

Reduktion von Kohlenwasserstoffen und organischen Spurenstoffen durch ein dezentrales Behandlungssystem für Verkehrsflächenabflüsse

A. Pahl^{1,*}, E. C. Heinz¹, H. Grüning², B. Helmreich³ und M. Wichern¹

¹Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum

²Dr. Pecher AG, Klinkerweg 5, D-40699 Erkrath

³Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München, Am Coulombwall, D-85748 Garching

*Email des korrespondierenden Autors: andreas.pahl@rub.de

Kurzfassung Niederschlagsbedingte Einleitungen von Verkehrsflächen stellen eine wesentliche Quelle für die Belastung der Gewässer insbesondere durch eine Vielzahl an organischen Schadstoffen dar. Gerade im urbanen Raum bieten leistungsfähige dezentrale Behandlungssysteme die Möglichkeit, auch unter engen Platzverhältnissen hochbelastete Niederschlagsabflüsse von Verkehrsflächen zu reinigen. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde untersucht, inwieweit ein dezentrales Filtersystem für die Reduktion von organischen Spurenstoffen optimiert werden kann. Ansatzpunkte bieten ein optimierter Rückhalt von Feinsedimenten und die Adsorption gelöster Schadstofffraktionen, der in dieser Arbeit verfolgt wurde. Hierzu wurden die Adsorptionskapazitäten und Adsorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Materialien zum Rückhalt von PAK, MKW und MTBE labortechnisch untersucht. Es zeigte sich, dass insbesondere kohlenstoffbasierende Filtermaterialien zum Rückhalt organischer Spurenstoffe geeignet sind. Neben Aktivkohle als stoffübergreifend effektives Adsorptionsmaterial erwies sich Blähgraphit mit einer maximalen Kapazität von 3.850 mg_{MKW/g} bei nahezu vollständigem Rückhalt als optimales Material zum Rückhalt von MKW.

Schlagwörter: Dezentrale Niederschlagswasserbehandlung, Verkehrsflächenabflüsse, organische Spurenstoffe, Kohlenwasserstoffe, Filtration, Adsorption

1 VERANLASSUNG UND ZIELSETZUNG

Für einen wirkungsvollen Rückhalt von Schmutz- und Schadstoffen bei weitgehendem Erhalt des lokalen Wasserkreislaufes kommt der dezentralen Niederschlagswasserbehandlung eine besondere Bedeutung zu. Insbesondere Verkehrsflächenabflüsse, die neben Schwermetallen mit organischen Schadstoffen wie Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Methyl-tert-butylether (MTBE) verunreinigt sind, stellen eine wesentliche Quelle von Gewässerbelastungen aus Niederschlagswassereinleitungen dar (Welker, 2004).

Mit dem Ziel, ein dezentrales Behandlungssystem zur Reduktion von organischen Spurenstoffen aus stark belasteten Verkehrsflächenabflüssen zu entwickeln, wurden die grundlagenorientierten Mechanismen der Elimination der organischen Schadstoffe in Laborversuchen untersucht sowie geklärt, inwieweit eine Schadstoffelimination zu erwarten ist bzw. woran bisher höhere Eliminationsraten vorhandener Behandlungssysteme scheitern.

2 STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK

Verkehrsflächen sind als wesentliche Quelle von Gewässerbelastungen aus Niederschlagswassereinleitungen anzusehen. Die Verkehrsflächenabflüssen sind aufgrund von Fahrzeugemissionen, atmosphärischen Verunreinigungen und anderer Quellen mit einer Reihe an organischen Schadstoffen wie Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) und Methyl-tert-butylether (MTBE) sowie Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel verunreinigt. Hinzu kommt die starke Belastung mit Schwermetallen. Dabei liegen die Schadstoffe zum Teil in gelöster und zum Teil in partikulär gebundener Form vor.

