



## **Betriebsüberwachung der Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe auf Zürcher ARA Richtlinie**

### 1. Überprüfung des Reinigungseffekts mittels Spurenstoffanalyse

**Zur Überprüfung des Reinigungseffekts** hinsichtlich Mikroverunreinigungen (MV) müssen an den **Probenahmestellen Zufluss ARA** (Rohabwasser oder Zufluss Biologiestufe) **und Abfluss ARA** periodisch Proben auf organische Spurenstoffe analysiert werden. Die Anzahl der jährlichen Probenahmen richtet sich nach der Anlagegrösse und ist im Anhang 3 der GSchV respektive im ARA-Untersuchungsprogramm des Kantons Zürich festgelegt. Die Proben sind **an unterschiedlichen Wochentagen** im Jahresverlauf zu entnehmen, unabhängig der Wetterverhältnisse.

Gemäss Anhang 3 der GSchV müssen für die Untersuchung der organischen Spurenstoffe **Sammelproben** während eines Zeitraums von 48 Stunden entnommen werden. Im Kanton Zürich werden dafür **zwei aufeinanderfolgende mengenproportionale 24-Stunden-Sammelproben** verwendet. Das ARA-Personal füllt dazu das Probenmaterial der 24-Stunden-Sammelproben in separate Glasflaschen ab und bewahrt diese bei 4 °C auf. **Im externen Labor** werden die beiden 24-Stunden-Sammelproben **proportional zu den Tagesdurchflussmengen zusammengemischt**.

Die **zu messenden Substanzen** sind in Art. 2 der Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen vom 3. November 2016 (Stand am 1. Dezember 2016) festgelegt:

#### *Kategorie 1*

- Amisulprid (CAS-Nr. 71675-85-9)
- Carbamazepin (CAS-Nr. 298-46-4)
- Citalopram (CAS-Nr. 59729-33-8)
- Clarithromycin (CAS-Nr. 81103-11-9)
- Diclofenac (CAS-Nr. 15307-86-5)
- Hydrochlorothiazid (CAS-Nr. 58-93-5)
- Metoprolol (CAS-Nr. 37350-58-6)
- Venlafaxin (CAS-Nr. 93413-69-5).

### *Kategorie 2*

- Benzotriazol (CAS-Nr. 95-14-7)
- Candesartan (CAS-Nr. 139481-59-7)
- Irbesartan (CAS-Nr. 138402-11-6)
- 4-Methylbenzotriazol (CAS-Nr. 29878-31-7) und 5-Methylbenzotriazol (CAS-Nr. 136-85-62) als Gemisch.

Die **Berechnung des Reinigungseffekts** erfolgt gemäss Anhang A.

## 2. Betriebsüberwachung mittels UV-Absorbanz bei 254 nm (SAK)

Die UV-Absorbanz-Messung bei 254 nm ist ein geeigneter **Ersatzparameter für die Spurenstoffanalytik** und eignet sich für die durchgehende betriebliche Überwachung der Anlagen.

Der Einsatz der UV-Absorbanzmessung ist sowohl bei der Ozonung als auch bei den Aktivkohle-Verfahren (GAK und PAK) erprobt. Die UV-Absorbanzmessung erfolgt im Zufluss und Abfluss der Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe (Stufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen = EMV-Stufe). Die Probenahmestelle «Abfluss EMV-Stufe» entspricht der Probenahmestelle «Abfluss ARA». Bei der Probenahmestelle Zufluss ARA (Rohabwasser oder Zufluss Biologiestufe) ist die Messung der UV-Absorbanz aufgrund von Störeffekten aus der Hintergrundmatrix nicht möglich. Bei Verfahren mit Aktivkohle kann die UV-Absorbanzmessung daher auch lediglich bei nachgeschalteten Verfahren wie dem Ulmer-Verfahren (der Nachklärung nachgeschalteter Kontaktreaktor mit Sedimentation), einem GAK-Filter oder der Direktdosierung auf den Sandfilter eingesetzt werden. Bei der direkten Dosierung von PAK in die biologische Stufe ist es nicht möglich.

