

# Mikroschadstoffe im Sauer-Einzugsgebiet: Lösungswege abseits der klassischen Eliminationsverfahren

Joachim Hansen<sup>1</sup>; Henning Knerr<sup>2</sup>

<sup>1</sup>FG Siedlungswasserwirtschaft und Wasserbau, Universität Luxembourg

<sup>2</sup>Institut Wasser Infrastruktur Ressourcen, TU Kaiserslautern

**Kurzfassung:** Der vorliegende Beitrag beschreibt erste Ergebnisse des INTERREG-Großregion-Projektes EmiSûre. Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines abgestimmten, länderübergreifenden Handlungskonzepts zur weitergehenden Abwasserreinigung unter Anwendung eines georeferenzierten Bilanzierungsmodells und mit innovativen und energieeffizienten Reinigungsverfahren im Flussgebiet der Sauer (frz. Sûre) und in einem vergleichbaren Einzugsgebiet des Saarlandes.

Der Schwerpunkt im Rahmen des Beitrags liegt auf der Beschreibung der Ergebnisse von Untersuchungen im Labormaßstab mit dem Ziel, Mikroschadstoffe nachgeschaltet einer kommunalen Kläranlage mit Hilfe von naturnahen Reinigungsverfahren zu eliminieren. Verwendet werden dabei bewachsene Bodenfilter, die mit unterschiedlichen Substraten betrieben werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen auf ein hohes Potenzial zum Abbau dieser problematischen Stoffe schließen.

**Key-Words:** Mikroschadstoffe, Bilanzierungen, Bodenfilter

## 1 Einleitung

Mikroschadstoffe stellen im urbanen Wasserkreislauf ein zunehmendes Problem dar. Als Mikroschadstoffe werden organische Substanzen bezeichnet, die in den Gewässern im Konzentrationsbereich von wenigen Nanogramm- bis Mikrogramm pro Liter anzutreffen sind. Darunter fallen synthetische Substanzen, wie z. B. Pestizide, Arzneimittelwirkstoffe, Lebensmittelzusatzstoffe, Inhaltsstoffe von Kosmetika und Körperpflegemittel, aber auch Stoffe natürlichen Ursprungs, wie z. B. Hormone. Diese Stoffe gelangen punktuell über Anlagen der Siedlungsentwässerung wie bspw. kommunale Kläranlagen und Regenentlastungen sowie über diffuse Einträge von landwirtschaftlich genutzten Flächen in die Gewässer. Für viele Mikroschadstoffe stellt der Eintrag über das kommunale Abwassersystem den dominanten Eintragungspfad dar.

Rechtliche Vorgaben für eine Nachrüstung der kommunalen Kläranlagen mit weitergehenden Reinigungsverfahren auf Basis stoff- oder stoffgruppenspezifischer Anforderungswerte bestehen bisher nicht. Allerdings sind in der EU-Richtlinie 2008/105/EG

Umweltqualitätsnormen (UQN) genannt, die als Maßstab für den geforderten guten chemischen Zustand der Gewässer dienen sollen.

Vor diesem Hintergrund wird europaweit die Ausrüstung kommunaler Kläranlagen mit einer sogenannten 4. Reinigungsstufe diskutiert, wobei derzeit jedes Land seine eigene 'Mikroschadstoff-Strategie' entwickelt. Als Verfahren zur Elimination von Mikroschadstoffen werden die Ozonung oder die Aktivkohleadsorption mit nachgeschalteter Filtrationsstufe favorisiert, die jedoch den Energie- bzw. Ressourcenverbrauch der Kläranlagen deutlich erhöhen. Bei der Auswahl von geeigneten Maßnahmen spielen daher neben der Wirksamkeit insbesondere die damit verbundenen Kosten und Umweltbelastungen eine wesentliche Rolle.

Diese Auswahlkriterien sind von besonderer Bedeutung für kleinere bis mittlere Kläranlagen, wie sie häufig in den ländlichen Räumen der Großregion – v.a. in Teilen von Rheinland-Pfalz (bspw. Eifel und Hunsrück), dem nördlichen Saarland und Luxemburg (Ösling) sowie weiten Teilen der Wallonie (z.B. Region der Ardennen und Hohes Venn) und in Teil von Lothringen (z.B. Gebiet der Vogesen) - zum Einsatz kommen. Für Anlagen der Größenordnung bis 50.000 Einwohnerwerte (EW) fehlen bislang geeignete und erprobte Technologien zum Abbau von Mikroschadstoffen. Diese sollen im Rahmen des INTEREG- (Großregion) Projektes EmiSûre ‚Entwicklung von Strategien zur Reduzierung des Mikroschadstoffeintrags in Gewässer im deutsch-luxemburgischen Grenzgebiet‘ durch Erprobung auf zwei Referenzanlagen (weiter-) entwickelt und erprobt werden. Die zur Erprobung vorgesehenen Technologien (bewachsene Bodenfilter mit speziellem Aufbau) bieten darüber hinaus die Möglichkeit, bakteriologische Belastungen (u.a. Fäkalkeime) sowie den Eintrag von Nährstoffen in die Gewässer zu vermindern. Die Technologien können dann – eine erfolgreiche Erprobung vorausgesetzt – auf einer Vielzahl von Anlagen in der Großregion eingesetzt werden.

Als für die Großregion repräsentatives Projektgebiet für die Entwicklung derartiger Strategien sowie zur Erprobung innovativer und nachhaltiger Technologien zum Umgang mit Mikroschadstoffen, wurde das Flusseinzugsgebiet der ‚Sauer‘ als grenzüberschreitendes Gewässer der Länder Belgien, Deutschland und Luxemburg ausgewählt.

Die Sauer (franz. Sûre) entspringt im Südosten von Belgien und weist eine Länge von insgesamt 173 km auf. Mit einem Einzugsgebiet von 4.259 km<sup>2</sup> und einem mittleren Abfluss von 54 m<sup>3</sup>/s ist die Sauer das größte linke Nebengewässer der Mosel. Auf ca. 50 km bildet die Sauer die deutsch-luxemburgische Grenze, bis sie bei Wasserbillig in die Mosel mündet. Die Sauer bildet auf ihrer gesamten Fließstrecke die Vorflut für zahlreiche Einleitungen aus Regenentlastungen und Kläranlagen, die neben sauerstoffzehrenden Stoffen und Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor auch zahlreiche Mikroschadstoffe einleiten; daneben erfolgt ein diffuser Eintrag unterschiedlichster Belastungen, insbesondere aus der Landwirtschaft. Eine weitere besondere Proble-

matik stellt der Eintrag von Fäkalbakterien durch eingeleitetes Abwasser dar; dies hat dazu geführt, dass in der ursprünglich als Badegewässer ausgewiesenen Sauer seit 2011 das Baden (nach luxemburgischer Rechtsprechung) offiziell verboten ist (Knerr et al. 2018).

Erste Ergebnisse des Projektes, das von Partnern aus Hochschulen (Technische Universität Kaiserslautern, Universität Luxemburg), Verwaltung (MUEEF RLP, AGE) und von Betreibern (SIDEN, SIDEST, EVS) im Auftrag der EU durchgeführt wird, werden im nachfolgenden Beitrag vorgestellt. Schwerpunkt ist hierbei die Vorstellung der ersten Versuchsergebnisse der bewachsenen Bodenfilter.