Tabelle 1: Typische Verunreinigungen in Niederschlagsabflüssen befestigter Verkehrsflächen

Stoff	Stoffquellen
Anorganischen Schadstoffe	
Schwermetalle (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Pt)	Reifenabrieb, Abrieb von Bremsbelägen, Abgase, Korrosionsverluste von Kfz, Verkehrsschilder und Leitplanken
Organische Schadstoffe	
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)	Tropfverluste von Motorölen, Kraftstoffen und Frostschutzmitteln, Abgase, Verdampfungsverlust
Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Reifenabrieb, Abgase (Rückstände einer unvollständigen Verbrennung), Fahrbahnabrieb
Methyl-tert-butylether (MTBE), Ethyl-tert-butylether (ETBE)	Tropfverluste von Kraftstoffen, Abgase (Rückstände einer unvollständigen Verbrennung)
Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSBM)	Verfrachtung von landwirtschaftlichen Flächen sowie Wohn- und Gewerbeflächen

2.1 Schadstoffverteilung und Wirkmechanismen zur Niederschlagswasserbehandlung

Um dezentrale Behandlungssysteme auf den Rückhalt von organischen Spurenstoffen in Verkehrsflächenabflüssen zu optimieren, ist die Kenntnis des Transportverhaltens der Schadstoffe von grosser Bedeutung. Viele Untersuchungen zu Belastungen durch organische Spurenstoffe in Niederschlagswasserabflüssen belegen übereinstimmend, dass PAK sowie auch MKW partikeldominiert transportiert werden (Hoffmann et al., 1982; Faram et al., 2007). Um dennoch ein präziseres Vorgehen bei der Suche nach einer Verbesserung dezentraler Behandlungssysteme zu ermöglichen, wurden in diesem Projekt die untersuchten Spurenstoffe hinsichtlich der Verteilung ihrer gelösten sowie partikulären Schadstoffanteile in Verkehrsflächenabflüssen gegenübergestellt werden. Zur Berechnung der frachtbezogenen Schadstoffanteile wurden Messdaten aus verschiedenen Literaturangaben herangezogen.

Es zeigte sich, dass für die Stoffgruppe der PAK bei einem partikulären Anteil zwischen 61,6 bis 98,4 % insgesamt von einem überwiegend an Partikeln vermittelten Transport ausgegangen werden kann (Haritopoulou et al., 1996; Aryal et al., 2005; Murikami et al., 2008; Zhao et al., 2008). Für die Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen sind daher Verfahren zum möglichst vollständigen Rückhalt der Feststofffraktion anzustreben. Vor dem Hintergrund der bevorzugten Bindung an Feinsedimente gewinnt die Filtration sehr an Bedeutung, da der Rückhalt von Feinpartikeln durch eine Sedimentationsstufe bei höheren Fliessgeschwindigkeiten nicht immer gewährleistet werden kann.

Dennoch belegen eine Vielzahl von Untersuchungen (Dobner et al., 2007; Kasting, 2002; Nadler et al., 2009), dass die gelösten PAK-Konzentrationen, die in Niederschlagsabflüssen stark belasteter Verkehrsflächen gemessen werden, teils deutlich oberhalb der Bewertungskriterien der Bundes-Bodenschutz-Verordnung (BBodSchV, 1999) sowie der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2004) liegen. Neben einer effektiven Feststoffelimination resultiert hieraus auch die Notwendigkeit, die gelösten Schadstoffanteile der PAK mit Hilfe einer Sorptionsstufe wirkungsvoll zurückzuhalten.

Für die Stoffgruppe der MKW kann ein nahezu ausgeglichenes Verhältnis zwischen der gelösten sowie der partikulären Phase festgestellt werden. Untersuchungen zeigen, dass etwa 52,3 bis 59,2 % an Feststoffen gebunden bzw. 40,8 bis 47,7 % in der Wasserphase vorliegen (Xanthopoulos, 1992; Gromaire-Mertz et al., 1999; Grotehusmann et al., 2008). Die an Partikel gebundenen MKW können wie auch die PAK mittels Sedimentation und - sofern die hydraulischen Verhältnisse dieses nicht zulassen - durch Filtration zurückgehalten werden. Zum Rückhalt der gelösten MKW-Anteile wird in dezentralen Behandlungssystemen meist eine Vorrichtung zur Leichtstoffabscheidung vorgesehen. Zum Aufschwimmen neigende MKW können so vergleichsweise einfach abgetrennt werden. MKW-Anteile, die im Niederschlagswasser fein verteilt vorliegen und nicht aufschwimmen, können ausschließlich durch Sorptionsfilter gebunden werden.