Ergänzend zur periodischen Messung der Spurenstoffe (siehe dazu 1. Überprüfung des Reinigungseffekts mittels Spurenstoffanalyse) ist deshalb das **UV-Absorbanz-Signal bei 254 nm im Zufluss ( $UV_{zu}$ ) und Abfluss ( $UV_{ab}$ ) der EMV-Stufe** zu messen. Die Anzahl der erforderlichen Messungen hängt von der ARA-Grösse ab und ist im ARA-Untersuchungsprogramm des Kantons Zürich festgelegt. Die UV-Absorbanz kann sowohl mit einer online-Messung als auch aus den 24-Stunden-Sammelproben im Labor bestimmt werden. Die prozentuale Abnahme der UV-Absorbanz über die EMV-Stufe wird gemäss folgender Formel berechnet:

$$\Delta UV = ((UV_{zu} - UV_{ab}) / UV_{zu}) \cdot 100\%$$

Die Korrelation zwischen den Spurenstoffen und der UV-Absorbanz ist abwasserspezifisch und muss deshalb für jedes Abwasser individuell bestimmt werden. Während der **Inbetriebnahme der EMV-Stufe** sind deshalb **einmalig** (und unabhängig vom späteren Überwachungsprogramm im Betrieb) **mindestens 8 Parallelmessungen** (gleichzeitige Messungen des UV-Absorbanz-Signals sowie der 12 Indikatorsubstanzen für die Überprüfung des Reinigungseffekts) **im Zufluss und Abfluss der EMV-Stufe** (24-Stunden-Sammelproben) durchzuführen. Die Messungen sollen bei möglichst unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Dosiermenge Aktivkohle oder Ozon) durchgeführt werden, idealerweise werden dabei MV Eliminationsraten zwischen ca. 60 % und 90 % abgedeckt.

Da sich die Korrelation zwischen den Spurenstoffen und der UV-Absorbanz aufgrund einer veränderten Abwasserzusammensetzung ändern kann, ist diese **periodisch zu überprüfen**. Deshalb sind bei jeder Messung zur Überprüfung des Reinigungseffekts der EMV-Stufe auch Parallelmessungen des UV-Absorbanz-Signals sowie der 12 Indikatorsubstanzen im Zufluss und Abfluss der EMV-Stufe durchzuführen.

### 3. Weitere Messparameter für die Betriebsüberwachung

Für die Überprüfung des Reinigungseffekts der EMV-Stufe wurden spezifisch gut bis sehr gut adsorbierbare respektive oxidierbare Substanzen ausgewählt, die regelmässig in kommunales Abwasser eingetragen werden. Für die Betriebsüberwachung ist es aber auch sinnvoll, weitere Spurenstoffe zu analysieren, um auch den effektiven Abbau dieser Substanzen beurteilen zu können. Zudem sollen auch Spurenstoffe analysiert werden, deren Eintrag ins Abwasser von Witterungsbedingungen abhängt, wie dies bei Pflanzenschutzmitteln und im Aussenbereich eingesetzten Bioziden der Fall ist. Deshalb sind gleichzeitig mit den Messungen zur Überprüfung des Reinigungseffekts auch folgende Spurenstoffe zu analysieren:

- Mecoprop ( $\mu\text{g/L}$ )
- Diuron ( $\mu\text{g/L}$ )
- weitere Substanzen in Absprache mit dem AWEL

Bei der Ozonung entstehen möglicherweise Transformations- und Oxidationsnebenprodukte, die für die Umwelt problematisch sind. Gleichzeitig mit den Messungen zur Überprüfung des Reinigungseffekts sind deshalb **bei Ozonungsanlagen** auch folgende Substanzen zu analysieren:

- Bromid ( $\mu\text{g/L}$ ) (nur Zufluss ARA oder Zufluss EMV-Stufe und Abfluss ARA)
- Bromat ( $\mu\text{g/L}$ ) (nur Abfluss ARA)
- weitere Substanzen wie zum Beispiel NDMA in Absprache mit dem AWEL

#### 4. Betriebskenngrößen der EMV-Stufe

Folgende Betriebskenngrößen müssen für **alle EMV-Stufen** aufgezeichnet werden:

- Behandelte Abwassermenge EMV-Hauptstufe, Tagestotal ( $\text{m}^3/\text{d}$ )
- Behandelte Abwassermenge EMV-Nachbehandlung/Filtration, Tagestotal ( $\text{m}^3/\text{d}$ )
- Elektrischer Energieverbrauch EMV-Nachbehandlung/Filtration ( $\text{kWh/M}$ )
- Störungen und Ausserbetriebnahmen (Beschreibung/Datum)

Bei **Ozonungsanlagen** sind zusätzlich nachfolgende Betriebskenngrößen aufzuzeichnen:

- Sauerstoffverbrauch (Monatsmengen respektive Tankanlieferungen)
- Eingetragene Menge Ozon ( $\text{kg/d}$ )
- Elektrischer Gesamtenergieverbrauch der Ozonungsanlage (EMV-Hauptstufe) ( $\text{kWh/M}$ )
- Elektrischer Energieverbrauch für die Erzeugung des Trägergases für die Ozonherstellung ( $\text{kWh/M}$ ), falls dieses vor Ort erzeugt wird
- Elektrischer Energieverbrauch für die Ozonherstellung ( $\text{kWh/M}$ )
- Mittlere tägliche Dosiermenge (in  $\text{mg Ozon / Liter}$ )
- Betriebsstunden des Ozongenerators ( $\text{h/M}$ )

Bei **Pulveraktivkohledosierungen** sind zusätzlich nachfolgende Betriebskenngrößen aufzuzeichnen:

- Verbrauch Pulveraktivkohle ( $\text{kg/d}$ )
- Mittlere tägliche Dosiermenge (in  $\text{mg PAK / Liter}$ )
- Verbrauch polymere Flockungsmittel (PAK-Abtrennung) ( $\text{kgWS/d}$ )
- Elektrischer Gesamtenergieverbrauch der Pulveraktivkohledosierung (EMV-Hauptstufe) ( $\text{kWh/M}$ )

## 5. Zusammenfassende Tabelle

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Liste der Parameter die im Rahmen der Eigenkontrolle, aufgeteilt nach dimensionierter Anlagegrösse, zu erfassen sind. Diese Daten sind bei ARA-Kontrollen vorzuweisen und dem AWEL auf Aufforderung hin einzureichen.

### Abkürzungen

3d alle 3 Tage

5d alle 5 Tage

T täglich

M monatlich

b.St. bei Störung

b.Ta. bei Tankanlieferung

- 1) Rohabwasser, alternativ Abfluss VKB
- 2) Stoffauswahl gemäss Liste in departementaler Verordnung / kant. Auflagen (siehe dazu Kapitel 1. Überprüfung der Reinigungsleistung mittels Spurenstoffanalyse), gemessene Konzentrationen und Bestimmungsgrenze
- 3) kann alternativ auch im Zufluss der EMV-Stufe gemessen werden
- 4) Anzahl jährlich durchzuführender Messungen (im 1. Jahr / in Folgejahren, wenn im Vorjahr erfüllt) gemäss GSchV Anhang 3.1. Ziff. 41
- 5) gleichzeitig mit den Messungen der 12 Spurenstoffe zur Überprüfung des Reinigungseffekts
- 6) bei Ozonungsanlagen, gleichzeitig mit den Messungen der 12 Spurenstoffe zur Überprüfung des Reinigungseffekts
- 7) Während der Inbetriebnahme der EMV-Stufe sind zusätzlich mindestens 8 Parallelmessungen des UV-Absorbanz-Signals sowie der 12 Indikatorsubstanzen für die Überprüfung des Reinigungseffekts im Zu- und Ablauf der EMV-Stufe durchzuführen. Die Messungen sollen bei möglichst unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt werden, so dass MV Eliminationsraten zwischen ca. 60 % und 90 % abgedeckt werden.

