycobacterium vaccae* JOB5 and methane-grown *methylosinus trichosporium* OB3b. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 3607-3613.
- Häner, A., Höhener, P. and Zeyer, J., 1995. Degradation of p-xylene by a denitrifying enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61: 3185-3188.
- Haneus, J., Hellström, D. and Johansson, E., 1997. A study of a urine separation system in an ecological village in northern Sweden. *Water Sci. Technol.*, 35: 153 – 160.
- Hansen, B.G., Van Haelst, A.G., Van Leeuwen, K. and Van Der Zandt, P., 1999. Priority setting for existing chemicals: European Union risk ranking method. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 772-779.

- Hao, X.D. and van Loosdrecht, M.C.M., 2003. A proposed sustainable BNR plant with the emphasis on recovery of COD and phosphate. *Water Sci. Technol.*, 48: 77 - 85.
- Hartmann, A., 1998. Drug load of hospital wastewater and its ecotoxicological relevance. Ph.D thesis No. 12762, Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- Hartmann, A., Alder, A.C., Koller, T. and Widmer, R.M., 1998. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of *umuC* genotoxicity in native hospital wastewater. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: 377 - 382.
- Hartmann, A., Golet, E.M., Gartiser, S., Alder, A.C., Koller, T. and Widmer, R.M., 1999. Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in german hospital wastewaters. *Ach. Environ. Contam. Toxicol.*, 36: 115 - 119.
- Hartmann, D. and Michel, P., 1992. Grundwasserschutz in der Schweiz. *GWA*, 3/1992: 167-173.
- Hatzinger, P.H., McClay, K., Vainberg, S., Tugusheva, M., Condee, C.W. and Steffan, R.J., 2001. Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether by a Pure Bacterial Culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67: 5601-5607.
- Heberer, T., Mechlinski, A., Fanck, B., Knappe, A., Massmann, G., Pekdeger, A. and Fritz, B., 2004. Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24: 70 - 77.
- HELCOM, 1988. Declaration on the protection of the marine environment of the baltic sea area. 20 February 1988. Baltic Marine Environment Protection Commission - Helsinki Commission, Helsinki.
- HELCOM, 2002. Hazardous Substances and the Helsinki and Barcelona Conventions: Origins, Results and Future Challenges. *Management of Toxic Substances in the Marine Environment: Analysis of the Mediterranean and the Baltic*, Barcelona.
- Hellström, D. and Johansson, E., 1999. Swedish experiences with urine separating systems. *Wasser & Boden*, 51: 26 - 29.
- Hellström, D., Johansson, E. and Greenberg, K., 1999. Storage of human urine: acidification as a method to inhibit decomposition of urea. *Ecological Engineering*, 12: 253 - 269.
- Henschel, K.-P., Wenzel, A., Diedrich, M. and Fliedner, A., 1997. Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 25: 220-225.
- Henze, M., 1997. Waste design for households with respect to water, organics and nutrients. *Water Sci. Technol.*, 35: 113 - 120.
- Henze, M. and Ledin, A., 2001. Chapter 4: Types, characteristics and quantities of classic, combined domestic wastewaters, In: P. Lens, G. Zeeman and G. Lettinga, *Decentralised Sanitation and Reuse: Concepts, Systems and implementation*, 57 - 64,
- Herrmann, T. and Hesse, T., 2002. Wastewater recycling concept for an urban multi-storey building. *Water Sci. Technol.*, 46: 325 - 332.
- Hesselmann, R.P.X., von Rummel, R., Resnick, S.M., Hany, R. and Zehnder, A.J.B., 2000. Anaerobic metabolism of bacteria performing enhanced biological phosphate removal. *Water. Res.*, 34: 3487 - 3494.
- Hogue, C., 2004. Low-dose effects. *C&EN*, April 5: 50-54.
- Holbrook, R.D., Novak, J.T., Grizzard, T.J. and Love, N.G., 2002. Estrogen receptors agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: a mass balance analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4533-4539.
- Holland, P.J., Bird, D.M. and Miller, C.L., 1992. Extraction of potable water from urine for space applications. *Engineering, construction and operations in space III: Space 92*; 3rd international conference, ASCE Denver, USA.
- Holliger, C., Schraa, G., Stams, A.J.M. and Zehnder, A.J.B., 1993. A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 2991-2997.
- Holzer, P. and Krebs, P., 1998. Modelling the total ammonia impact of CSO and WWTP effluent on the receiving water. *Water Sci. Technol.*, 38: 31 - 39.
- House, W.A., 1998. The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium. *Internat. Conference of phosphorus recovery from sewage and animal wastes*, 6/7th Mai 1998, Warwick University.

- Houtman, C.J., van, O., A.M., Brouwer, A., Lamoree, M.H. and Legler, J., 2004. Identification of estrogenic compounds in fish bile using bioassay-directed fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 6415 - 6423.
- Hu, J.-Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T. and Magara, Y., 1998. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water. Res.*, 32: 2593 - 2600.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. and von Gunten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1016 - 1024.
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mc Ardell, C.S., Ried, A., Ternes, T.A. and von, G., U., 2005 submitted. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.*,
- Huber, M.M., Ternes, T.A. and von, G., U., 2004. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 5177 - 5186.
- Huisman, J.L., Burckhardt, S., Larsen, T.A., Krebs, P. and Gujer, W., 2000. Propagation of waves and dissolved compounds in sewer. *Journal of Environmental Engineering*, 126: 12 - 20.
- Hunkeler, D., Butler, B.J., Aravena, R. and Barker, J.F., 2001. Monitoring biodegradation of Methyl-tert-butylether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 676-681.
- IARC, 2003. Preamble to the IARC Monographs. International Agency for Research on Cancer, <http://monographs.iarc.fr/monoeval/preamble.html> (2003).