Ein Rückhalt des MTBE, das nahezu vollständig im gelösten Zustand in Verkehrsflächenabflüssen vorliegt, ist ausschließlich durch Adsorption möglich.

3 GROSSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Entwicklung eines Rückhalte- bzw. Filtersystems war für das Filterschachtsystem FiltaPex® der Dr. Pecher AG vorgesehen. Als Referenzsystem mit einem Sedimentationsraum sowie einem variablen gestuften Filteraufbau gewährleistet dieses System die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf andere dezentrale Behandlungssysteme. Um die derzeitige Leistungsfähigkeit des Filterschachtsystems hinsichtlich des Rückhalts der organischen Spurenstoffe zu überprüfen, wurden orientierend an den Zulassungsgrundsätzen des DIBt zur Prüfung von Niederschlagswasserbehandlungsanlagen (DIBt, 2011) an einer großtechnischen FiltaPex®-Anlage (DN 1000, Anschlussfläche 5.000 m²) praxisrelevante Messdaten anhand einzelner künstlicher Niederschlagsereignisse bis hin zum Aufbringen einer Jahresbelastung der Schadstoffe PAK (15,5 g_{PAK}), MKW (10 kg_{MKW}) und MTBE (350 g_{MTBE}) erhoben.

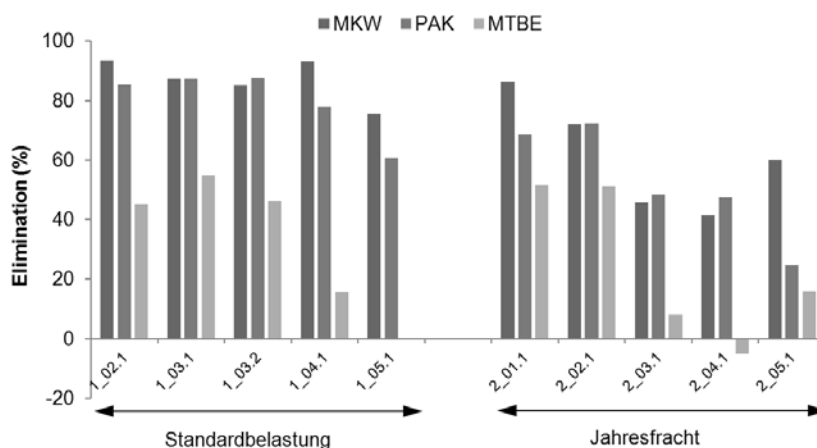


Abbildung 1: Elimination der organischen Spurenstoffe MKW, PAK und MTBE durch das FiltaPex®-System in %

In Verbindung mit dem eingebauten und für Elimination von Schwermetallen konzipierten Material Sorp1® erzielte das FiltaPex®-System zu Versuchsbeginn Reduktionsleistungen von 87 % (MKW) und 80 % (PAK). Während der Beaufschlagung mit der Jahresfracht an Schadstoffen reduzierte sich die Reduktionsleistung des Filters sukzessive bis auf ca. 48 % (MKW) und 21 % (PAK). Der Rückhalt von MTBE lag sowohl zu Versuchsbeginn als auch Versuchsende bei im Mittel 30 %. Im Ergebnis zeigte das Filtersystem mit einem für den Rückhalt von organischen Spurenstoffen nicht optimierten Filtermaterial ein anfänglich guter Rückhalt der organischen Schadstoffe MKW und PAK festgestellt werden, der jedoch nach einer simulierten Standzeit von einem Jahr deutlich nachlässt.