## **2 Bisherige Ergebnisse**

### **2.1 Situationsanalyse**

#### **2.1.1 Ausgangssituation/ Belastungslage**

Um einen ersten Überblick über die Belastungssituation im Flussgebiet der Sauer zu erhalten, wurden Daten der behördlichen Gewässerüberwachung zusammengestellt und bewertet. Darüber hinaus wurden Daten über die Gewässer, die Siedlungsstruktur und siedlungswasserwirtschaftliche Infrastruktur im Bilanzraum erhoben und georeferenziert abgebildet. Ein Überblick des Einzugsgebietes sowie die räumliche Verteilung der Kläranlagen gibt Abbildung 1.

Das Einzugsgebiet der Sauer ist stark ländlich geprägt mit etwa 70-80 % Grünflächen und landwirtschaftlich genutzten Flächen. Die Bevölkerungsdichte zeigt regional eine sehr unterschiedliche Verteilung: von mehr als 700 Einwohnern je km<sup>2</sup> (Kanton Luxemburg) bis hin zu sehr dünn besiedelten Gebieten mit weniger als 60 Einwohnern je km<sup>2</sup> (Landkreis Bitburg-Prüm, Rheinland-Pfalz). Diese Struktur spiegelt sich auch in der Organisation der Abwasserbeseitigung wider, die durch eine Vielzahl kleiner Kläranlagen charakterisiert ist. Die Kläranlagen mit der Ausbaugröße bis 10.000 EW stellen dabei etwa 99 % der Anlagenanzahl (280), weisen jedoch nur 26 % der Ausbaupazität von rd. 1,1 Mio. EW auf.

Die behördliche Gewässerüberwachung der Sauer und ihrer Nebengewässer erfolgt durch Messungen an vier Überblicksmessstellen und über 80 operativen Messstellen. Infolgedessen liegen eine Vielzahl von Analysen zu Mikroschadstoffen im Bilanzraum vor. Insbesondere die in Europa derzeit wasserrechtlich nicht geregelten Arzneimittelwirkstoffe werden dabei allerdings länderspezifisch nach unterschiedlichen Strategien erhoben.

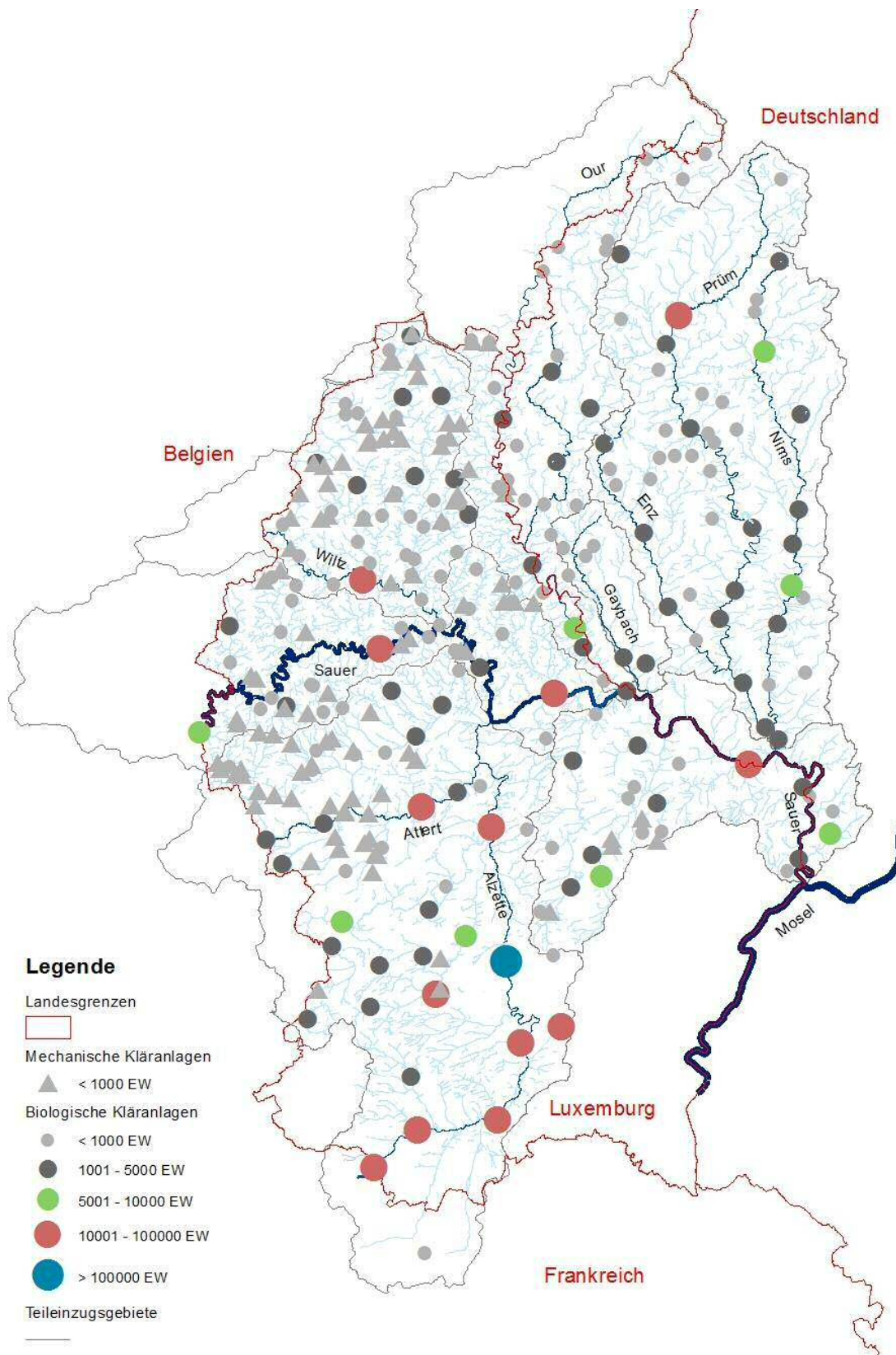


Abbildung 1: Räumliche Verteilung der kommunalen Kläranlagen im Flussgebiet der Sauer

Ein Beispiel hierfür stellt der Wirkstoff Carbamazepin (CBZ) dar, welcher in der Medizin zur Behandlung von Epilepsien und bipolaren Störungen eingesetzt wird. CBZ wird in Kläranlagen und in der Umwelt nicht bzw. schlecht abgebaut und daher in Umweltuntersuchung häufig als Indikator für Schmutzwassereinleitungen herangezogen (LAWA 2016, Knerr et al. 2015, Abbelgen und Siegrist 2012). In den Jahren 2012 - 2017 wurde CBZ an 52 Messstellen in Luxemburg, Deutschland und Frankreich im Rahmen der behördlichen Gewässerüberwachung im Flussgebiet der Sauer analysiert. Insgesamt stehen 1.174 Analyseergebnisse zur Verfügung. Dennoch kann keine flächendeckende Darstellung der Belastungssituation bzgl. CBZ erfolgen. So wird CBZ in Rheinland-Pfalz ausschließlich an der Überblicksmessstelle „Sauer-Mündung“ analysiert, wodurch keine separate Bewertung der Emissionen aus Rheinland-Pfalz möglich ist. In Luxemburg wurde CBZ dagegen an den beiden Überblicksmessstellen (Ettelbruck und Erpeldange) und zusätzlich an 48 operativen Messstellen, die alternierend beprobt werden, erhoben. Allerdings sind die Bestimmungsgrenzen der angewendeten Untersuchungsmethoden häufig nicht auf den zu erwartenden Konzentrationsbereich abgestimmt. So werden die untersuchten Arzneimittel in Haupt- und Nebengewässern in der Regel mit der gleichen Bestimmungsgrenze analysiert. Als Folge können selbst auch persistente Arzneimittel im Rahmen der behördlichen Gewässerüberwachung häufig nicht quantitativ nachgewiesen werden. CBZ bspw. konnte lediglich mit einer Häufigkeit von 47 % oberhalb der Bestimmungsgrenze analysiert werden (Knerr et al. 2018).