- IAWR, 2003. Bestimmung und Beurteilung der mikrobiellen Abbaubarkeit von organischen Einzelstoffen bei umweltrelevanten Konzentrationen in Gewässern. Rheinethemen 5, Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, Köln, Deutschland.
- Ikehata, K. and Gamal, E.-D., M., 2004. Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 26: 327 - 343.
- IKW, 2002. Kosmetika - Inhaltsstoffe - Funktionen. Januar 2004. Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V., Frankfurt am Main, Wien.
- Interpharma, 2003. Pharma-Markt Schweiz. August 2003. Interpharma, Basel.
- ISO, 1995. Water quality -- Evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge -- Method by measurement of the biogas production. ISO 11734:1995, International Standard Organization,
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. and Parsons, S.A., 2002. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water. Res.*, 36: 1834 - 1842.
- Jasinski, S.M., 2002. Phosphate rock, U. S. geological survey mineral yearbook, September 2002.
- Jaworska, J.S., Boethling, R.S. and Howard, P.H., 2003. Recent developments in broadly applicable structure-biodegradability relationships. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1710-1723.
- Jeanmaire, N., 2001. Recycling of removed phosphorus – analysis of the potential interest in wastewater treatment plants, Technical report CEEP. Centre européen d'études des polyphosphates,
- Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J.A., Matthiessen, P. and Sumpter, J.P., 1996. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 194-202.
- Johnson, A.C. and Sumpter, J.P., 2001. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4697 - 4703.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lestr, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water. Res.*, 36: 5013-5022.
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R. and Siegrist, H., 2004. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions:

- consequences for plant optimization. *Environmental Science & Technology*, 38: 3047-3055.
- Joss, A., Siegrist, H. and Kreuzinger, N., 2005 in prep. Chapter 7: Wastewater treatment, In: Poseidon-Project,
- Joss, A., Zabczynski, S., Alder, A.C., Clara, M., Göbel, A., Hoffmann, B., Kreuzinger, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A. and Siegrist, H., 2005. Modelling biological degradation of pharmaceuticals, hormones and fragrances. *Environmental Science & Technology*, submitted:
- Kalsch, W., 1999. Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *The Science of the Total Environment*, 225: 143 - 153.
- Karpf, C. and Krebs, P., 2004. Application of the leakage model to assess exfiltration. *Proceedings of the International Conference on Urban Drainage Modelling, Dresden 2004*, 217 - 224.
- Kiso, Y., Nishimura, Y., Kitao, T. and Nishimura, K., 2000. Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 171: 229 - 237.
- Kolhatkar, R., Kuder, T., Philip, P., Allen, J. and Wilson, J.T., 2002. Use of compound specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 5139-5146.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1202-1211.
- Koppe, P. and Stozek, A., 1999. *Kommunales Abwasser: seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktion im Reinigungsprozess einschliesslich Klärschlamm*. Vulkan-Verlag, Essen.
- Körner, W., Spengler, P., Bolz, U., Schuller, W., Hanf, V. and Metzger, J.W., 2001. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern germany. 2. Biological analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 2142 - 2151.
- Kreikenbaum, S., Krejci, V., Fankhauser, R. and Rauch, W., 2004. Berücksichtigung von Unsicherheiten bei der Planung. *GWA*, 84: 587 - 594.
- Krein, A. and Schorer, M., 2000. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water. Res.*, 34: 4110 - 4115.
- Kuhn, E.P., Colberg, P.J., Schnoor, J.L., Wanner, O., Zehnder, A.J.B. and Schwarzenbach, R.P., 1985. Microbial transformation of substituted benzenes during infiltration of river water to groundwater: laboratory column studies. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 961-968.
- Kühni, M., Koch, G. and Ott, E., 2002. *Zukunftsweisende Sanitär- und Abwassertechnik*. *GWA*, 82: 827-835.
- Kühni, M., Koch, G. and Siegrist, H., 1999. Biologische P-Elimination mit dem Belebungsverfahren, stationäres Modell, VSA-Fortbildungskurs 1999, Nährstoffelimination auf Kläranlagen. *Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, Zurich*.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. and Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of their genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*, 40: 701-710.
- Kupper, T., 2000. Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen (SEA). *Fischnetz-info*, 5: 9-10.
- Länge, R. and Dietrich, D., 2002. Environmental risk assessment of pharmaceutical drug substances - conceptual considerations. *Toxicology Letters*, 131: 97 - 104.
- Larsen, T.A. and Gujer, W., 1996. Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine). *Water Sci. Technol.*, 34: 87-94.
- Larsen, T.A. and Gujer, W., 2001a. Elimination von Mikroverunreinigungen. *GWA*, 81: 159 - 166.
- Larsen, T.A. and Gujer, W., 2001b. Waste Design and source control lead to flexibility in wastewater management. *Water Sci. Technol.*, 43: 309 - 318.

- Larsen, T.A. and Lienert, J., 2003. Societal implications of re-engineering the toilet. *Water Intelligence Online*, March 2003: 1 - 15.
- Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A. and Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113: 295 - 304.
- Ledin, A., Eriksson, E. and Henze, M., 2001. Chapter 18: Aspects of groundwater recharge using grey wastewater, In: P. Lens, G. Zeeman and G. Lettinga, *Decentralised sanitation and reuse: concepts, systems and implementation*, 354 - 370,
- Lee, C.-L., Kuo, L.-J., Wang, H.-L. and Hsieh, P.C., 2003a. Effects of ionic strength on the binding of phenantrene and pyrene to humic substances: three – stage variation model. *Water. Res.*, 37: 4250-4258.
- Lee, L.S., Strock, T.J., Sarmah, A.K. and Rao, P.S.C., 2003b. Sorption and dissipation of testosterone, estrogens and their primary transformation products in soils and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4098-4105.