4 LABORUNTERSUCHUNGEN VON FILTERMATERIALIEN ZUM RÜCKHALT VON ORGANISCHEN SPURENSTOFFEN

Potentielle Filtermaterialien, die speziell auf den Rückhalt organischer Schadstoffe ausgelegt sind, müssen sowohl organische Stoffe fest als auch bei Streusalzeinwirkung dauerhaft binden. Um ein optimales Material für den Rückhalt der organischen Spurenstoffe zu ermitteln, wurden im Labormaßstab Adsorptionsexperimente zum Rückhalt von PAK, MKW und dem Spurenstoff MTBE mit sechs verschiedenen Sorptionsmaterialien bzw. -gemischen durchgeführt (Abb. 2). Im weiteren Verlauf wird lediglich auf die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit den Mineralölkohlenwasserstoffen näher eingegangen. Zur Bestimmung der maximalen Adsorptionskapazität wurden 5 g Sorptionsmaterial mit 500 ml Heizöl-Lösung (Heizöl EL als Repräsentant für MKW) in Pufferlösung in einer Glassäule 24 h lang aufwärts durchströmt. Heizöl-Anfangskonzentrationen zwischen 500 und 25.000 mg/l wurden eingesetzt. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur (22 ± 2 °C) durchgeführt.

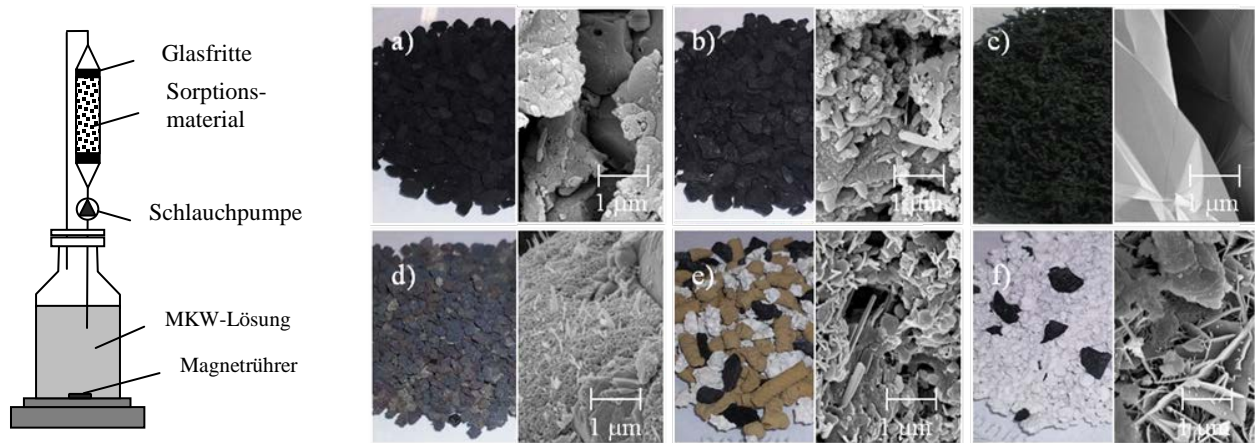


Abbildung 2: Versuchsaufbau Adsorptionssäule und REM-Aufnahmen der Adsorptionsmaterialien: (a) Aktivkohle, (b) Braunkohlekoks, (c) Eisenschwamm, (d) Blähgraphit, (e) Sorp1 und (f) Sorp2.

Die Materialien Sorp1[®] und Sorp2[®] der Dr. Pecher AG sind Gemische verschiedener adsorptiv wirksamer Substanzen wie aktiviertes granuliertes Aluminiumoxid, Eisenhydroxid, sowie Aktivkohle. Sie wurden entwickelt zum Schwermetallrückhalt aus Verkehrsflächenabflüssen.

Abbildung 3 a gibt exemplarisch für die untersuchten organischen Spurenstoffe einen Überblick über die Adsorptionsversuche von MKW mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien. Es zeigte sich im Vergleich der untersuchten Materialien, dass Blähgraphit über die höchste gemessene Adsorptionskapazität von 3.850 mg_{MKW}/g ($C_0 = 42.000 \text{ mg}_{\text{MKW}}/\text{l}$) bei einem Rückhalt von 91,7 % verfügt. Neben Blähgraphit weist auch Aktivkohle mit 1.750 mg_{MKW}/g ($C_0 = 31.500 \text{ mg}_{\text{MKW}}/\text{l}$) eine noch vergleichsweise gute Adsorptionsleistung auf. Es zeigt sich, dass für die Adsorption von MKW insbesondere makroporöse Materialien wie Blähgraphit geeignet sind. Demgegenüber wurde festgestellt, dass für den Rückhalt von PAK und MTBE die Aktivkohle als mikroporöses Filtermaterial am besten geeignet ist (Ergebnisse hier nicht gezeigt).