Auch variieren die untersuchten Substanzen in Abhängigkeit vom analysierenden Land. In Rheinland-Pfalz werden bspw. 19 Arzneimittelwirkstoffe und Diagnostika regelmäßig im Rahmen der Gewässerüberwachung analysiert. In Luxemburg sind es lediglich vier, wobei nur das Schmerzmittel Diclofenac und das Antiepileptikum Carbamazepin gleichzeitig bestimmt werden (Knerr et al. 2018).

### **2.1.2 Emissions-/Immissionsmodell**

Infolge der beschriebenen Ausgangssituation ist die Belastungslage im grenzüberschreitenden Flussgebiet der Sauer weitgehend unbekannt. Die Durchführung einer flächendeckenden Messkampagne mit adäquaten Bestimmungsgrenzen wäre enorm zeit- und kostenintensiv. Im Rahmen des Projektes wurde daher ein Emissions-/Immissionsmodell entwickelt, anhand dessen der Eintrag und der Verbleib von schmutzwasserbürtigen Mikroschadstoffen unter Berücksichtigung von Transformationsprozessen bei der Verbreitung und in den Gewässern für verschiedene Abflusssituationen statisch bilanziert werden kann. Die Ergebnisse der Berechnungen wurden mit Gewässermessungen, die im Rahmen des Projektes im Teileinzugsgebiet des Gaybachs erhoben wurden und mit Ergebnissen aus dem Projekt „Mikro\_N“ (Schmitt et al. 2016) verglichen (Knerr et al. 2018). Sie zeigen eine gute Übereinstimmung, auch bezüglich der räumlichen Verteilung der Belastungssituation für eine Vielzahl der untersuchten Substanzen.

## 2.2 Laborversuche zum Einsatz Naturnaher Verfahren

### 2.2.1 Bewachsene Bodenfilter zur Elimination von Mikroschadstoffen

Bewachsene (bepflanzte) Bodenfilter werden seit mehreren Jahrzehnten als effiziente und wirtschaftliche Alternative zu den klassischen Verfahren der kommunalen Abwasserbehandlung, wie bspw. das Belebungsverfahren, vorwiegend zum Abbau von Kohlenstoffverbindungen (BSB und CSB), zur Stickstoff- sowie zur Phosphorelimination eingesetzt (Dordio, Carvalho 2013). Daneben finden Bodenfilter auch zur weitergehenden Reinigung von Mischwasser, angeordnet hinter Regenentlastungsanlagen, Anwendung (Dittmer 2006, Wozniak 2008). In der Regel werden die Bodenfilter mit einem Festbett aus grob sandigem Material gefüllt und sind mit Schilf oder Sumpfpflanzen bewachsen. Die Zufuhr des Abwasser erfolgt oberirdisch, die Durchströmung vertikal oder horizontal mit feststofffreiem Abwasser.

Die Reinigungsvorgänge sind sehr komplex und ein Zusammenspiel unterschiedlichster Prozesse wie bspw. Adsorption, bakterieller Abbau, Photodegradation (Abbau unter dem Einfluss von UV-Licht), Phytodegradation (Aufnahme bzw. Abbau durch die Pflanzen) sowie enzymatische Vorgänge.

Seit einigen Jahren werden bewachsene Bodenfilter, dann meist mit speziellen Substraten, auch zum gezielten Abbau von Mikroschadstoffen eingesetzt. Durchgeführte Untersuchungen werden bspw. in Janzen et al. (2009), Bester und Schäfer (2009) sowie Verlicchi und Zambello (2014) beschrieben. Ein interessanter Ansatz zum gezielten Einsatz von Bodenfiltern mit speziellen Substraten findet sich bei einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt (Dobner, Siol 2013), bei dem Pflanzenkohle als Substratbeimischung dem Bodenfilter zugegeben wurde. Die hierbei erzielten, sehr positiven Ergebnisse waren Anlass, die Grundidee im Rahmen des hier beschriebenen Projektes EmiSure aufzugreifen und zielgerichtet weiterzuentwickeln. Schwerpunkt der Untersuchungen ist hierbei die weitergehende Elimination von ausgewählten Mikroschadstoffen nach der konventionellen Reinigung in einer kommunalen Kläranlage, als alternative Lösung zum Einsatz von Ozon oder Aktivkohle.

### 2.2.2 Versuchskonzeption

In einem ersten Arbeitsschritt werden dabei im abwassertechnischen Labor der Universität Luxembourg Untersuchungen unter Verwendung von Lysimetern durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist hierbei vor allem, das geeignetste Substrat für die geplanten großtechnischen Untersuchungen zu finden sowie erste Erkenntnisse zu einer möglichen Dimensionierung abzuleiten. Die Lysimeter werden mit unterschiedlichen Bodensubstraten befüllt und mit synthetischem Abwasser, welches unterschiedliche Konzentrationen an Mikroschadstoffen aufweist, beschickt. Neben der Wirksamkeit der Bodenfilter bezüglich des Abbaus von ausgewählten Mikroschad-

stoffen wird hierbei auch das Abbaupotenzial der für die Sauer ebenfalls relevanten Parameter ‚Keimbelastung‘ und ‚Phosphor‘ untersucht.

Der Versuchsaufbau besteht aus sechs Plexiglasbehältern (Europlex, Belgien) mit jeweils einem Durchmesser von 29 cm und einer Höhe von 115 cm. Die Behälter sind befüllt, von unten nach oben, mit einer 10 cm starken Kiesschicht (5 cm Grobkies mit 4-8 mm, 5 cm Feinkies mit 2-8mm) sowie einer Schicht aus 90 cm spezifischem Substrat (vgl. Abbildung 2).

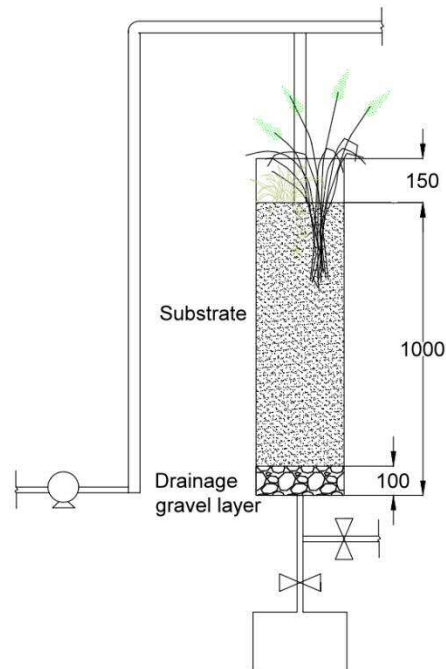


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Versuchslysimeters

Jedes Lysimeter ist mit aus anderen Versuchen bewährten Pflanzen bepflanzt; im Einzelnen *Phragmites australis* sowie *Iris pseudacorus*, um die Vorteile von lang- und wurzwurzligen Pflanzen zu kombinieren.