Grössenklasse [EW <sub>dim,CSB</sub> ]		2000- 10'000	10'000 - 50'000	>50'000
Parameter	Einheit	Untersuchungshäufigkeit		
<b>Zufluss ARA <sup>1)</sup></b>				
MV-Substanzen (12 Parameter) <sup>2)</sup>	µg/l	8/4 <sup>4)</sup>	12/6 <sup>4)</sup>	24/12 <sup>4)</sup>
Mecoprop	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
Diuron	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
Bromid <sup>3)</sup>	µg/l	8/4 <sup>4), 6)</sup>	12/6 <sup>4), 6)</sup>	24/12 <sup>4), 6)</sup>
<b>Zufluss EMV-Stufe</b>				
MV-Substanzen (12 Parameter) <sup>2)</sup>	µg/l	8/4 <sup>4)</sup>	12/6 <sup>4)</sup>	24/12 <sup>4)</sup>
SAK-Wert (254 nm) (UV-Absorbanz)	1/m	5d <sup>7)</sup>	5d <sup>7)</sup>	3d <sup>7)</sup>
Mecoprop	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
Diuron	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
<b>Abfluss ARA</b>				
MV-Substanzen (12 Parameter) <sup>2)</sup>	µg/l	8/4 <sup>4)</sup>	12/6 <sup>4)</sup>	24/12 <sup>4)</sup>
SAK-Wert (254 nm) (UV-Absorbanz)	1/m	5d <sup>7)</sup>	5d <sup>7)</sup>	3d <sup>7)</sup>
Mecoprop	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
Diuron	µg/l	8/4 <sup>4), 5)</sup>	12/6 <sup>4), 5)</sup>	24/12 <sup>4), 5)</sup>
Bromid	µg/l	8/4 <sup>4), 6)</sup>	12/6 <sup>4), 6)</sup>	24/12 <sup>4), 6)</sup>
Bromat	µg/l	8/4 <sup>4), 6)</sup>	12/6 <sup>4), 6)</sup>	24/12 <sup>4), 6)</sup>
<b>Betriebskenngrössen</b>				
EMV-Hauptstufe, behandelte Abwassermenge, Tagestotal	m <sup>3</sup> /d	T	T	T
EMV-Nachbehandlung/Filtration, behandelte Abwassermenge, Tagestotal	m <sup>3</sup> /d	T	T	T
Elektrischer Energieverbrauch EMV-Nachbehandlung/Filtration	kWh/M	M	M	M
Störungen und Ausserbetriebnahmen		b.St.	b.St.	b.St.
<b>- bei Ozonungsanlagen:</b>				
Sauerstoffverbrauch	kg	M / b.Ta.	M / b.Ta.	M / b.Ta.
Eingetragene Menge Ozon	kg/d	T	T	T
Elektrischer Gesamtenergieverbrauch Ozonungsanlage (EMV-Hauptstufe)	kWh/M	M	M	M
Elektrischer Energieverbrauch Erzeugung Trägergas Ozonherstellung	kWh/M	M	M	M
Elektrischer Energieverbrauch Ozonherstellung	kWh/M	M	M	M
Mittlere tägliche Dosiermenge	mg O <sub>3</sub> /l	T	T	T
Betriebsstunden Ozongenerator	h/M	M	M	M



<b>- bei Pulveraktivkohledosierungen:</b>				
Verbrauch Pulveraktivkohle	kg/d	T	T	T
Mittlere tägliche Dosiermenge	mg PAK/l	T	T	T
Verbrauch polymere Flockungsmittel (PAK-Abtrennung)	kgWS/d	T	T	T
Elektrischer Gesamtenergieverbrauch der Pulveraktivkohledosierung (EMV- Hauptstufe)	kWh/M	M	M	M

## Anhang A – Berechnung des Reinigungseffekts

Gemäss Art. 3 Abs. 1 der UVEK Verordnung müssen die Substanzen aus Kategorie 1 zu den Substanzen aus Kategorie 2 im Verhältnis zwei zu eins vertreten sein. Für die Erzielung des Reinigungseffekts ist gemäss Art. 3 Abs. 3 der UVEK Verordnung dann der Mittelwert der prozentualen Eliminationen aller zur Berechnung herangezogenen Substanzen massgebend.

**Im Kanton Zürich** erfolgt die **Berechnung des Reinigungseffekts** aufgrund der praktischen Handhabung **wie folgt**:

- Falls die Konzentration einer Substanz im Ablauf der ARA kleiner als die Bestimmungsgrenze ist, wird sie für die Berechnung der prozentualen Elimination der Substanz gleich der Bestimmungsgrenze gesetzt.
- Für die Berechnung des Gesamtreinigungseffekts wird die prozentuale Elimination sämtlicher Substanzen der Kategorie 1 und 2 herangezogen, die in einer ausreichenden Konzentration vorliegen.
- Eine Substanz liegt in einer ausreichenden Konzentration vor, wenn die Konzentration im Zulauf der ARA mindestens das 10-fache der Bestimmungsgrenze der Substanz im Ablauf der ARA beträgt.
- Der Gesamtreinigungseffekt wird anschliessend als der im Verhältnis 2 zu 1 gewichtete Mittelwert des arithmetischen Mittelwerts aller prozentualen Eliminationen der Substanzen aus Kategorie 1 zum arithmetischen Mittelwert aller prozentualen Eliminationen der Substanzen aus Kategorie 2 berechnet.

Der geforderte Reinigungseffekt ist erzielt, wenn der gewichtete Mittelwert mindestens 80 % beträgt. Berücksichtigt werden zudem auch die Kontrollmessungen des AWEL. Dabei ist pro Jahr die von der ARA-Grösse abhängige **Anzahl Abweichungen gemäss Anhang 3.1 Ziffer 42 GSchV** zulässig. In Grenzfällen gilt das Bundesrecht.