

Spurenstoffemissionen aus Mischwasserentlastungen – Was sagen uns die Messdaten bezüglich zeitlicher Variabilität?

M. Launay^{1,*}, H. Steinmetz² und U. Dittmer¹

¹Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA), Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart

²Technische Universität Kaiserslautern, Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung, Paul-Ehrlich-Str. 14, D-67663 Kaiserslautern

*Email der korrespondierenden Autorin: marie.launay@iswa.uni-stuttgart.de

Kurzfassung Um die Einflüsse von Mischwasserentlastungen auf die Wasserqualität besser zu verstehen, wurden in einem urbanen Einzugsgebiet im Raum Stuttgart sieben Überlaufereignissen an einem Bauwerk mengenproportional beprobt und auf 69 Spurenstoffe untersucht. Die ausgewählten Substanzen sind für verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften sowie für unterschiedliche Eintragspfade (Schmutzwasser, Oberflächenabfluss) repräsentativ. Die Spurenstoffkonzentrationen zeigten dabei eine sehr hohe Variabilität sowohl zwischen den Entlastungen als auch im Verlauf der einzelnen Ereignisse. Der relative Beitrag der verschiedenen Eintragspfade im Abwassersystem sowie die Remobilisierung von Kanalsedimenten spielen eine wichtige Rolle bei der zeitlichen Dynamik der Stoffkonzentrationen innerhalb von Entlastungen. Die Konsequenzen für die Auswahl von Ersatzparameter werden diskutiert.

Schlagwörter: Gewässerqualität, Mischwasserentlastungen, Spurenstoffe, zeitliche Dynamik

1 EINLEITUNG

Anthropogene Spurenstoffe gelangen auf verschiedenen diffusen und punktförmigen Eintragspfaden in die Umwelt. Von besonderer Bedeutung sind Einträge verschiedener Spurenstoffe aus Siedlungsgebieten, die über die Kläranlage und über Regen- und Mischwassereinleitungen in die Gewässer gelangen (Phillips and Chalmers, 2009, Gasperi et al., 2012, Launay et al., 2013). Dadurch treten Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen (UQN) von prioritären Stoffen auf. Es besteht ein hoher Handlungsbedarf zur Reduktion der Einträge von Spurenstoffen in Gewässer und damit zum Schutz der Ressource Wasser.

Viele aktuelle Studien zeigen, dass Einträge aus Mischwasserentlastungen einen bedeutsamen Pfad organischer Spurenstoffe darstellen können, welche zum Teil einen großen Einfluss auf die Wasserqualität haben (Musolff et al., 2010; Gasperi et al., 2012; Launay et al., 2015). Jedoch befassen sich nur wenige Studien mit der zeitlichen Dynamik von Spurenstoffkonzentrationen innerhalb von Mischwasserentlastungen (Madoux-Humery et al., 2013; Madoux-Humery et al., 2015).

Die Kenntnis dieser Dynamik ist jedoch notwendig, um konkrete Maßnahmen zur Reduktion der Spurenstoffeinträge zu planen. Um die Einflüsse von Mischwasserentlastungen auf die Wasserqualität besser zu verstehen, befasst sich diese Studie mit der Variabilität von Spurenstoffströmen innerhalb und zwischen Mischwasserentlastungen am Beispiel des urbanen Einzugsgebiets der oberen Körsch bei Stuttgart.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 Einzugsgebiet und Abwassersystem

Das Einzugsgebiet der Kläranlage Möhringen umfasst weitgehend die südlich gelegenen Stuttgarter Stadtbezirke Möhringen (498 ha) und Vaihingen (443 ha) sowie den Ortsteil Leinfelden (244 ha) der Stadt Leinfelden-Echterdingen. Das Gebiet ist stark urban geprägt und der abflusswirksame Flächenanteil beträgt ca. 50 % des gesamten Einzugsgebiets (InfraConsult, 2009).