- Legler, J., Broekhof, J.L.M., Brouwer, A., Lanser, P.H., Murk, A.J., Van der Saag, P.T., Vethaak, A.D., Wester, P., Zivkovic, D. and Van der Burg, B., 2000. A novel in vivo bioassay for (xeno-) estrogens using transgenic zebrafish. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4439-4444.
- Lendenmann, U., Snozzi, M. and Egli, T., 1996. Kinetics of the simultaneous utilization of sugar mixtures by *Escherichia coli* in continuous culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62: 1493-1499.
- Leslie, M.S., Rockne, K.J., Taghon, G.L., Young, L.Y. and Kosson, D.S., 2003. Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1535-1544.
- Lethola, M.J., Miettinen, I.T., Vartiainen, T., Rantakokko, P., Hirvonen, A. and Martikainen, P.J., 2003. Impact of UV disinfection on microbially available phosphorous, organic carbon and microbial growth in drinking water. *Water. Res.*, 37: 1064 - 1070.
- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S.R. and Schwarzenbach, R.P., 2004. Simultaneous assesment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3827-3834.
- Liang, L. and Singer, P.C., 2003. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2920 – 2928.
- Lind, B.B., Ban, Z. and Byden, S., 2001. Volume reduction and concentration of nutrients in human urine. *Ecological Engineering*, 16: 561-566.
- Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Karcher, W., Niemelä, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., E., R. and Struij?, J., 1999. Prediction of biodegradability from chemical structure: modeling of ready biodegradation test data. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 1763-1768.
- Lovley, D.R. and Lonergan, D.J., 1990. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism GS-15. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56: 1858-1864.
- Lovley, D.R., Woodward, J.C. and Chapelle, F.H., 1994. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Nature*, 370: 128-131.
- Mansell, J. and Drewes, J.E., 2004. Fate of steroidal hormones during soil-aquifer treatment. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24: 94 - 101.
- Matsui, S., Takigami, H., Matsuda, T., Taniguchi, N., Adachi, J., Kawami, H. and Shimizu, Y., 2000. Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment. *Water Sci. Technol.*, 42: 173 - 179.
- Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T. and Matsushita, T., 2003. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water. Res.*, 37: 4413 - 4424.
- Matthijs, E., Holt, M.S., Kiewiet, A. and Rijs, G.B.J., 1999. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol atehoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 2634-2644.

- Maurer, M., Muncke, J. and Larsen, T., 2002. Technologies for nitrogen recovery and reuse, in "Water recycling and resource recovery in industry: analysis, technologies and implementation. IWA Publishing,
- Mayer, M., 2002. Thermische Hygienisierung und Eindampfung von Humanurin. Diplomarbeit FHBB, Muttenz,
- McArdell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J.F. and Giger, W., 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 5479-5486.
- McCarty, P.L., 1996. Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in groundwater. Proceedings of the symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, Sept. 11-13, Dallas, TX.
- Meckenstock, R.U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H. and Schink, B., 2000. Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66: 2743-2747.
- Meier-Haack, J., Booker, N.A. and Carroll, T., 2003. A permeability-controlled microfiltration membrane for reduced fouling in drinking water treatment. *Water. Res.*, 37: 585 - 588.
- Metcalf and Eddy, 2003. Wastewater Engineering treatment and reuse. Mc Graw Hill, Mitch, W.A., 2003. N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environ. Eng. Sci.*, 20: 389-404.
- Mohd, T.L. and Brimblecombe, P., 2004. Surfactants in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 6501-6506.
- Müller, S.R., Singer, H., Stoob, K., Burkhardt, M., Hartmann, N., Götz, C., Stamm, C. and Waul, C., 2003. Occurrence and fate of antibiotics in manure, soil and water. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 94: 574-578.
- Müller, T. and Kohler, H.-P.E., 2004. Chirality of pollutant effects on metabolism and fate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 64: 300-316.
- Münch, E.V. and Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water. Res.*, 35: 151 - 159.
- Murk, A.J., 2002. Derection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three In vitro bioassays. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21: 16 - 23.
- Newman, M.C. and Unger, M.A., 2003. Fundamentals of ecotoxicology. Lewis Publishers, CRC Press Company, Boca Raton, FL, USA.
- Ngabe, B., Bidleman, T.F. and Scott, G.I., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *Sci Total Environ.*, 255: 1-9.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.D. and Elimelech, M., 2004. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1888 - 1896.
- North Sea Conference, 1990. Ministerial declaration of the third international conference on the protection of the north sea. 8 March 1990. North Sea Conference, The Hague.
- NRC, 1999a. Identifying future drinking water contaminants. National Academic Press, Washington D.C.
- NRC, 1999b. Setting priorities for drinking water contaminants. Academic Press, Washington D.C.
- NRC, 2001. Classifying drinking water contaminants. National Academic Press, Washington D.C.
- NZZ, 2001. Tiermehle – von der Patentlösung zum Prügelknaben.
- Ochs, M., Brüsweiler, B., Häner, A., Oehler, D. and Gälli, R., 2000. ANACAD - Analysis and fate of concrete admixtures in wastewater. BMG Engineering AG, Zurich.
- OECD, 1991. Council decision - recommendation on the co-operative investigation and risk reduction of existing chemicals. C(90)163/Final, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, 2002. OECD Series on Testing and Assessment No. 21, Detailed Review Paper, Appraisal of Test Methods for Sex Hormone Disrupting Chemicals. ENV/JM/MONO(2002)8, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.

- OECD, 2003a. Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals section 3, Part 1: Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals. July 2003. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, 2003b. OECD Environment, Health & Safety News. No. 15:
- OECD, 2003c. OECD Guidelines for testing of chemicals, Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge: Measurement of Gas Production, Revised Draft Document. February 2003. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, 2003d. Quarterly labour force statistic - population statistic in OECD member countries. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, 2004. OECD Guidelines for testing of chemicals, Overview of currently available test guidelines. 9 November 2004. OECD, Paris.