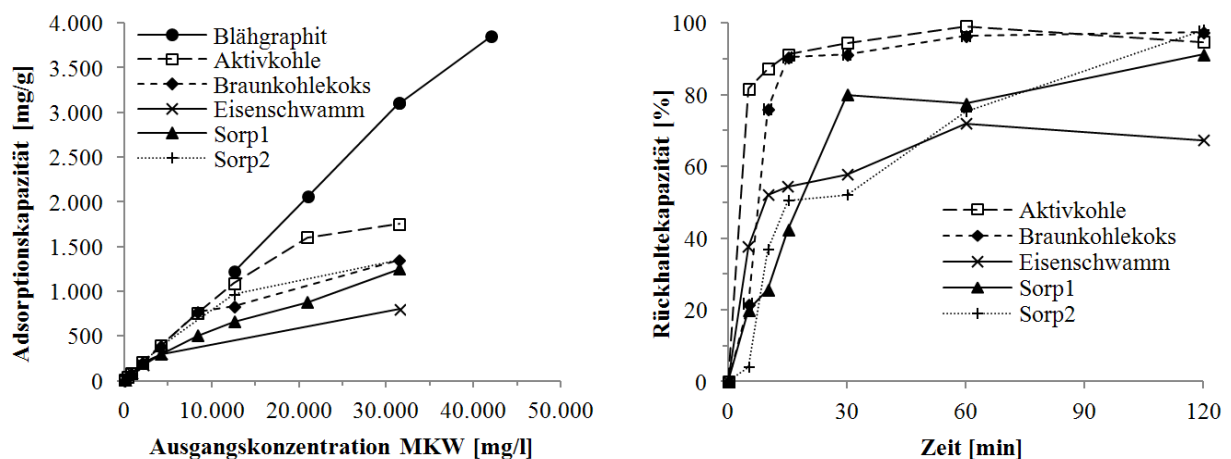


Abbildung 3: a) Adsorptionskapazitäten von MKW an verschiedenen Sorptionsmaterialien bis zu einer Ausgangskonzentration C_0 von 42.000 mg_{MKW}/l. b) Vergleich der MKW-Sorptionsraten der Materialien für die Ausgangskonzentration $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ bei pH = 7.

Unter dem Aspekt, dass die Aufenthaltszeit in einem Filtersystem und folglich auch die Kontaktzeit zwischen Sorptionsmaterial und organischen Spurenstoffen verhältnismäßig kurz sind, gewinnt die Sorptionsgeschwindigkeit neben der maximalen Sorptionskapazität an großer Bedeutung. Abbildung 3 b zeigt die ermittelten Sorptionsraten für die untersuchten Materialien. Es wird deutlich, dass kohlenstoffbasierte Materialien eine höhere Sorptionsgeschwindigkeit aufweisen als die verbleibenden Materialien. Aktivkohle zeigte einen MKW-Rückhalt von 81,6 % bereits nach 5 min. Dies entspricht einer Adsorptionsrate von 1,63 mg_{MKW}/(g min). Braunkohlekoks und Sorp 2 als Materialien mit einer vergleichbar hohen Adsorptionskapazität wiesen mit 0,43 mg_{MKW}/(g min) bzw. 0,08 mg_{MKW}/(g min) deutlich abweichende Adsorptionsgeschwindigkeiten auf.

5 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die hier vorliegenden Untersuchungen zeichnen sich durch eine kombinierte Betrachtung von Laboruntersuchungen und Praxisuntersuchungen aus. Es konnte für das FiltaPex®-System exemplarisch aufgezeigt werden, dass Filterschachtsysteme bereits über ein Rückhaltevermögen organischer Spurenstoffe verfügen. Insbesondere die partikulär gebundenen Schadstoffanteile werden effektiv zurückgehalten. Hinsichtlich des Rückhalts der gelösten organischen Schadstoffe mittels Adsorptionsfilter besteht jedoch noch Optimierungsbedarf.