Die Kläranlage Möhringen hat eine Ausbaugröße von 160.000 EW. In ihrem Einzugsgebiet bestehen auf dem Gebiet der Stadt Stuttgart 9 Regenüberlaufbecken (RÜB), 1 Stauraumkanal mit oberliegender Entlastung (SKO), 1 Regenrückhaltebecken (RRB), 1 Regenrückhaltekanal (RRK) und 21 Regenüberläufe (RÜ). Die Stadt Leinfelden-Echterdingen verfügt im Einzugsgebiet der Kläranlage über

7 Regenüberlaufbecken. Auf der Stuttgarter Gemarkung wird im Mischsystem entwässert, Leinfeldern weist zusätzlich einige Trenngebiete auf (InfraConsult, 2009).

2.2 Untersuchungsprogramm

Das letzte RÜB oberhalb der Kläranlage (RÜB Spitalgarten, Durchlaufbecken im Nebenschluss) weist eine deutlich höhere Überlaufaktivität auf als die übrigen Entlastungsanlagen im Einzugsgebiet. Für die Erfassung der Entlastungskonzentrationen wurde dieses Becken mit einem automatischen Probenehmer der Firma MAXX ausgerüstet. Im Entlastungskanal wurde eine Durchflussmessung (PCM Pro Ex der Firma NIVUS) eingebaut, die eine volumenproportionale Beprobung ermöglichte. Die Proben wurden bis zur Abholung im Probenehmer bei 4 °C gekühlt aufbewahrt. Über einen Zeitraum von 3 Monaten (Juli bis Oktober 2014) wurden bei 7 Überlaufereignissen insgesamt 25 Proben genommen und analysiert. Tabelle 1 fasst die Daten zu den beprobten Ereignissen zusammen. Zusätzlich wurden in Zulauf der Kläranlage bei Trockenwetter neun Tagesmischproben auf Spurenstoffe untersucht.

Für die Analytik wurden 69 organische Spurenstoffe ausgewählt, die zum einen repräsentativ für verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften und zum anderen für unterschiedliche Eintragspfade (Schmutzwasser, Regenwasser und Oberflächenabfluss) sind. Sowohl die Analytik der Standardparameter als auch der Spurenstoffe wurde beim Zentrallabor der Stadtentwässerung Stuttgart durchgeführt. Die Analytik der organischen Spurenstoffe erfolgte über Gaschromatographie mit direkt gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) und über Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS). Die Proben wurden unfiltriert homogenisiert analysiert.

Tabelle 1: Angaben zu den einzelnen beprobten Überlaufereignissen des RÜB Spitalgarten

	Datum	Nieder-schlag [mm]	Entlastung				Trocken-wetterperiode [d]
			Menge [m³]	Dauer [min]	Mittl. Abfluss [l/s]	Max. Abfluss [l/s]	
MWE1	28.07.14	37	61.406	865	1.182	4.250	6
MWE2	02.08.14	8,4	5.571	180	507	1.560	3
MWE3	26.08.14	31,4	47.903	677	1.178	3.420	1
MWE4	12.09.14	26,3	29.701	1.056	467	985	12
MWE5	21.09.14	5,3	917	70	221	516	1
MWE6	21.09.14	10,5	8.771	306	476	1.130	0,5
MWE7	17.10.14	20,7	30.889	470	1.093	2.730	1

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Variabilität zwischen Entlastungen

Bei allen Substanzen zeigte sich eine große Schwankungsbreite bezüglich der mittleren Ereigniskonzentrationen (EMC) der beprobten Mischwasserentlastungen (siehe Abb. 1). Zum Beispiel schwankten die Konzentrationen des Schmerzmittels Ibuprofen zwischen 575 ng/l und 2.250 ng/l und die des Herbizids Mecoprop zwischen 100 ng/l und 380 ng/l. Der Vergleich der Konzentrationen aus den Mischwasserentlastungen mit den Konzentrationen in unbehandeltem Abwasser zeigte zwei Haupttendenzen: Wirkstoffe von Arzneimitteln, Zusatzstoffe in Körperpflege- und Reinigungsmitteln sowie Röntgenkontrastmittel wiesen aufgrund der Verdünnung mit Regenwasser bei allen beprobten Mischwasserentlastungen wesentlich geringere Konzentrationen auf als in unbehandeltem Abwasser (z.B. Ibuprofen, Diclofenac). Für Herbizide und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden dagegen im Entlastungsabfluss höhere Konzentrationen gemessen, was auf den Oberflächenabfluss als Haupteintragspfad (Diuron, Mecoprop, Isoproturon) und/oder die Remobilisierung von Kanalablagerungen (Fluoranthene) zurückzuführen war. Nur bei wenigen Substanzen wie dem Flammenschutzmittel TCPP waren beide Eintragspfade relevant.