Ein Hauptziel der Laboruntersuchungen ist die Auswahl der geeigneten Bodensubstrate; daher werden im Rahmen der Versuche zum Mikroschadstoffabbau unterschiedliche Substrate erprobt; die Auswahl der Substrate erfolgte in Anlehnung an die Publikation von Dordio, Carvalho 2013). Im Einzelnen handelt es sich hierbei um Biokohle (produziert von Palaterra, Deutschland) und Zeolithe (Zeobon, Deutschland). Diese ‚Zuschlagstoffe‘ werden mit Sand gemischt (Liapor, Deutschland). Die Zusammensetzung der Substrate der sechs Lysimeter sieht folgendermaßen aus: Lysimeter (Column) A: 100% Sand, Lysimeter B: 30% Biokohle + Sand, Lysimeter C: 15% Biokohle + Sand, Lysimeter D: 15% durch Fermentation aktivierte Biokohle, Lysimeter E: 15% Zeolithe + Sand, Lysimeter F: 30% Zeolithe + Sand.

Die Lysimeter werden von oben mit jeweils der gleichen Menge an synthetischem Abwasser beschickt, so dass sich gleiche Betriebsparameter hinsichtlich der Durch-

flusszeit sowie der hydraulischen Beschickung einstellen. Die hydraulische Beschickung (HLR: Hydraulic Loading Rate) beträgt dabei  $100\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; die Verteilung dieser Abwassermenge auf die Lysimeter erfolgt 3 mal pro Tag über einen Zeitraum von je 30 Minuten. Um die Photodegradation zu stimulieren wurden UV-Lampen über den Lysimetern installiert (Megaman LED), die 8 Stunden pro Tag aktiviert sind. Der Versuchsaufbau ist der nachfolgenden Abbildung 3 zu entnehmen.

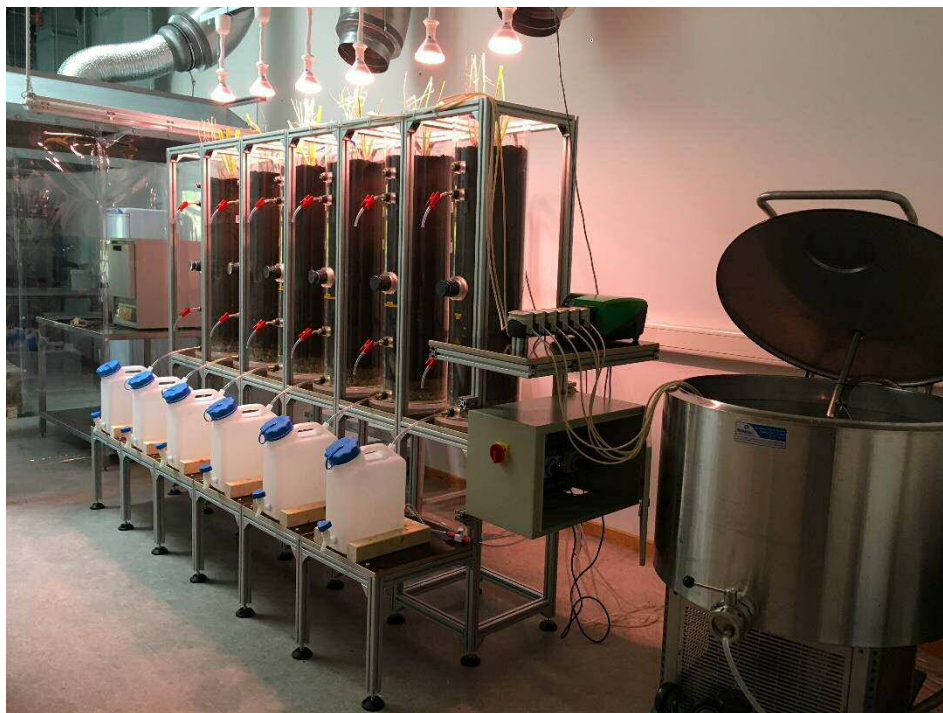
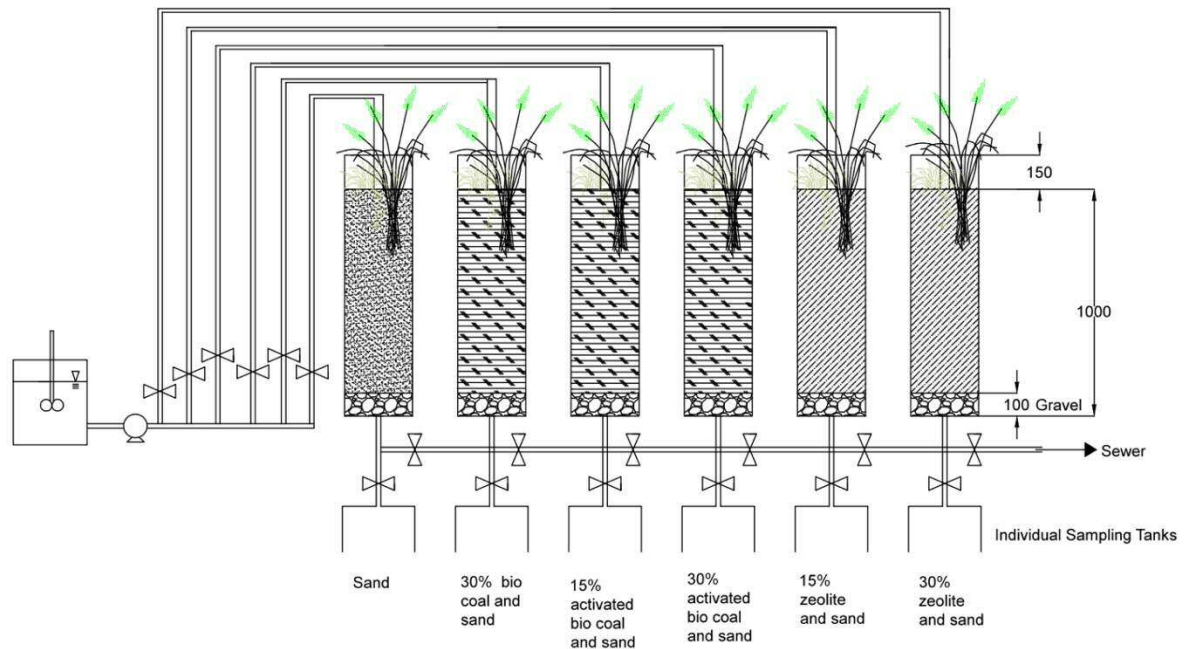


Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Foto der Bodenfilter-Versuchsanlage



Das verwendete synthetische Abwasser entspricht dem Ablauf einer repräsentativen, mittelgroßen kommunalen Kläranlage mit einer CSB-Konzentration von 60 mg/l, einer Gesamtstickstoff (TN)-Konzentration von 15 mg/l bei einer Nitratkonzentration von 5 mg/l sowie einer Phosphor-(P) Konzentration von 7 mg/l. Das synthetische Abwasser wird bei einer Temperatur von 4°C in einem 225l-Speicherbehälter vorgehalten.

Für die Untersuchungen zum Mikroschadstoffabbau werden nach dem Einfahren der Anlage dem synthetischen Abwasser gezielt Xenobiotika zugegeben (Lieferant: Tech-Lab, Frankreich).

### 2.2.3 Untersuchte Substanzen

Die Auflistung der untersuchten Mikroschadstoffe findet sich in Tabelle 1; die Auswahl erfolgte dabei in enger Abstimmung aller Projektpartner nach den folgenden Kriterien: höchste verkaufte Mengen (im Fall der Pharmazeutika), höchste Ökotoxizität, gesetzliche Anforderungen bzw. unter Beobachtung sowie besondere Relevanz für das Untersuchungsgewässer Sauer.