Mit Hilfe der durchgeführten Adsorptionsversuche konnten leistungsfähige Filtermaterialien wie Aktivkohle identifiziert werden, die in der Lage sind, organische Schadstoffe wie MKW, PAK und MTBE wirksam aus hochbelasteten Verkehrsflächenabflüssen zu entfernen. Inwieweit die Adsorptionsmaterialien ihr Potential auch in Wechselwirkung mit anderen Schad- sowie Inhaltsstoffen von Niederschlagsabflüssen zeigen können, muss weitergehend untersucht werden.

6 DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchten wir dem Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKUNLV) für die finanzielle Unterstützung und dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) für die fachlichen Diskussionen und Beratungen danken (IV-7-042 600 002E).

7 REFERENZEN

- Aryal, R.K., Furumai, H., Nakajima, F., Boller, M. (2005): Dynamic behavior of fractional suspended solids and particlebound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff. *Water Res.* 39 (20), 5126–5134.
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1998, BGBl. Nr. 36, 1.554.
- DIBt (2011): Deutsches Institut für Bautechnik: Zulassungsgrundsätze für „Niederschlagswasserbehandlungsanlagen. Teil 1: Anlagen zum Anschluss von Kfz-Verkehrsflächen bis 2000 m² und Behandlung des Abwassers zur anschließenden Versickerung in Boden und Grundwasser“, Entwurf Februar 2011 (unveröffentlicht).
- Dobner, I., Holthuis, J.U. (2007): Entwicklung eines modular einsetzbaren Pflanzenfilters zur Absicherung dezentraler Regenwasserversickerungsmaßnahmen. AiF-Vorhaben-Nr: 13601 N/1 und N/2 Gemeinsamer Abschlussbericht für den Zeitraum: 01.12.2003 bis 30.11.2006. Bremen.
- Faram, M.G., Iwugo, K.O., Andoh, R.Y.G. (2007): Characteristics of urban run-off derived sediments captured by proprietary flow-through stormwater interceptors. *Water Sci. Technol.* 56 (12), 21–27.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaoud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G. (1999): Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol.* 39 (2), 1-8.
- Grotehusmann, D., Kasting, U. (2008): Vergleich der Reinigungsleistung von Retentionsbodenfiltern und Versickeranlagen an Bundesfernstraßen. Schlussbericht zum BAST Forschungsprojekt FE-Nr. 05.141/2005/GRB. Hannover. (2008).
- Haritopoulou, T. (1996): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen – Aufkommen, Transport und Verbleib. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Band 77, Oldenbourg Verlag, München, ISBN: 3-486-26363-3. Dissertation (1996).
- Hoffmann, E.J., Latimer, J.S., Mills, G.L., Quinn, J.G. (1982): Petroleum hydrocarbons in urban runoff from a commercial land use area. *Journal WPCF* 54 (11), 1517-1525.
- Kasting, U. (2002): Reinigungsleistung von zentralen Anlagen zur Behandlung von Abflüssen stark befahrener Straßen, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kaiserslautern Band 17, Dissertation, (2002).
- LAWA (Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Düsseldorf.
- Murakami, M., Yamada, J., Kumata, H., Takada, H. (2008): Sorptive behavior of Nitro-PAHs in street runoff and their potential as indicators of diesel vehicle exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.* 41 (4), 1144–1150.
- Nadler, A., Meißner, E. (2009): Platzsparende Alternativen zur breitflächigen Versickerung. Ergebnisse langjähriger Untersuchungen an einer Versuchsanlage. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 56 (8), S. 769-776.
- Welker, A. (2004): Schadstoffströme im urbanen Wasserkreislauf – Aufkommen und Verteilung, insbesondere in den Abwassersystemen, Habilitationsschrift am Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft der TU Kaiserslautern, Januar 2004.
- Xanthopoulos, C. (1992): Niederschlagsbedingter Schmutzeintrag in die Kanalisation. In: Schadstoffe im Regenabfluss II, Präsentation des BMBF-Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen, befestigten Flächen (Phase I), Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe, Heft 64, S. 147–166. (1992).
- Zhao, H., Yin, C., Chen, M., Wang, W. (2008): Runoff pollution impacts of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dusts from a stream network town. *Water Sci. Technol.* 58 (11), 2069-2076