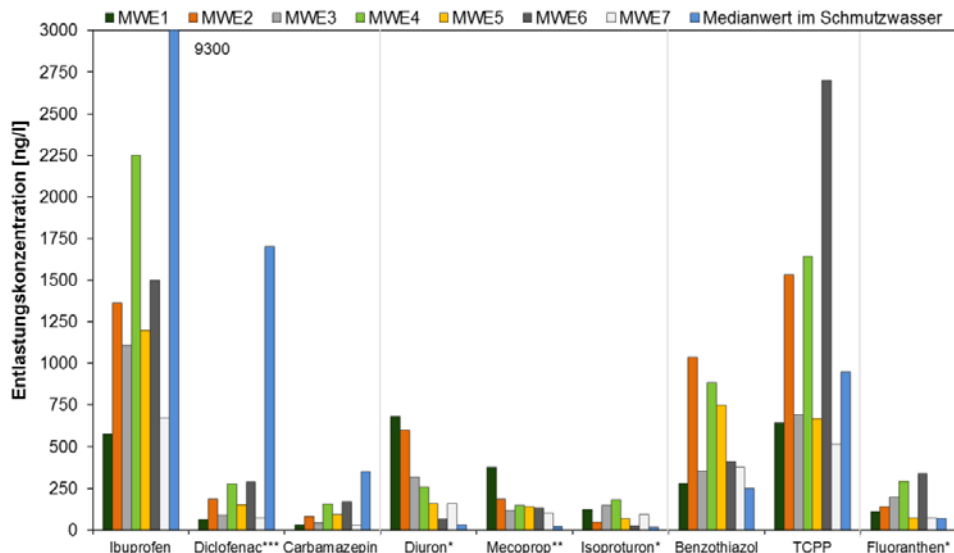


Abbildung 1: Mittlere Ereigniskonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in Mischwasserentlastungen und Vergleich mit unbehandeltem Abwasser bei Trockenwetter (n=9). *: Stoff mit UQN (EU-WRRL), **: Stoff mit UQN (OGewV), ***: Stoff mit UQN Vorschlag

Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen mittleren Ereigniskonzentrationen und den Ereignischarakteristika Niederschlagshöhe, Überlaufvolumen und –dauer, vorausgegangene Trockenwetterperiode nachgewiesen werden.

3.2 Variabilität innerhalb von Mischwasserentlastungen

Um die zeitliche Dynamik von Spurenstoffkonzentrationen und –frachten innerhalb einer Entlastung zu analysieren, wurden 12 Proben während der ersten vier Stunden einer Mischwasserentlastung zeitproportional genommen. Somit wurde 83 % der gesamten Entlastungsmenge erfasst.

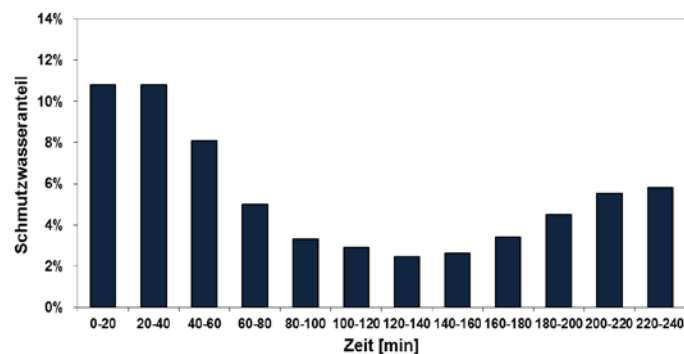


Abbildung 2: Zeitliche Dynamik des Schmutzwasseranteils während einer Mischwasserentlastung am RÜB Spitalgarten am 17.10.2014