Tabelle 1: Auflistung der getesteten Substanzen

Group	Substance	CAS number	Use	Chemical formula	Molar Mass
					g/mol
Pharmaceuticals	Atenolol	29122-68-7	Beta Blocker	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	266.3
	Bezafibrate	41859-67-0	Lipid regulator	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>	361.8
	Carbamazepine	298-46-4	Psychiatric drug	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236.3
	Clarithromycin	81103-11-9	Antibiotic	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	748.0
	Ciprofloxacin	85721-33-1	Antibiotic	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	331.3
	Cyclophosphamide	50-18-0	Cytostatic	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	261.0
	Diclofenac	15307-86-5	Anti inflammatory	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296.1
	Erythromycin	114-07-8	Antibiotic	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	733.9
	Ketoprofen	22071-15-4	Anti inflammatory	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	254.3
	Lidocaine	137-58-6	Anesthetic	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	234.3
	Metoprolol	51384-51-1	Beta Blocker	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	267.4
	Propranolol	525-66-6	Beta Blocker	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	259.3
	N-acetyl sulfamethoxazole	21312-10-7	Metabolite of Sulfamethoxazole	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	295.3
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotic	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253.3	
Pesticides/Herbicides etc.	Carbendazim	10605-21-7	Fungicide	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	191.2
	Deet	134-62-3	Insect repellent	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	191.3
	Diuron	330-54-1	Herbicide	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233.1
	Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206.3
	Terbutryn	886-50-0	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	241.4
	Mecoprop	7085-19-0	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	214.6
	Tolyltriazole	29385-43-1	Fertilizer	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	133.2
	Glyphosate	1071-83-6	Herbicide	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P	169.0
AMPA (Aminomethylphosphonic acid)	1066-51-9	Primary degradation product of Glyphosate	CH <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> P	111.0	
Fluorosurfactants	Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)	1763-23-1	Surfactant	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	500.0
	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	335-67-1	Surfactant	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	414.0
Corrosion inhibitor	Benzotriazole	95-14-7	Corrosion inhibitor/Antiviral	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	119.1
Flame retardant	Tris(2-chloroisopropyl)phosphate	13674-84-5	Flame retardant	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285.5

Zulaufproben aus dem Speichertank wurden 1mal pro Woche gezogen, um die gewünschten Konzentrationen zu verifizieren; Ablaufproben aus den Lysimetern wurden ebenfalls 1x pro Woche als 24 h-Mischprobe gezogen. Neben den Mikroschadstoffen wurden auch Standardparameter wie der Sauerstoffgehalt in unterschiedlichen Höhen der Lysimeter kontinuierlich gemessen (nicht-invasive Messung; PreSens, Deutschland); daneben wurden Parameter wie CSB, TN, P sowie die Stickstofffraktionen mithilfe von Hach Lange Testküvetten bestimmt. Der pH-Wert, das Redox-Potenzial sowie die Leitfähigkeit wurden ebenfalls kontinuierlich ermittelt (WTW, Deutschland). Die Analyse der Mikroschadstoffe erfolgte extern (LIST, Luxembourg).

#### **2.2.4 Erste Versuchsergebnisse - Makroschadstoffe**

Der Schwerpunkt der ersten Versuchsphase lag – nach dem Einfahren der Anlage und dem Erreichen des Steady-State - auf dem Abbau der ‚Makroschadstoffe‘ CSB, Stickstoff und Phosphor. Auf den Abbau der Mikroschadstoffe wird im Rahmen von weiteren Publikationen eingegangen. Die Elimination der Makroschadstoffe ist über eine Versuchsphase von 260 d in den Abbildungen 4 bis 6 dargestellt.

Die Eliminationsrate für den CSB (Abbildung 4) liegt von Anfang an bei rund 90%; zwischen den Versuchstagen 10 und 126 sogar bei rund 95%. Danach kommt es für die Dauer von ca. 30 Versuchstagen zu einem leichten ‚Einbruch‘ der Eliminationsrate, die aber immer noch bei über 80% liegt. Nach dem Tag 168 steigt die Eliminationsrate dann wieder auf deutlich mehr als 90% an. Im ersten Zeitraum der Untersuchungen dürfte vor allem die Sorption, also die Anlagerung der Stoffe an den Bodenkörper, für die sehr hohe Eliminationsleistung verantwortlich sein. Die Sorption lässt dann leicht nach (Tage 133 – 168), während gleichzeitig der bakterielle Abbau mit der Zeit intensiver wird und sich somit mit dem Tag 196 wieder eine sehr hohe Eliminationsrate einstellt. Erwähnenswert ist hierbei, dass sich während der gesamten Versuchsphase CSB-Konzentrationen < 10mg/l einstellen. Gravierende Unterschiede zwischen den einzelnen Substraten (Column A – F) zeigen sich für den Abbau des organischen Kohlenstoffs (hier: CSB) nicht.

