

Spurenstoffemissionen aus Mischwasserentlastungen: Chancen zur Reduktion durch den Einsatz von Retentionsbodenfiltern mit modifiziertem Filtermedium?

B. Stricker^{1,2}, A. L. De Melo², T. Hamann³, B. Kornmann³, B. Kuch², U. Zettl³ und
V. Kohlgrüber^{1,2}

¹ *Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg c/o Universität Stuttgart, Stuttgart,
Deutschland*

² *Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart,
Stuttgart, Deutschland*

³ *Hochschule Biberach, Biberach an der Riß, Deutschland*

Kurzfassung: Durch Mischwasserüberläufe kann ein breites Spektrum an Spurenstoffen emittiert werden. Eine Möglichkeit zur Mitigation ist die Behandlung in Retentionsbodenfiltern (RBF). Im Einzugsgebiet der Schussen (Baden-Württemberg, DE) soll ein neuer RBF gebaut werden, für den die Frage der weitergehenden Spurenstoffelimination in Mischwasserüberläufen durch Aktivkohlezugabe in einem RBF betrachtet wird. In Laborsäulenversuchen und dem Monitoring eines bestehenden RBF konnte gezeigt werden, dass es die Kombination vielfältiger Eliminationsprozesse (biologische Transformation, Partikelrückhalt, Sorption, etc.) in einem RBF braucht, um eine Breitbandwirkung bei der Spurenstoffelimination zu erzielen. Durch den zusätzlichen Einbau von Aktivkohle im RBF kann die Spurenstoffeliminationsleistung deutlich gesteigert werden.

Key-Words: Mischwasserbehandlung; Retentionsbodenfilter, RBF+, GAK, Spurenstoffelimination

1 Hintergrund und Zielsetzung

Die Spurenstoffemission aus kommunalen Kläranlagen in die aquatische Umwelt wird durch den zunehmenden Ausbau der mechanisch-biologischen Kläranlagen um eine Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination (Viertbehandlung) im Rahmen der novellierten Kommunalabwasserrichtlinie (KARL) weiter reduziert (Europäische Union 2024; Rößler und Launay 2019). Allerdings stellen auch Regen- und Mischwasserüberläufe einen Eintragspfad für Spurenstoffe dar (Mutzner et al. 2022). Durch Mischwasserüberläufe wird eine Vielzahl ökotoxikologisch relevanter Spurenstoffe ins Gewässer abgeschlagen, die in der mechanisch-biologischen Kläranlage teilweise eliminiert werden. Das Spektrum ist dabei zur Überwachung der Viertbehandlung nach KARL nicht im Fokus. Eine Möglichkeit der weitergehenden Mischwasserbehandlung stellen Retentionsbodenfilter (RBF) dar. In RBF können Nährstoffe und teilweise Spurenstoffe

reduziert werden (Matamoros et al. 2008; Masi et al. 2023). Durch Auswahl der Filtermedien und Zugabe von Aktivkohle kann die Spurenstoffelimination durch Nutzung adsorptiver Prozesse gesteigert werden (Venditti et al. 2022). Das Ziel der meisten Studien ist eine kostengünstigere Behandlung vom Ablauf der Kläranlage durch einen RBF mit Aktivkohle während Trockenwetterphasen und eine Mischwasserbehandlung während Regenwetterphasen. Ein großtechnisches Beispiel hierfür ist der RBF+ des Erftverbands in Rheinbach (DE) (Ahring et al. 2024). Um die Gewässerqualität der Schussen im Bodenseekreis (Baden-Württemberg, DE) zu verbessern und die Belastung durch Mischwasserüberläufe zu verringern, wurde im Projekt „Konzeption eines Bodenfilters zur Mischwasserbehandlung mit gezielter Spurenstoffelimination“ ein bestehender RBF untersucht und die Möglichkeit der Aktivkohlenutzung bei einem Neubau eines weiteren RBF zur gezielten/weitergehenden Spurenstoffelimination der Mischwasserüberläufe betrachtet.