Das Mischungsverhältnis von Regen- und Schmutzwasser wurde in jeder Probe anhand der elektrischen Leitfähigkeit nach der Methode von Passerat et al. (2011) ermittelt. Die zeitliche Dynamik des Schmutzwasseranteils ist in Abb. 2 dargestellt. Der Regenwasseranteil innerhalb der ersten vier Stunden der Entlastung variierte zwischen 89 % und 98 % und zeigte eine stark positive Korrelation mit der Entlastungsmenge ($r^2=0,91$).

Wie in Abb. 3 zu sehen ist, war die zeitliche Variabilität der Konzentrationen stoffabhängig sehr unterschiedlich. Die Verdünnung mit Regenwasser hatte einen starken Einfluss auf die Diclofenac Konzentrationen während der Entlastung. Die Diclofenac Konzentration war am höchsten in der ersten Probe (130 ng/L), sank auf 20 ng/L nach zwei Stunden und erhöhte sich auf 53 ng/L nach vier Stunden.

Die Diuron Konzentrationen erhöhten sich während der ersten zwei Stunden der Entlastung und blieben relativ konstant. Die niedrigste Diuron Konzentration wurde in der ersten Probe (95 ng/L) und die höchste in der letzten Probe (200 ng/L) gemessen. Die zeitliche Dynamik der Konzentrationen lässt sich dadurch erklären, dass das Herbizid Diuron mit dem Oberflächenabfluss in die Mischkanalisation gelangt.

Genau wie beim Diuron wies der zeitliche Verlauf der Fluoranthen Konzentrationen darauf hin, dass Oberflächenabfluss eine wichtige Quelle dieser Substanz im Abwassersystem ist. Die erhöhten Konzentrationen bei Entlastungsbeginn deuteten allerdings auf eine andere Quelle hin. Dies ist vermutlich auf die Remobilisierung von Kanalablagerungen zurückzuführen. Wegen seiner chemischen Eigenschaften (sehr hohe Adsorptions- und n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten) liegt der Stoff Fluoranthen in der Umwelt überwiegend in der partikulären Phase vor. Diese Ergebnisse bestätigen Befunde von Gasperi et al. (2010) für das Pariser Mischsystem.