- OEHHA, 1999. Public Health Goal for Methyl-tert-butylether (MTBE) in Drinking Water. March 1999. California Environmental Protection Agency. Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA),
- OSPAR Commission, 1998. OSPAR Strategy with regard to hazardous substances. 1998-16, 22-23 July 1998. OSPAR Commission, Sintra.
- OSPAR Commission, 2002a. OSPAR list of chemicals for priority action (update 2002). Ref.-No. 2002-18, OSPAR 02/21/1-E, Annex 5 (Ref. §7.5a), 28 June 2002. OSPAR Commission, Amsterdam.
- OSPAR Commission, 2002b. Provisional instruction manual for the dynamic selection and prioritisation mechanism for hazardous substances. OSPAR Commission, Paris.
- OSPAR Commission, 2002c. Survey on Genotoxicity Test Methods for the Evaluation of Waste Water within Whole Effluent Assessment. OSPAR Commission, Amsterdam.
- Otterpohl, R., 2001. Chapter 9: Design of highly efficient source control sanitation and practical experiences, In: P. Lens, G. Zeeman and G. Lettinga, Decentralised sanitation and reuse: concepts, systems and implementation, 164 - 180,
- Otterpohl, R., Albold, A. and Oldenburg, M., 1999. Source control in urban sanitation and waste management: ten systems with reuse of resources. *Water Sci. Technol.*, 39: 153-160.
- Otterpohl, R., Braun, U. and Oldenburg, M., 2003. Innovative technologies for decentralised water-, wastewater and biowaste management in urban and peri-urban areas. *Water Sci. Technol.*, 48: 23 - 32.
- Ottoson, J. and Stenström, T.A., 2003. Faecal contamination of greywater and associated microbial risks. *Water. Res.*, 37: 645-655.
- Panesar, A. and Lange, J., 2003. Innovative sanitation concepts shows way towards sustainable urban development. Proceedings of the 2nd international symposium on ecological sanitation, April 2003, Lübeck, 857 - 862.
- Parsons, S.E., 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, ISBN 1843390175,
- Patterson, J.W. and Kodukala, P.S., 1981. Biodegradation of hazardous organic pollutants. *Chem Eng Progr*, 77:
- Pawliszyn, J., 1999. Applications of Solid Phase Microextraction. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Paxéus, N., 2004. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Sci. Technol.*, 50: 253 - 260.
- Persoone, G., Marsalek, B., Blinova, I., Torokne, A., Zarina, D., Manusadzianas, L., Nalecz-Jawecki, G., Tofan, L., Stepanova, N., Tothova, L. and Kolar, B., 2003. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 395 - 402.
- Pfeifer, H.-R. and Zobrist, J., 2002. Arsen im Trinkwasser - auch ein Schweizer Problem? *EAWAG news*, 53d: 15-17.
- Pickering, A.D. and Sumpter, J.P., 2003. Comprehending endocrine disruptors in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 331A-336A.

- Poiger, T., Buser, H.-R. and Müller, M.D., 2001. Verbrauch, Vorkommen in Oberflächengewässern und Verhalten in der Umwelt von Substanzen, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden. FAW, Projekt FE/BUWAL/310.97.115, Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein-, und Gartenbau (FAW), Wädenswil.
- Poiger, T., Kari, F.G. and Giger, W., 1999. Fate of fluorescent whitening agents in the River Glatt. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 533-539.
- Pombo, S.A., Pelz, O., Schroth, M.H. and Zeyer, J., 2002. Field-scale C-13-labeling of phospholipid fatty acids (PLFA) and dissolved inorganic carbon: tracing acetate assimilation and mineralization in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 41: 259-267.
- Poremski, H.-J. and Wiandt, S., 2002. Die Strategie der OSPAR-Kommission gegen den Eintrag gefährlicher Stoffe in die Meere. *EAWAG-News*, 53d: 6-8.
- Pronk, W., Biebow, M. and Boller, M., 2004. Assessment of processing alternatives for source-separated urine. Proceedings of the 4th IWA world water congress, 19. bis 24. September 2004, Marrakesh,
- Prüss, A., Girault, E. and Rushbrook, P., 1999. Safe management of wastes from health-care activities. World Health Organization, Geneva.
- Purdom, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.j., Eno, N.C., Tyler, C.R. and Sumpter, J.P., 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.*, 8: 275-285.
- Qian, S.S. and Anderson, C.W., 1999. Exploring factors controlling the variability of pesticide concentrations in the willamette river basin using tree-based models. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3332-3340.
- Qiang, Z. and Adams, C., 2004. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water. Res.*, 38: 2874 - 2890.
- Rabus, R. and Widdel, F., 1995. Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. *Arch. Microbiol.*, 163: 96-103.
- Rauch, W., Brockmann, D., Peters, I., Larsen, T.A. and Gujer, W., 2003. Combining urine separation with waste design: an analysis using a stochastic model for urine production. *Water. Res.*, 37: 681 - 689.
- Reinhard, M. and Debroux, J.-F., 2000. New and emerging analytical techniques for the detection of organic contaminants in water, In: NRC, Identifying Future Drinking Water Contaminants, National Academy Press, Washington D.C.
- Ren, L., Lewis, S.K. and Lech, J.J., 1996. Effects of estrogen and nonylphenol on the post-transcriptional regulation of vitellogenin gene expression. *Chem. Biol. Interact.*, 100: 67-76.
- Renner, R., 2004. Redrawing the dose-response curve. *Environ. Sci. Technol.*, March 1: 90A-95A.
- Richards, I.R. and Johnston, A.E., 2001. The effectiveness of different precipitated phosphates as sources of phosphorus for plants. EFMA (European fertilizer manufacturers association) and CEEP (centre européen d'études des polyphosphates),
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O., Glezer, V., McKague, A.B., Plewa, M.J. and Wagner, E.D., 2003. Tribromopyrrole, brominated acids and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3782 - 3793.