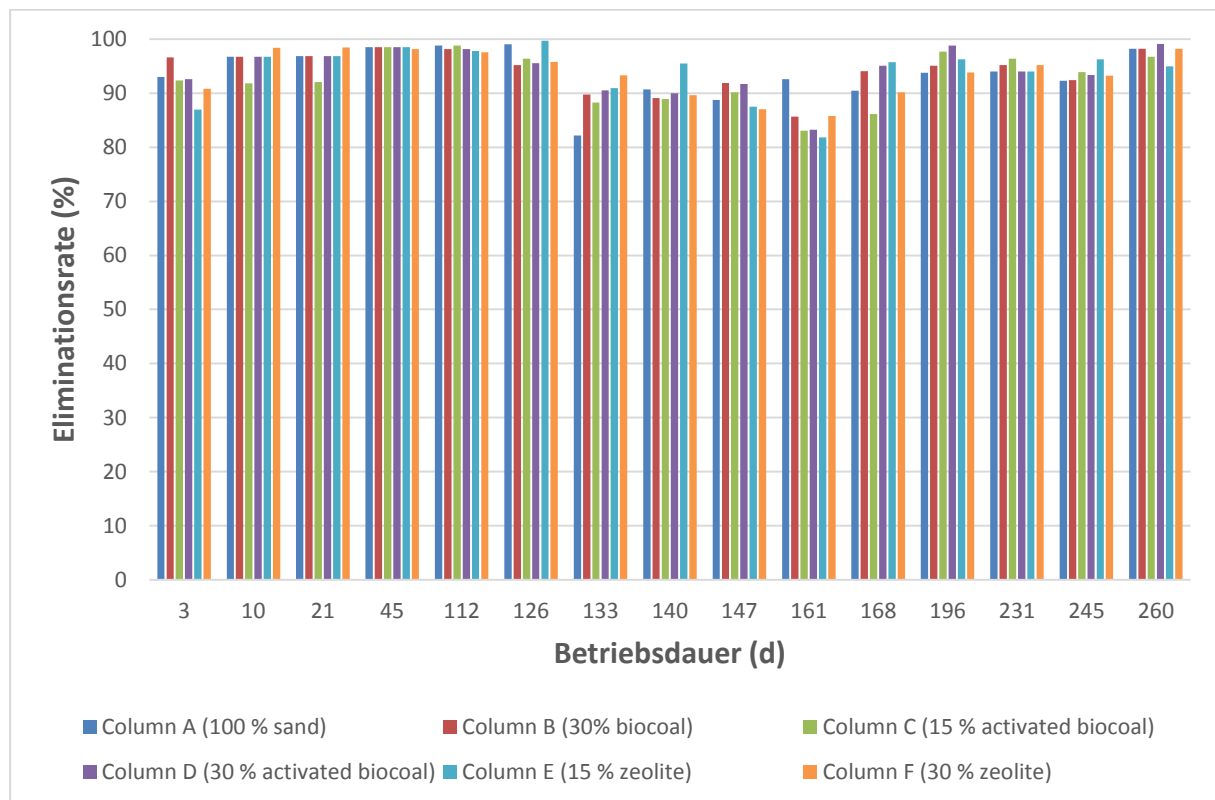


Abbildung 4: Eliminationsraten für den Chemischen Sauerstoffbedarf CSB

Die Eliminationsrate für den Gesamtstickstoff TN (Abbildung 5) liegt zu Beginn der Versuche bei rund 80%, steigert sich dann bis zum Versuchstag 45 auf Werte zwischen 85 und 90%, wobei zwischen den verwendeten Substraten keine gravierenden Unterschiede zu erkennen sind. Nach dem Tag 45 kommt es dann zu einem gravierenden Einbruch der Eliminationsrate (Tage 112 – 260), wobei hier die Eliminationsleistung zwischen <10% und 40% schwankt. Auffällig ist hierbei, dass der Einbruch nahezu zeitgleich mit dem Beginn der Zudosierung der Mikroschadstoffe (Tag 112) erfolgt.

Die Umsetzung von Ammoniumstickstoff zu Nitrat ist seit Erreichen des Steady state nahezu vollständig. In den oberen Zonen der Filter ist Sauerstoff vorhanden, der dann nach unten hin abgebaut wird. Die anoxische Zone ist jedoch sehr klein, so dass kein vollständiger Abbau des Nitrats über Denitrifikation stattfinden kann, zudem findet sich in diesen unteren Zonen auch nur ein sehr geringer Gehalt an abbaubarem Kohlenstoff. Die höchste Eliminationsleistung weist der Lysimeter mit 30% Biokohle auf, gefolgt von dem Lysimeter mit aktivierter Biokohle.

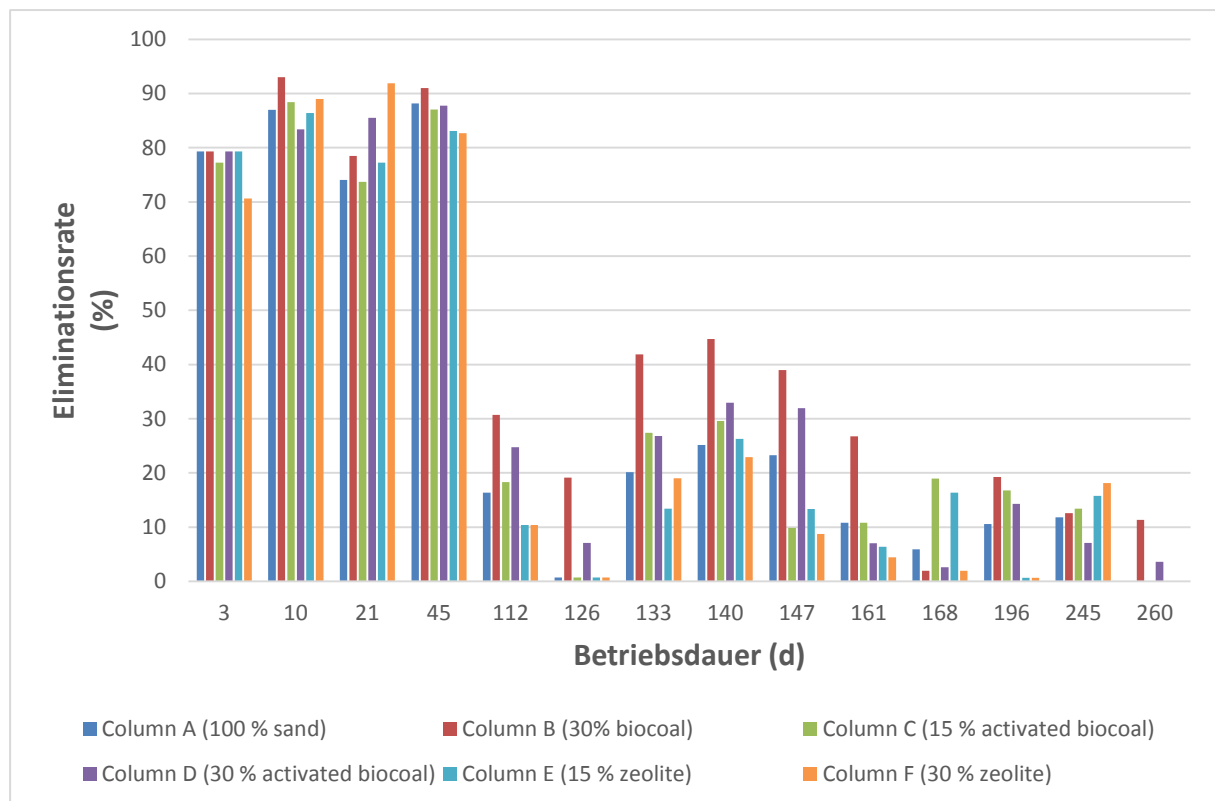


Abbildung 5: Eliminationsraten für den Gesamtstickstoff

Bei der Phosphorelimination (Abbildung 6) zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen Substraten: die höchste Eliminationsleistung mit durchweg > 90% weist der Sand auf, der Beimischungen von Eisen enthält und somit zur Phosphorfällung im Bodenkörper beiträgt. Eine ebenfalls sehr gute Eliminationsleistung weisen die Lysimeter mit Zeolith (15 und 30% Beimischung) auf, deren Eliminationsleistung nahezu auf dem gleichen Niveau wie beim reinen Sand-Lysimeter liegt. Die Lysimeter mit der aktivierten Biokohle weisen stark schwankende Eliminationsgrade im Bereich von 5 bis 85% auf, wobei der Lysimeter mit dem höheren Anteil an aktivierter Biokohle (30%) deutlich schlechter abschneidet (Eliminationsleistung zwischen 5 und ca. 45%) als der Lysimeter mit einem 15% Anteil an aktivierter Biokohle (Eliminationsgrade zwischen ca. 50 und 85%). Der Lysimeter mit 30% Biokohle weist mit Abstand die schlechteste Phosphorelimination auf: während an den ersten Versuchstage 3 und 10 noch eine deutliche Elimination festzustellen war (Eliminationsgrade 70 und 40%), so kommt es in den Tagen 21 bis 161 sogar zu einer ‚negativen Eliminationsleistung‘, bedingt durch eine Rücklösung von Phosphor aus dem Substrat. Diese Erscheinung klingt ab dem Tag 196 ab, von da ab sind wieder positive Eliminationsraten von bis zu 30% festzustellen. Die aktivierte Biokohle weist diesen Effekt nicht auf, da hier durch die vorherige Fermentation (‘Aktivierungsprozess’) der Phosphor von den anaeroben Bakterien genutzt wird.