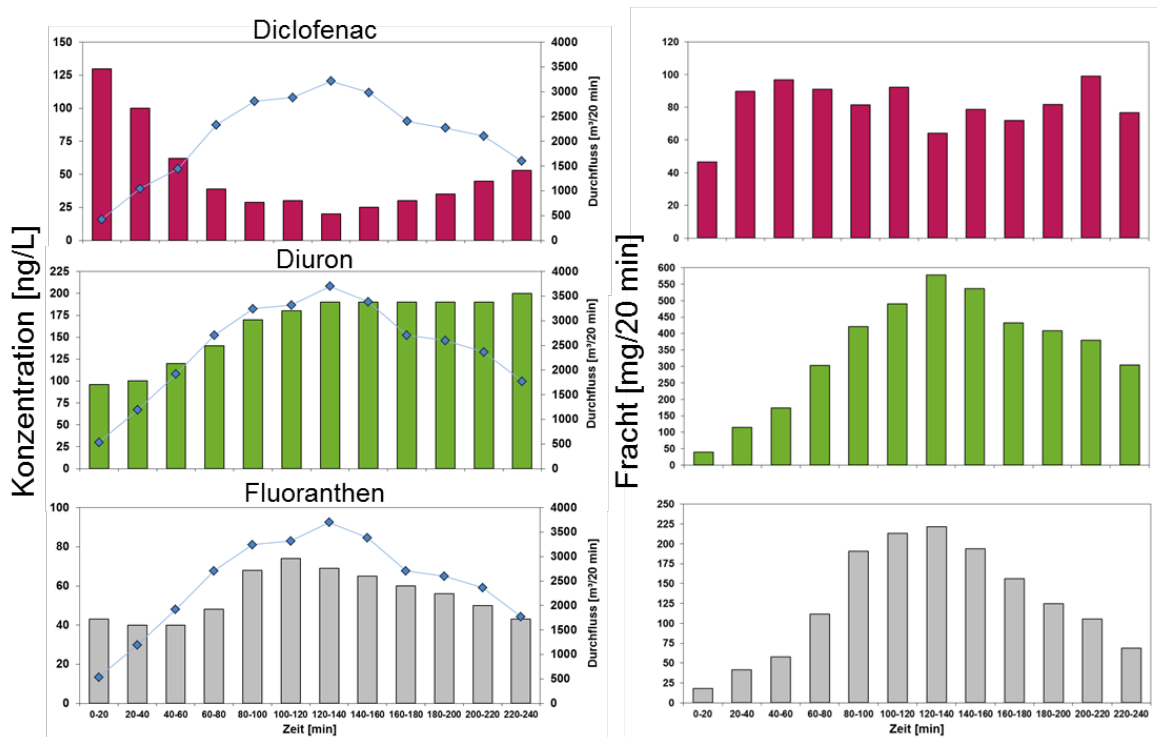


Abbildung 3: Zeitliche Dynamik der Diclofenac, Diuron und Fluoranthen Konzentrationen und Frachten während einer Mischwasserentlastung am RÜB Spitalgarten am 17.10.2014

Die emittierten Diclofenac Frachten waren relativ konstant innerhalb der Entlastung (von 47 bis zu 99 mg/20 min), was mit dem konstanten Eintrag in das Abwassersystem erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu variierten die Fluoranthen und Diuron Frachten um etwa eine Größenordnung während der Entlastung. Für beide Substanzen wurden die höchsten emittierten Frachten in der Probe mit der korrespondierten höchsten Entlastungsmenge gemessen (580 und 220 mg/20 min), d.h. zwei Stunden nach dem Entlastungsbeginn.

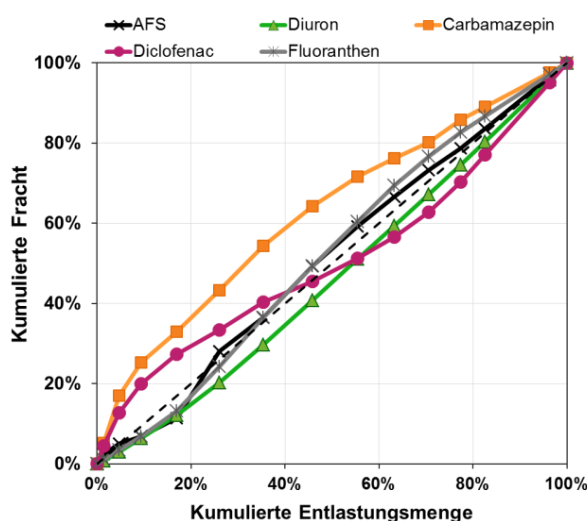


Abbildung 4: Kumulierte Entlastungsfrachten in Bezug auf die kumulierte Entlastungsmenge; Überlaufereignis vom 17.10.2014 am RÜB Spitalgarten

Wie in Abb. 4 zu sehen ist, wurde kein ausgeprägter Spülstoß festgestellt. Obwohl sowohl Carbamazepin als auch Diclofenac Arzneimittel sind, zeigten die kumulierten Frachtganglinien verschiedene Verläufe. Diclofenac-Konzentrationen waren mit der Verdünnung mit Regenwasser stark korreliert ($r^2=0,92$), während die Remobilisierung von Kanalsedimenten eine wichtige Quelle für Carbamazepin darstellte (Launay et al., 2016).