- Rieckermann, J., Bareš, V., Kracht, O., Braun, D. and Gujer, W., 2005 submitted. Estimating sewer leakage from continuous tracer experiments. *Environ. Sci. Technol.*,
- Rieckermann, J., Neumann, M., Ort, C., Huisman, J.L. and Gujer, W., 2004. Dispersion coefficients of sewers from tracer experiments. Proceedings of the International Conference on Urban Drainage Modelling, Dresden 2004, 417 - 426.
- Riediker, S., Suter, M.J.F. and Giger, W., 2000. Benzene- and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills. *Water. Res.*, 34: 2069-2079.
- Roelofs, W., Huijbregts, M.A., Jager, T. and Ragas, A.M., 2003. Prediction of ecological no-effect concentrations for initial risk assessment: combining substance-specific data and database information. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1387-1393.

- Ronteltap, M., Biebow, M., Maurer, M. and Gujer, W., 2003. Thermodynamics of struvite precipitation in source separated urine. Proceedings of the 2nd international symposium on ecological sanitation, April 2003, Lübeck, 463 - 471.
- Rosa, M.J. and de Pinho, M.N., 1994. Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes. *Journal Membrane Science*, 89: 235 - 243.
- Rosknecht, H. and Hetzenauer, 2000. Bericht zum Vorkommen von Arzneimittel Rückständen im Bodensee-Obersee und in einigen baden-württembergischen Bodensee-Zuflüssen. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung Langenargen, Langenargen, Deutschland.
- Routledge, E.J. and Sumpter, J.P., 1996. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 241 - 248.
- Ruckstuhl, S., Suter, M.J.F., Kohler, H.P. and Giger, W., 2002. Leaching and primary biodegradation of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates from concrete superplasticizers in groundwater affected by tunnel construction. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3284-3289.
- Rueter, P., Rabus, R., Wilkes, H., Aeckersberg, F., Rainey, F.A., Jannasch, H.W. and Widdel, F., 1994. Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria. *Nature*, 372: 455-458.
- Rutishauser, B.V., Pesonen, M., Escher, B.I., Ackermann, G.E., Aerni, H.-R., Suter, M.J.-F. and Eggen, R.I.L., 2004. Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and chemical analysis of steroids. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23: 857-864.
- Sacher, F., 2005. Anthropogene Spurenstoffe - Bedeutung für die Trinkwasserversorgung. *GWA*, 1: 11-16.
- Schäfer, A.I., Nghiem, L.D. and Waite, T.D., 2003. Removal of natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 182 - 188.
- Schaum, C., 2002. Diskussion der Verfahren zur P-Rückgewinnung, In: Schriftenreihe WAR, 129 - 151, TU Darmstadt,
- Schittko, S., Putschew, A. and Jekel, M., 2004. Bank filtration: a suitable process for the removal of iodinated X-ray contrast media? *Water Sci. Technol.*, 50: 261 - 268.
- Schluep, M., 2000. Dissolution, biodegradation and risk in a diesel fuel contaminated aquifer - modeling and laboratory studies. Ph.D. thesis No. 13713, Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- Schluep, M., Imboden, D.M., Galli, R. and Zeyer, J., 2001. Mechanisms affecting the dissolution of nonaqueous phase liquids into the aqueous phase in slow-stirring batch systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 459-466.
- Schmid, C. and Prasuhn, V., 2000. GIS-gestützte Abschätzung der Phosphor- und Stickstoffeinträge aus diffusen Quellen in die Gewässer des Kantons Zürich. Schriftenreihe FAL Nr. 35, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Zürich.
- Schmidt, T.C., Schirmer, M., Weiss, H. and Haderlein, S.B., 2004a. Microbial degradation of Methyl-tert-butylether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.*, 70: 173-203.
- Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U. and Haderlein, S.B., 2004b. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments - a critical review of state of the art, prospects and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378: 283-300.
- Schreuder, B.E.C., Geertsma, R.E., van Keulen, L.J., van Asten, J.A., Enthoven, P., Oberthur, R.C., de Koeijer, A.A. and Osterhaus, A.D., 1998. Studies on the efficacy of hyperbaric rendering procedures in inactivating bovine spongiform encephalopathy (BSE) and scrapie agents. *The Veterinary Record*, 142: 474 - 480.
- Schroth, M.H., Kleikemper, J., Bolliger, C., Bernasconi, S.M. and Zeyer, J., 2001. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable sulfur isotope analyses. *J. Contam. Hydrol.*, 51: 179-195.

- Schwaninger, M., 2002. Ökotoxikologische Untersuchung und Beurteilung von gereinigten Abwässern. Diplomarbeit Fachhochschule beider Basel (FHBB), Basel.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M., 2003. Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Schweizerischer Bundesrat, 1991. Gewässerschutzgesetz (GSchG). SR 814.20 vom 24. Januar 1991 (Stand am 6. April 2004), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 1998a. Gewässerschutzverordnung (GSchV). SR 814.201 vom 18. Dezember 2001, Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 1998b. Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten (VWF). SR 814.202 vom 1. Juli 1998 (Stand 15. Dezember 1998), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 1998c. Verordnung über den Verkehr mit Sonderabfällen (VVS). SR 814.610, 1. September 1998. Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2000a. Technische Verordnung über Abfälle (TVA). SR 814.600 vom 10. Dezember 1990 (Stand 28. März 2000), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2000b. Verordnung über den Schutz vor Störfällen (Störfallverordnung StfV). SR 814.012 vom 27. Februar 1991 (Stand 28. März 2000), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2000c. Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV). SR 814.680 vom 26. August 1998 (Stand am 28. März 2000), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2002a. Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV). SR 817.021.23 vom 26. Juni 1995 (Stand am 21. Mai 2002), Eidgenössisches Departement des Inneren EDI, Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2002b. Verordnung über die Entsorgung tierischer Abfälle (VETA). SR 916.441.22 vom 3. Februar 1993 (Stand 24. Dezember 2002), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2003. Verordnung zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV), Vernehmlassungsentwurf vom 15. Dezember 2003. Schweizerischer Bundesrat, Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2005a. Bundesgesetz über den Schutz von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen (Chemikaliengesetz, ChemG). SR 813.1 vom 15. Dezember 2000 (Stand am 7. Juni 2005), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2005b. Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung ChemRRV. SR 814.81 vom 18. Mai 2005, Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2005c. Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (Pflanzenschutzmittelverordnung). SR 916.161 vom 23. Juni 1999 (Stand am 18. Januar 2005), Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2005d. Verordnung über das Inverkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten, Biozidprodukteverordnung (VBP). SR 813.12 vom 18. Mai 2005, Bern.