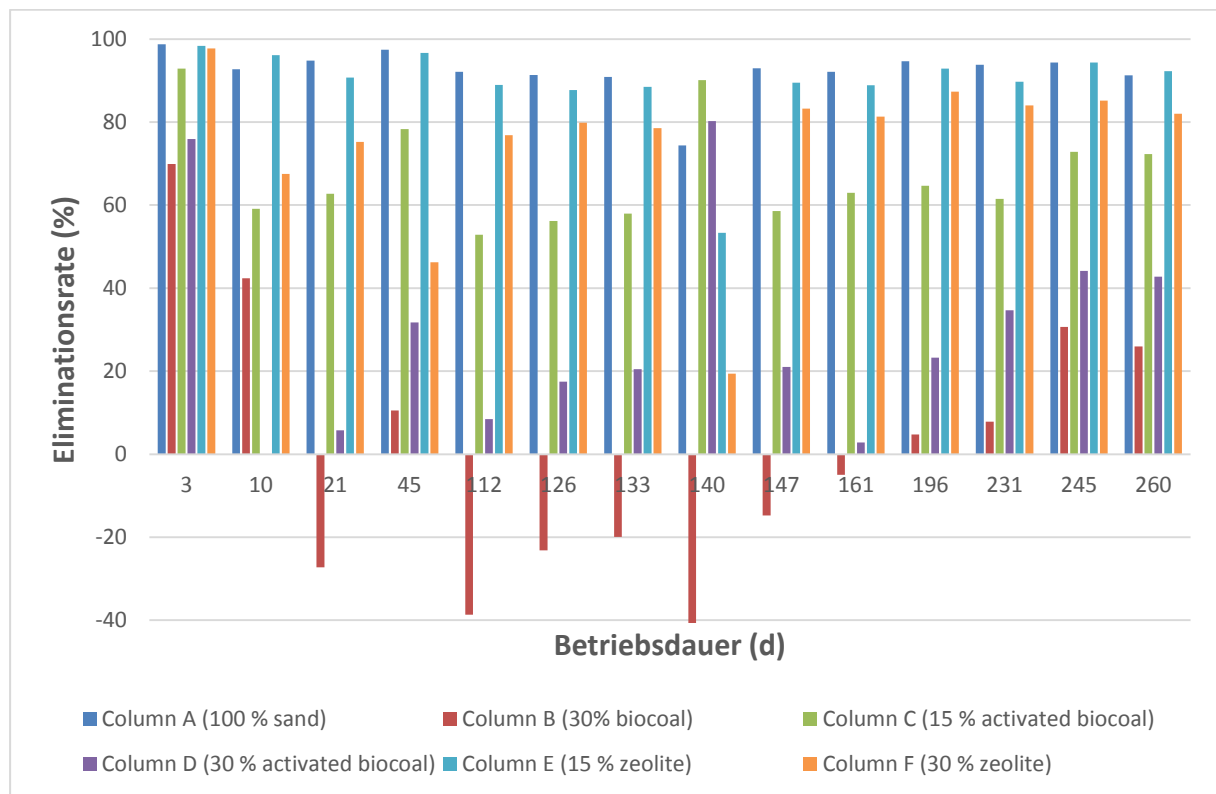


Abbildung 6: Eliminationsraten für den Gesamtphosphor

Zusammenfassend ist festzustellen, dass

- die verwendeten Bodenfilter einen sehr guten CSB-Abbau (für alle Substrate) mit CSB-Ablaufkonzentrationen  $< 10$  mg/l aufweisen. Den wesentlichen Abbauprozess stellt hierbei zunächst die Adsorption an das Substrat dar, mit zunehmender Versuchsdauer scheint der bakterielle Abbau eine stärkere Relevanz zu besitzen.
- mit einem entsprechenden Substrat ein sehr weitgehender Phosphorabbau mit niedrigen Ablaufkonzentrationen ( $< 0,5$  mg/l) erzielt werden kann. Insbesondere die Reaktoren mit hohem Sandanteil weisen hierbei – vermutlich bedingt durch im Bodenkörper ablaufende Fällungsreaktionen – einen hohen Abbaugrad auf.
- es nach anfänglich sehr guter Stickstoffelimination mit zunehmender Versuchsdauer zu einem deutlichen Einbruch der Eliminationsrate (u.a. durch Nachlassen der Sorptionsleistung) kommt. Die Nitrifikationsleistung ist über die gesamte Versuchsdauer sehr hoch.

### 2.2.5 Erste Versuchsergebnisse – Mikroschadstoffe

Abbildung 7 zeigt erste Ergebnisse der Untersuchungen an den Labor-Bodenfiltern mit zugespikten Mikroschadstoffen. Die Ergebnisse sind als Boxplot mit maximaler und minimaler Eliminationsrate, 25% und 75%-Unterschreitungshäufigkeit sowie dem Median der Eliminationsrate dargestellt. Dargestellt ist die mittlere Elimination über alle untersuchten Mikroschadstoffe nach Tabelle 1.

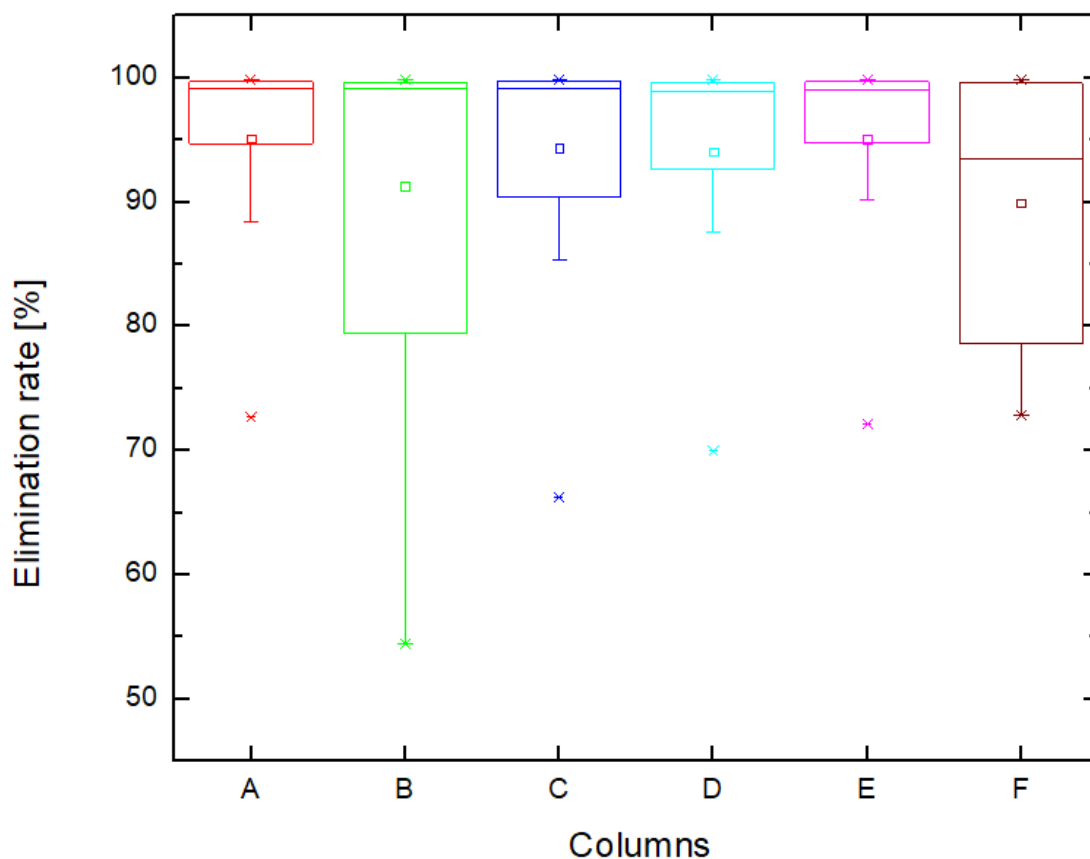


Abbildung 7: Eliminationsraten für die untersuchten Mikroschadstoffe

Auffallend ist, dass der Median der Eliminationsrate bei allen untersuchten Substraten deutlich höher als 95% liegt, die zugeführten Mikroschadstoffe somit (bis auf wenige Ausnahmen) nahezu vollständig über die im Bodenkörper ablaufenden Mechanismen entfernt werden. Die stabilsten Ergebnisse zeigen die Reaktoren A (Sand), C (Sand mit 15% aktivierter Biokohle), D (Sand mit 30% aktivierter Biokohle) sowie E (Sand mit 15% Zeolith). Deutlich am schwächsten performt der Reaktor B, der mit klassischer Biokohle (30% Beimischung) und Sand gefüllt ist. Hier liegt die Spannweite der Eliminationsraten mit minimal 55% bis maximal 99% am höchsten. Im Vergleich dazu weist bspw. Reaktor E nur eine Spannweite zwischen ca. 90 und 99% auf, baut somit weitaus stabiler die im Ablauf der konventionellen Kläranlage enthaltenen Mik-