2 Methodik

2.1 Monitoring Retentionsbodenfilter

Die Beprobung des bestehenden RBF erfolgte über einen Zeitraum von drei Monaten automatisiert im Zulauf 1 und im Drosselablauf (siehe Abbildung 1, links). Die Zulaufproben wurden ereignis- ausgelöst und zeitproportional (Intervall 30 min) und der Drosselablauf volumenproportional (Mischprobe pro 24 h) gezogen. Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten konnte keine engmaschigere Beprobung, wie durch Furrer et al. (2023) empfohlen, umgesetzt werden. Bei vier erfolgreich beprobten Regenereignissen konnte eine ausreichende Probenmenge für die Spurenstoffanalytik gewonnen werden. Die Proben wurden auf Standardparameter (wie pH, Leitfähigkeit, CSB, Stickstoff- und Phosphorspezies) untersucht. Ein breites Spektrum von 37 Spurenstoffen (u.a. Arzneistoffe, Industriechemikalien, Duftstoffe, Pestizide) wurden mittels GC-MS und LC-MSMS in den Proben bestimmt.

2.2 Laborversuche

Zur Beurteilung der Aktivkohlenutzung im RBF wurden sowohl Schüttelversuche mit granulierten Aktivkohlen (GAK) als auch drei Versuchssäulen mit RBF-Materialien und vorbeladener GAK betrieben (siehe Abbildung 1, rechts). Die Zusammensetzung der Versuchssäulen ist in Tabelle 1 beschrieben. Der Anteil an GAK wurde in Anlehnung des RBF+ in Rheinbach gewählt (Ahring et al. 2024) und in die untere Schicht eingebaut. Analog zu mehrstufigen Verfahren in der Trink- und Abwasseraufbereitung soll in der oberen Schicht der biologische Abbau und in der unteren die Adsorption stattfinden. In drei Versuchen (V1 – V3) wurde eine Mischwasserbeschickung simuliert, gefolgt von einem Auswaschversuch mit Regenwasser (V4). Mit einem Abstand von 2,5 Monaten Pause wurden weitere drei Mischwasserbeschickungen simuliert (V5 – V7). Die Versuche wurden sonst in einem Abstand von ein bis zwei Wochen durchgeführt, um eine ausreichende Belüftung der Säulen sicherzustellen.

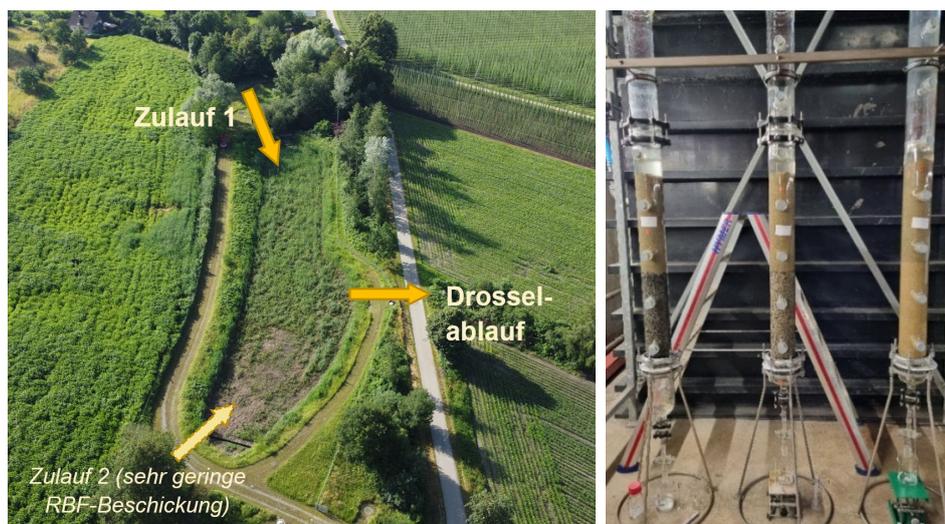


Abbildung 1: Links: Beprobter RBF im Bodenseekreis mit Zu- und Ablauf markiert (Foto: D. Maier); Rechts: Versuchssäulen (v.l.: Nr. 3, 2 und 1).