- Schweizerischer Bundesrat, 2005e. Verordnung über den Schutz vor gefährlichen Stoffen und Zubereitungen (Chemikalienverordnung, ChemV). SR 813.11 vom 18. Mai 2005, Bern.
- SDA, 2001. Schweiz exportiert 10'000 t Knochenmehl. Schweizerische Depeschagentur, 25. Juli 2001, <http://www.schweizerbauer.ch/news/aktuell/Artikel/05268> (2003).
- Seckler, M.M., Bruinsma, O.S.L. and van Rosmalen, G.M., 1996. Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: a black box approach. *Water. Res.*, 30: 1677 - 1685.
- SGCI, 2002. Pflanzenschutzmittel-Statistik Schweiz 2002. 7.3.2003. Schweizerische Gesellschaft der chemischen Industrie, Basel.
- Shetty, G.R., Sharma, R.R. and Chellam, S., 2002. Scale up methodology for municipal water nanofiltration based on permeate water quality. *Environ. Eng. Sci.*, 19: 545 - 562.
- Shi, J., Fujisawa, S., Nakai, S. and Hosomi, M., 2004. Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Water. Res.*, 38: 2323 - 2330.

- Siegrist, H., 1996. Nitrogen removal from digester supernatant – comparison of chemical and biological methods. *Water Sci. Technol.*, 34: 399 - 406.
- Siegrist, H. and Boller, M., 1996. Auswirkungen des Phosphatverbotes auf die Abwasserreinigung. *EAWAG-news*, 42d, November 1996: 9 – 11.
- Silva, E., Rajapakse, N. and Kortenkamp, A., 2002. Something from "nothing" - eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1751-1756.
- Singer, H., Müller, S., Tixier, C. and Pillonel, L., 2002. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters and lake sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4998 - 5004.
- SKW, 2000. Erfassung der in der schweizerischen Wasch- und Reinigungsmittelindustrie verwendeten wichtigsten Rohstoffe im Jahre 2000. 13.11.2002. Schweizerischer Kosmetik- und Waschmittelverband, Zürich.
- SKW, 2003. Vertrieb, Produktion und Marken im Bereich Kosmetik. 30.09.2003. Schweizerischer Kosmetik- und Waschmittelverband,
- Smith, E.H., 1991. Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon. *Water. Res.*, 25: 125 - 134.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y. and Sedlak, D.L., 2003. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.*, 20: 449 - 469.
- So, C.M. and Young, L.Y., 1999. Initial Reactions in Anaerobic Alkane Degradation by a Sulfate Reducer, Strain AK-01. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65: 5532-5540.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A. and Martinez, I., 2002. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. *Water. Res.*, 36: 599 - 608.
- Spengler, P., Körner, W. and Metzger, J.W., 2001. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern germany. 1. Chemical analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 2133-2141.
- Spieß, E., 1999. Nährstoffbilanz der schweizerischen Landwirtschaft für die Jahre 1975 bis 1995. Schriftenreihe FAL Nr. 28, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Zürich.
- Steen, I., 1998. Phosphorus availability in the 21th century: management of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium*, 217: 25 – 31.
- Steffan, R.J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C.W. and Zhang, D., 1997. Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 4216-4222.
- Steger-Hartmann, T., Länge, R. and Schweinfurth, H., 1999. Environmental risk assessment for the widely used iodinated X-ray contrast agent iopromide (Ultravist). *Ectotoxicol. Environ. Saf.*, 42: 274 - 281.
- Stendahl, K. and Järfverström, S., 2004. Recycling of sludge with the Aqua Reci process. *Water Sci. Technol.*, 49: 233-240.
- Stien, J., 2001. Initiativen zum Umweltschutz, Band 26, Pflanzenschutzmittel im Trink- und Oberflächenwasser - Entwicklung umweltfreundlicher und kostengünstiger Analyseverfahren. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Stoll, J.M.A., Ulrich, M.M. and Giger, W., 1998. Dynamic behaviour of fluorescent whitening agents in Greifensee: field measurement combined with mathematical modeling of sedimentation and photolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1875-1881.
- Stroemer, B., 2003. Wirtschaftspressekonferenz des Industrieverbandes Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW) am 3. Dezember 2003 in Frankfurt am Main. 3.12.2003. Industrieverband Kosmetik und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt am Main, D.
- Struijs, J., Stoltenkamp, J. and van de Meent, D., 1991. A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant. *Water. Res.*, 25: 891–900.

- Stucki, G. and Thüer, M., 1995. Experiences of a large-scale application of 1,2-dichloroethane degrading microorganisms for groundwater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2339-2345.
- Stucki, G., Thüer, M. and Bentz, R., 1992. Biological degradation of 1,2-dichloroethane under groundwater conditions. *Water. Res.*, 26: 273-278.
- Stucki, G., Yu, C.W., Baumgartner, T. and Gonzalez-Valero, J.F., 1995. Microbial atrazine mineralisation under carbon limited and denitrifying conditions. *Water. Res.*, 29: 291-296.