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Monitoring-Ergebnisse zeigen, dass Spurenstoffkonzentrationen eine sehr hohe Variabilität sowohl zwischen den Entlastungen als auch im Verlauf der einzelnen Ereignisse aufweisen. Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen mittleren Ereigniskonzentrationen und Regen-/Überlaufcharakteristika nachgewiesen werden, was auf die Komplexität der beteiligten Phänomene in urbanen Einzugsgebieten bei Regenwetter hinweist. Der relative Beitrag der verschiedenen Eintragspfade im Abwassersystem (Schmutzwasser, Oberflächenabfluss) sowie die Remobilisierung von Kanalsedimenten spielen eine wichtige Rolle bei der zeitlichen Dynamik der Stoffkonzentrationen innerhalb von Entlastungen.

Das Monitoring der Mischwasserentlastungen zur Erfassung der zeitlichen Variabilität der Spurenstoffemissionen ist mit extrem hohem zeitlichen und analytischen Aufwand sowie hohen Kosten verbunden. Daher müssen zukünftig Ansätze untersucht werden, die leicht und kostengünstig messbare Ersatzparameter für Spurenstoffkonzentrationen in Mischwasserentlastungen nutzen sollen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit als Ersatzparameter für die Spurenstoffe im Schmutzwasser mit konstanten Eintrag in das Abwassersystem und mit idealem chemischen Verhalten geeignet ist, was aber nur auf eine limitierte Anzahl von Stoffen zutrifft.

5 DANKSAGUNG

Die Autoren danken Dr. Reiner Amend, dem Leiter des Zentrallabors der Stadtentwässerung Stuttgart und dem Personal des Labors für die Spurenstoffanalytik, dem Betriebspersonal der Kläranlage Möhringen und den Mitarbeitern der Stadtentwässerung Stuttgart für die sehr gute Zusammenarbeit sowie dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Förderung.

6 REFERENZEN

- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., (2010). Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Wat. Res.*, 44 (20), 5875–5886.
- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 2-Case of combined sewers. *Wat. Res.*, 46(20), 6693–6703.
- InfraConsult (2009): Bericht zur Schmutzfrachtberechnung mittels Langzeitsimulation im Einzugsgebiet der Klärwerke Stuttgart-Möhringen und Stuttgart-Plieningen, 25 S.
- Launay, M., Dittmer, U., Steinmetz, H. and Kuch, B. (2013). Temporal variations of organic pollutants levels during storm events in an urban receiving water body. *Proc. 8th NOVATECH International Conference on Planning and Technologies for sustainable urban Water Management*, Lyon, France, 23.-27.06.2013.
- Launay, M., Droste, F., Dittmer, U. and Steinmetz, H. (2015). Emittierte Spurenstoffströme von Kläranlage und Mischwasserentlastungen im Vergleich. 5. *Aqua Urbanica*, Stuttgart, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 225, 143-156, 07.-08.10.2015.
- Launay, M., Dittmer, U. and Steinmetz, H. (2016). Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes, *Wat. Res.*, submitted.
- Madoux-Humery, A.-S., Dorner, S., Sauvé, S., Aboulfadl, K., Galarneau, M., Servais, P. and Prévost, M. (2013). Temporal variability of combined sewer overflow contaminants: Evaluation of wastewater micropollutants as tracers of fecal contamination. *Wat. Res.*, 47(13), 4370–4382.
- Madoux-Humery, A.-S., Dorner, S., Sauvé, S., Aboulfadl, K., Galarneau, M., Servais, P. and Prévost, M. (2015). Temporal analysis of *E. coli*, TSS and wastewater micropollutant loads from combined sewer overflows: implications for management. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17, 965–974.
- Musolf, A., Leschik, S., Reinstorf, F., Strauch, G. and Schirmer, M. (2010). Micropollutant loads in the urban water cycle. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4877–4883.
- Passerat, J., Ouattara, N. K., Mouchel, J.-M., Rocher, V., Servais, P. (2011). Impact of an intense combined sewer overflow event on the microbiological water quality of the Seine River. *Wat. Res.*, 45(2), 893–903.
- Phillips, P. and Chalmers, A. (2009). Wastewater effluent, combined sewer overflows, and other sources of organic compounds to Lake Champlain. *Journal of the American Water Resources Association*, 45 (1), 45–57.