Der Drosselabfluss wurde manuell auf 150 ml/h geregelt, um der Drosselabflussspende von $0,005 \text{ l}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ des bestehenden RBF zu entsprechen. Die Beschickung erfolgte als synthetisches Mischwasser (1:5 verdünnter Ablauf der Vorklärung des Lehr- und Forschungsklärwerks der Universität Stuttgart in Bünsau, DE) für V1 – V3 und V5 – V7. Das Regenwasser wurde aus einer Zisterne auf dem Betriebsgelände der Kläranlage entnommen. Pro Versuch wurden die Säulen mit je 3 Liter Mischwasser beschickt. Anschließend wurden über zehn Stunden stündliche Proben von je 150 ml gesammelt. Der „Rest“ wurde als Restprobe über Nacht gesammelt. Die Spurenstoffanalytik erfolgte im Zulauf, in einer Mischprobe der zehn stündlichen Proben und in der Restprobe. Es konnten 35 Spurenstoffe detektiert werden. Die Elimination (E) in den Säulen wurde aus den Frachten im Zu- und Ablauf bestimmt: $E = \left(1 - \frac{(m_{MP} + m_R)}{m_F}\right)$, mit m_{MP} , m_R und m_F jeweils der Fracht in Mischprobe, „Rest“ und Zulauf „Feed“.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Versuchssäulen.

Parameter	Säule 1	Säule 2	Säule 3
Obere Schicht (40 cm)	Mischung: Substrat aus oberer Schicht des beprobten RBF (20 vol-%) und Quarz-Filtersand (0,75 – 1,25 mm; 80 vol-%)		
Untere Schicht (40 cm)	Quarz-Filtersand (0,75 – 1,25 mm, 100 %)	Quarz-Filtersand (0,75 – 1,25 mm, 80 vol-%) und GAK (20 vol-%)	Quarz-Filtersand (0,75 – 1,25 mm, 60 vol-%) und GAK (40 vol-%)
Drainage	Kies (Zwei Schichten: ca. 6,3 – 10 mm, ca. 3,55 – 6,3 mm)		
GAK	-	Jacobi Aquasorb aus der KA Deißlingen (vorbekannt mit 4.300 Bettvolumen)	

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ergebnisse RBF Monitoring

Die Beprobung des bestehenden RBF (ohne GAK, Spurenstoffelimination ist nicht Ziel) konnte die Relevanz der Stoffeigenschaften (bei pH 7 bis 8) für die Elimination aufzeigen. In der Wasserphase vorliegende, biologisch transformierbare Spurenstoffe, wie Tetraacetyldiethenamin (TAED), Ibuprofen und der Metabolit Ibuprofen-OH, wurden deutlich zwischen Zu- und Ablauf des RBF reduziert. Spurenstoffe, die eher in der Partikelphase vorliegen, wurden unabhängig von ihrer biologischen Transformierbarkeit gut zurückgehalten. Hierzu zählen u.a. Patchouli-Ethanon (OTNE), Tonalid und Terbutryn. Dagegen konnte für persistente, in der Wasserphase vorliegende Spurenstoffe wie Candesartan, Sulfamethoxazol und Carbamazepin kein relevanter Unterschied zwischen Zu- und Ablauf des RBF gefunden werden. Neben diesen persistenten Stoffen emittieren auch Transformationsprodukte wie das im RBF aus HHCB entstehende/gebildete HHCB-Lacton. Um die Breitbandwirkung des RBF zu verbessern, eignet sich u.a. für diese Stoffe der Einbau von Aktivkohle als weiteren Eliminationsprozess (Venditti et al. 2022). Zum besseren Prozessverständnis wurden deshalb orientierende Säulenversuche unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt.