- Stuer-Lauridsen, F., Birkved, M., Hansen, L.P., Holten, L., H.-C. and Halling-Sørensen, B., 2000. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, 40: 783 - 793.
- Sutter, D. and Zschokke, M., 2003. Abbau von Östrogenen und Pharmaka in Urinbioreaktoren. Diploma thesis Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich.
- SVGW, 2003. Trinkwasser Schweiz. Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfaches SVGW, [http://www.trinkwasser.ch/dt/html/trinkwasser/tw\\_hygiene\\_02.html](http://www.trinkwasser.ch/dt/html/trinkwasser/tw_hygiene_02.html) (2004).
- Taniguchi, M., Kilduff, J.E. and Belfort, G., 2003. Modes of natural organic matter fouling during ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1676 - 1683.
- Tauxe, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D. and Tarradellas, J., 2003. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants of switzerland. Presentation of project results on Envirpharma European conference (<http://www.envirpharma.org/presentation/poster/Tauxe.pdf>), April 14-16, Lyon.
- Taylor, D.M., Fernie, K. and McConnell, I., 1997. Inactivation of the 22A strain of scrapie agent by autoclaving in sodium hydroxide. *Veterinary Microbiology*, 58: 87 - 91.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering - treatment and reuse*. McGraw Hill,
- Ternes, T., 2000. Abbau und Verhalten von Pharmaka in aquatischen Systemen, In: B. Weigert, C. Steinberg and R. Brüggemann, *Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen*, 23-33, Wasserforschung E.V., Berlin.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water. Res.*, 32: 3245-3260.
- Ternes, T.A. and Hirsch, R., 2000. Occurrence and behaviour of iodinated contrast media in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2741 - 2748.
- Ternes, T.A., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N. and Siegrist, H., 2004. Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. Schlussbericht "Poseidon" (<http://www.eu-poseidon.com>)
- Ternes, T.A., Kreckel, P. and Mueller, J., 1999. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci Total Environ.*, 225: 91 - 99.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3855 - 3863.
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water. Res.*, 37: 1976-1982.
- Thiele-Brun, S., 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 166: 145-167.
- Tien, A.J., 1997. The physiology of a defined four-membered mixed bacterial culture during continuous cultivation with mixtures of three pollutants in synthetic sewage. Ph.D. thesis Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- Tierarzneimittel Kompendium der Schweiz, 2003. Anzahl Präparate nach therapeutischen Gruppen. 1.12.2003. Institut für Veterinärpharmakologie und -toxikologie, Zürich.
- Tixier, C., Singer, H.P. and Canonico, 2002. Phototransformation of triclosan in surface waters: a relevant elimination process for this widely used biocide - laboratory studies, field measurements, and modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3482-3489.

- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S. and Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepin, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1061-1068.
- Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3397-3406.
- Truesdall, J., Mickley, M. and Hamilton, R., 1995. Survey of membrane drinking water plant disposal methods. *Desalination*, 102: 93-105.
- U.S. Geological Survey, 2004. Mineral commodity summaries, January 2004.
- Udert, K.M., 2003. The fate of nitrogen and phosphorus in source-separated urine. Ph.D thesis No. 14847, Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- Udert, K.M., Larsen, T.A., Biebow, M. and Gujer, W., 2003a. Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system. *Water. Res.*, 37: 2571 - 2582.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W., 2003b. Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water. Res.*, 37: 2667.
- Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W., 2003c. Biologically induced precipitation in urine-collecting systems. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3: 71 - 78.
- Umweltbundesamt, 1999. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen. 17. Mai 1999. Bundesministerium der Justiz, Berlin.
- UNEP, 2001. Stockholm Convention on persistent organic pollutants. 21 May 2001. United Nations Environment Programme, Stockholm.
- Urama, R.I. and Mariñas, B.J., 1997. Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Journal Membrane Science*, 123: 267 - 280.
- Vader, J.S., van, G., C.G., Sperling, F.M.G.M., de, J., J., de, B., W., de, G., J.S., van, d., Most, M. and Stokman, P.G.W., 2000. Degradation of ethinylestradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 41: 1239 - 1243.
- Van der Bruggen, B., Lejon, L. and Vandecasteele, C., 2003. Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3733 - 3738.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D. and Vandecasteele, C., 1998. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground water. *Desalination*, 117: 139-147.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D. and Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal Membrane Science*, 156: 29 – 41.
- Van Leeuwen, C.J. and Hermens, J.L.M., 1996. Risk assessment of chemicals: an introduction. Luwer academic publishers, Dordrecht.
- Van Loosdrecht, M.C.M., 1998. Role of biological processes in phosphate recovery. Proceedings international conference on phosphorus recovery from sewage and animal wastes, 6/7th may 1998, Warwick University, UK.
- Vancheeswaran, S., Yu, S., Daley, P., R.U., H., Williamson, K.J., Ingle Jr., J.D. and Semprini, L., 2003. Intrinsic remediation of trichloroethene driven by tetraalkoxysilanes as co-contaminants: Results of microcosm and field studies. *Remediation*, 13: 7-25.
- Vesterager, N.O., 2002. Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm mit dem Seaborn Verfahren. Schriftenreihe WAR TU Darmstadt,
- Vioget, P. and Strawczynski, A., 2002. Pesticides dans les cours d'eau vaudois en 2000 et 2001. Département de la sécurité et de l'environnement, Etat de Vaud, Epalinges, CH.
- VOKOS, 1997. Vollzugskonzept Siedlungsentwässerung. GSA Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft, Bern.
- Vollertsen, J. and Hvitved-Jacobsen, T., 2002. Exfiltration from gravity sewers – a pilot scale study. *Water Science & Technology*, 47: 69-76.
- Von Arx, U., 1999. Bauprodukte und -Inhaltsstoffe. VSA-Fachtagung Bauen und Grundwasser - Qualitative Grundwassergefährdung durch Baumassnahmen, 28. Mai 1999,

- Von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part 1: Oxidation kinetics and product formation. *Water. Res.*, 37: 1443 – 1467.
- Von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part 2: Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water. Res.*, 37: 1469 - 1487.
- Von Gunten, U., 2003c. Trinkwasser in der Schweiz – ein alltägliches Gut. *Bulletin ETH Zürich*, Nr. 289, Mai 2003: 40 – 44.
- Von Gunten, U. and Salhi, E., 2000. Bromat im Trinkwasser – ein Problem in der Schweiz. *GWA*, 80: 705 – 710.
- Vonarburg, U.P., 2002. Pestizide in Aargauer Fließgewässer. *Umwelt Aargau*, 18: 5-7.
- Weber, S., Gallenkemper, M., Melin, T., Dott, W. and Hollender, J., 2004. Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Water Sci. Technol.*, 50: 9 - 14.
- Wercinski, S., 1999. *Solid Phase Microextraction - A Practical Guide*. Marcel Decker, Inc, New York.
- Wettstein, F., Giger, W., Suter, M., Aerni, H.R., Schmid, P., Schlumpf, M., Rutishauser, B., Eggen, R. and Studer, C., 2002. Hormonkative Substanzen im Abwasser HORSÄ. 25.9.2002. BUWAL, Ittigen.
- Wettstein, F.E., 2004. Auftreten und Verhalten von Nonylphenoxysäure und weiteren Nonylverbindungen in der Abwasserreinigung. Ph.D thesis No. 15315, Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zurich, Switzerland.
- WHO, 1998. Inter-organization programme for the sound management of chemicals (IOMC). International programme on chemical safety (IPCS). 1998. *Environmental Health Criteria 206, Methyl tertiary-Butyl Ether*. World Health Organization, Geneva.
- WHO, IPCS and EDC, 2004. Report of the joint IPCS-Japan workshop on “endocrine disruptors: research needs and future directions”. WHO/IPCS/EDC/01/04, United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Wild, A., Hermann, R. and Leisinger, T., 1996. Isolation of an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates tetrachloroethene and trichloroethene. *Biodegradation*, 7: 507-511.
- Wilderer, P.A., 2004. Applying sustainable water management concepts in rural and urban areas: some thoughts about reasons, means and needs. *Water Sci. Technol.*, 49: 8-16.
- Wilderer, P.A., Irvine, R.L. and Goronszy, M.C., 2001. Sequencing batch reactor technology, Scientific and technical report No. 10. IWA Publishing, London.
- Williams, M.E., Hestekin, J.A., Smothers, C.N. and Bhattacharyya, D., 1999. Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: Mathematical models and experimental verification. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 38: 3683 - 3695.
- Wilsenach, J.A. and van Loosdrecht, M.C.M., 2004. Effects of separate urine collection on advanced nutrient removal processes. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1208 - 1215.
- Wintgens, T., Gallenkemper, M. and Melin, T., 2004. Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. *Water Sci. Technol.*, 50: 1 - 8.
- Wolfe, N.L. and Macalady, D.L., 1992. New perspectives in aquatic redox chemistry: abiotic transformations of pollutants in groundwater and sediments. *J. Contam. Hydrol.*, 9: 17-34.
- Woods, N.C., Sock, S.M. and Daigger, G.T., 1999. Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants. *Env. Techn.*, 20: 663 – 679.
- WSDA and WSDE, 1999. Levels of nonnutritive substances in fertilizers. December 1999. Washington State Department of Agriculture, Washington State Department of Ecology, Washington State.
- Wupperverband, 2003. Das Projekt Lambertsmühle: Zukunftsfähiges Abwassermanagement im ländlichen Raum ?  
<http://www.wupperverband.de/forschung/lambert/deutsch/tagungsbandgross.pdf>

- Xu, P., Drewes, J.E., Bellona, C., Amy, G., Kim, T., Adam, M. and Heberer, T., 2005. Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration - reverse osmosis membrane applications. *Water Environ. Res.*, 77: 40 - 48.
- Ying, G.-G., Kookana, R.S. and Dillon, P., 2003. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Water. Res.*, 37: 3785 - 3791.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A. and Esparza, M., 2003. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17  $\beta$ -estradiol and 17  $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water. Res.*, 37: 3530 - 3537.
- Zhang, M., Chun, L., Benjamin, M.M. and Chang, Y., 2003. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent membrane systems for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1663 - 1669.
- Zimmermann, U., 2000. Die Langsamsandfiltration, altbewährt und modern einsetzbar. *GWA*, 80: 45-49.
- Zipper, C., Bolliger, C., Fleischmann, T., Suter, M.J.F., Angst, W., Müller, M.D. and Kohler, H.P., 1999. Fate of the herbicides mecoprop, dichlorprop, and 2,4-D in aerobic and anaerobic sewage sludge as determined by laboratory batch studies and enantiomer-specific analysis. *Biodegradation*, 10: 271-278.
- Zipper, C., Suter, M.J.-F., Haderlein, S.B., Gruhl, M. and Kohler, H.-P.E., 1998. Changes in the enantiomeric ratio of (R)- to (S)-mecoprop indicate in situ biodegradation of this chiral herbicide in a polluted aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2070-2076.
- Zobrist, J., Müller, S.R., Ammann, A., Bucheli, T.D., Mottier, V., Ochs, M., Schoenenberger, R., Eugster, J. and Boller, M., 2000. Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Water. Res.*, 34: 1455-1462.
- Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, T. and Fritz, B., 2004. Analysis of endocrine disrupting steroids: investigation of their release into the environment and their behaviour during bank filtration. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24: 78 - 85.
- Zwiener, C. and Frimmel, F.H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water. Res.*, 34: 1881 - 1885.