3.2 Ergebnisse Säulenversuche

In den Säulen konnte über alle Versuchsreihen eine gute Nitrifikation bei stabilen pH-Werte erreicht werden. Somit erzielte das Einbringen des Substrats aus dem beprobten RBF (siehe Tabelle 1) die gewünschte biologische Aktivität. Zur Beurteilung der Spurenstoffelimination wurden die Frachten betrachtet (siehe 2.2). In Tabelle 2 ist die Elimination pro Versuch und Säule für alle 35 Spurenstoffe gezeigt, sowie die mittlere Elimination der Spurenstoffe in den Beschickungsversuchen mit synthetischem Mischwasser. Die Ergebnisse zeigen, dass die Spurenstoffelimination durch die GAK-Zugabe erwartungsgemäß verbessert wird. Für die Spurenstoffe der KARI werden für das Mischwasser in den Säulen mit GAK > 83 % Elimination erreicht. Nach KARI beträgt die geforderte Mindestelimination in der Viertbehandlung der kommunalen Kläranlage bei Trockenwetter 80 % (Europäische Union 2024). Zu erwähnen ist, dass die Leerbettkontaktzeit in den Säulen 2 und 3 infolge der Drosselabflussspende und den gewählten GAK-Anteilen erheblich länger als die im DWA-Regelwerk für GAK-Adsorber auf Kläranlagen empfohlene Leerbettkontaktzeit ist (DWA 2021).

Die Elimination in Säule 3 lag trotz höherem GAK-Anteil etwas geringer als in Säule 2. Da keine Unterschiede in den Säulen bzgl. biologisch transformierbarer Spurenstoffe festgestellt und auch bei den in der Partikelphase vorkommenden Spurenstoffen keine klaren Unterschiede festgestellt wurden, kann die geringere Elimination in Säule 3 auf die Vorbeladung der GAK zurückgeführt werden. Die eingebaute GAK (siehe Tabelle 1) wurde aus dem laufenden Betrieb einer kommunalen Kläranlage entnommen. Die Beladung mit 4.300 Bettvolumen erfolgte somit mit einer anderen Abwassermatrix aus einem anderen Einzugsgebiet und teilweise höheren Spurenstoffkonzentrationen als

im Mischwasser, was Desorptionsprozesse begünstigte und durch die unterschiedlichen GAK-Anteile sichtbar wurde.

Tabelle 2: Elimination der 35 gemessenen Spurenstoffe in den Säulen.

	Mittlere Elimination (n=35) [%]		
	Säule 1 (0 % GAK)	Säule 2 (20 % GAK)	Säule 3 (40 % GAK)
V1	26	74	68
V2	41	80	60
V3	49	76	74
V4 (RW)	-11.972	-6.880	-36.224
V5	35	63	60
V6	44	73	63
V7	49	78	80
Mittelwert (ohne V4)	41 ± 9,2	74 ± 5,7	68 ± 8,1
	Mittlere Elimination (n=10) [%]¹		
Mittelwert KARI (ohne V4)	51 ± 6,1	85 ± 5,4	83 ± 8,1

¹ Gemessene Stoffe nach EU-KARI (ohne Gewichtung): Amisulprid (Kat 1), Candesartan (Kat 2), Carbamazepin (Kat 1), Citalopram (Kat 1), Clarithromycin (Kat 1), Diclofenac (Kat 1), Irbesartan (Kat 2), Metoprolol (Kat 1), Venlafaxin (Kat 1), 1H-Benzotriazol (Kat 2) nach Europäische Union (2024)

Bei dem Versuch mit Regenwasser (V4) kam es zu sehr deutlichen Auswaschungen von vielen Spurenstoffen. Ein Großteil der 35 meist schmutzwasserbürtigen Spurenstoffe wurde im Regenwasser nicht detektiert. Dadurch kam es zu rechnerisch stark negativen „Eliminationen“. Auch dürften die niedrigeren Spurenstoffkonzentrationen zu Desorptionsprozessen geführt haben. Ein so starker Auswascheffekt ist im großtechnischen RBF vermutlich nicht zu erwarten. Niederschlag ohne Mischwasserbeschickung wird voraussichtlich als Befeuchtung und durch Pflanzenaufnahme in der oberen Materialschicht des RBF verbleiben und nicht abflussrelevant werden.

4 Fazit und Ausblick

Das Einbringen von Aktivkohle in einen RBF bringt generell eine bessere Spurenstoffelimination für einen Großteil der gemessenen Stoffe. Für die Spurenstoffe der KARI-Liste konnte in den Versuchssäulen mit GAK eine Elimination von > 80 % erreicht werden. Das RBF-Monitoring und die Säulenversuche haben den Mehrwert des Aktivkohleeinbaus, aber auch die Komplexität der ablaufenden Prozesse verdeutlicht. Durch die stoffliche Vielfalt und Eigenschaften ist auch bei der Mischwasser-

behandlung die Nutzung eines Verfahrens mit Breitbandwirkung zur Spurenstoff-elimination anzustreben, um die Spurenstoffbelastung der Gewässer durch Mischwasserentlastungen zu reduzieren.

5 Danksagung

Die Autor*innen bedanken sich beim Regierungspräsidium (RP) Tübingen für die finanzielle Förderung des wasserwirtschaftlichen Vorhabens „Konzeption eines Bodenfilters zur Mischwasserbehandlung mit gezielter Spurenstoffelimination zur Verbesserung der Gewässerökologie – am Beispiel des Breitenrainbachs im Bodenseekreis“. Ein weiterer Dank gilt den Projektpartnern Abwasserverband Unteres Schussental, Büro Gewässerplan, Wasser-Müller Ingenieurbüro GmbH, Ingenieurbüro Jedele und Partner und dem Landratsamt Bodenseekreis.

6 Literatur

- Ahring, Alexander; Zacharias, Nicole; Seiger, David; Lüchtefeld, Carina; Essert; Sarah Maria et al. (2024): Antibiotika und Antibiotikaresistenzen im Abwasser (ARA). Abschlussbericht. Hg. v. Erftverband und Institut für Hygiene und Public Health des Universitätsklinikums Bonn.
- DWA (2021): Einsatz von Aktivkohle. Verfahrensgrundsätze und Bemessung. 1. Auflage, September 2021. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall (DWA-Regelwerk, M 285-2).
- Europäische Union (2024): RICHTLINIE (EU) 2024/3019 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. November 2024 über die Behandlung von kommunalem Abwasser. (EU) 2024/3019.
- Furrer, Viviane; Mutzner, Lena; Ort, Christoph; Singer, Heinz (2023): Micropollutant concentration fluctuations in combined sewer overflows require short sampling intervals. In: *Water research* X 21, S. 100202. DOI: 10.1016/j.wroa.2023.100202.
- Masi, F.; Sarti, C.; Cincinelli, A.; Bresciani, R.; Martinuzzi, N.; Bernasconi, M.; Rizzo, A. (2023): Constructed wetlands for the treatment of combined sewer overflow upstream of centralized wastewater treatment plants. In: *Ecological Engineering* 193, S. 107008. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2023.107008.
- Matamoros, Víctor; García, Joan; Bayona, Josep M. (2008): Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. In: *Water Research* 42 (3), S. 653–660. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.016.

Mutzner, Lena; Furrer, Viviane; Castebrunet, Hélène; Dittmer, Ulrich; Fuchs, Stephan; Gernjak, Wolfgang et al. (2022): A decade of monitoring micropollutants in urban wet-weather flows: What did we learn? In: *Water Research* 223, S. 118968. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118968.

R   ler, A.; Launay, Marie Alexandra (2019): Durchführung von Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination beim Ausbau von Kläranlagen um eine 4. Reinigungsstufe. Abschlussbericht. UM-Vorhaben-Nr. 367/2014. Hg. v. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg.

Venditti, Silvia; Brunhoferova, Hana; Hansen, Joachim (2022): Behaviour of 27 selected emerging contaminants in vertical flow constructed wetlands as post-treatment for municipal wastewater. In: *The Science of the total environment* 819, S. 153234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153234.

Korrespondenz an:

Dr.-Ing. Birthe Stricker
KomS BW, Universität Stuttgart, Bandt  le 2, 70569 Stuttgart, Deutschland
Telefon: +49 711 68563895
E-Mail: birthe.stricker@koms-bw.de