roschadstoffe ab. Insgesamt zeigen die verwendeten Substrate ein sehr gutes Abbauverhalten, das in weitergehenden Untersuchungen – u.a. auch unter Praxisbedingungen auf zwei realen Kläranlagen – noch detaillierter untersucht werden soll.

Auf detaillierte Ergebnisse bzgl. der Einzelstoffe soll in weiteren Publikationen eingegangen werden.

### **3 Fazit und weitere Vorgehensweise**

Insgesamt erscheinen nach den bislang durchgeführten Untersuchungen die erprobten Bodenfilter mit den unterschiedlichen verwendeten Substraten ein hohes Potential zur weitergehenden Reinigung von vorgereinigtem kommunalem Abwasser – sowohl hinsichtlich der untersuchten Makroschadstoffe CSB und Phosphor als auch bzgl. eines Großteils der ausgewählten Mikroschadstoffe – auf. Die orientierenden Laborversuche lassen jedoch noch zahlreiche Fragen offen, die im Rahmen von sich anschließenden halb- und großtechnischen Untersuchungen geklärt werden sollen; parallel finden im Labormaßstab weitergehende Untersuchungen mit einem Schwerpunkt auf der Elimination der Mikroschadstoffe statt.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Laborversuche werden Untersuchungen im `Containermaßstab` auf Referenzanlagen durchgeführt. Auf zwei repräsentativen Kläranlagen im Sauer-Einzugsgebiet (Kläranlage Echternach mit rund 20.000 angeschlossenen Einwohnerwerten und der Kläranlage Reisdorf/Wallendorf mit ca. 4.300 angeschlossenen Einwohnerwerten) wurden hierzu im ersten Schritt Daten als Grundlage für die weiteren Untersuchungen erhoben (Betriebsparameter wie Aufenthaltszeiten, Schlammalter etc. aber auch Abbauleistung für relevante Stoffe; u.a. auch ausgewählte Mikroschadstoffe). Bei beiden Kläranlagen handelt es sich um sogenannte ‚Internationale Kläranlagen‘, die sowohl von luxemburgischen als auch von deutschen Kommunen Abwasser verarbeiten. Die Anlagen sind von ihrer Charakteristik her repräsentativ für zahlreiche Anlagen in der Großregion, so dass eine hohe Übertragbarkeit der Ergebnisse gewährleistet erscheint.

Parallel zu den Untersuchungen an den Bodenfiltern erfolgt der Aufbau des georeferenzierten Bilanzierungsmodells für das gesamte Gewässersystem der Sauer. Zudem werden ergänzende Messungen an ausgewählten Kläranlagen und in der Sauer und deren Nebengewässern durchgeführt, um die Datenlage der Mikroschadstoffbelastung in Bilanzraum zu verbessern sowie das Modell zu validieren bzw. kalibrieren. Anschließend wird die Belastungssituation der Fließgewässer im Einzugsgebiet der Sauer anhand einer Bilanz überprüft. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Labor- und halbtechnischen Untersuchungen auf den Referenzanlagen werden anschließend anhand von Szenarien die Wirksamkeit von verschiedenen Maßnahmen zur Reduzierung der Einträge von Mikroschadstoffen analysiert und im Vergleich zum Ist-Zustand bewertet.

## Literatur

- Abbelgen, C., Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Hg. v. Bundesamt für Umwelt BAFU der Schweiz. Bern (Umwelt-Wissen Nr. 1214). Online verfügbar unter <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01661/index.html?lang=de>
- Bester, K.; Schäfer, D. (2009): Activated soil filters (bio filters) for the elimination of xenobiotics (micro-pollutants) from storm- and waste waters. *Water Research* 43 (2009) 2639 - 2646
- Dittmer, U. (2006): Prozesse des Rückhalts und Umsatzes von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen in Retentionsbodenfiltern zur Mischwasserbehandlung. Schriftenreihe des Fachgebietes Kaiserslautern, FG Siedlungswasserwirtschaft. Band 23
- Dobner, I., Siol, A. (2013): Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (1. Phase). Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 28722 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
- Dordio, A.V., Carvalho, A.J.P. (2013): Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous Materials* 252-253 (2013) 272 - 202
- Janzen, N., Banzhaf, S., Scheytt, T., Bester, K. (2009): Vertical flow soil filter for the elimination of micropollutants from storm and waste water. *Chemosphere* 77 (2009) 1358 - 1365
- Kevin S. Jewell, Per Falås, Arne Wick, Adriano Joss, Thomas A. Ternes: Transformation of diclofenac in hybrid biofilm-activated sludge processes. In: *Water Research*. 105, 2016, S. 559–567. doi:10.1016/j.watres.2016.08.002.
- Knerr, H., Gretschel, O., Schmitt, T.G., Kolisch, G., Taudien, Y. (2016): Mikroschadstoffe in Oberflächengewässern – Situationsanalyse und Maßnahmenzenarien am Beispiel der Nahe. *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft* (9) Nr. 10, 613-618
- Knerr H., Srednoselec I., Schmitt, T.G., Hansen, J., Venditti, S. (2018): Entwicklung von Strategien zur Reduzierung des Mikroschadstoffeintrags in Gewässern im deutsch-luxemburgischen Grenzgebiet, *Wasser und Abfall* (20) Nr. 12, 22-28
- LAWA (Hrsg.) (2016): Mikroschadstoffe in Gewässern, Bund/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Magdeburg, 2016
- BMUB/UBA (Hrsg.) (2017): Policy-Paper Empfehlungen des Stakeholder-Dialogs »Spurenstoffstrategie des Bundes« an die Politik zur Reduktion von Spurenstoffein-



trägen in die Gewässer. Eds.: Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Bloser, M.; Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit/Dessau: Umweltbundesamt

Schmitt, T. G., Knerr, H., Gretzschel, O., Kolisch, G., Taudien, Y. (2016): Relevanz, Möglichkeiten und Kosten einer Elimination von Mikroschadstoffen auf kommunalen Kläranlagen in Rheinland-Pfalz, aufgezeigt am Beispiel der Nahe - Mikro\_N. Pilotstudie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten (MULEWF) des Landes Rheinland-Pfalz, Schlussbericht, Mai 2016

Verlicchi P., Zambello E. (2014): How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Sci Total Environ.* 2014 Feb 1;470-471:1281-306. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.08

Wozniak, R. (2008): Ermittlung von Belastungsgrenzen an Bodensubstraten zur weitergehenden Mischwasserbehandlung in Retentionsbodenfiltern. Schriftenreihe des Fachgebietes Kaiserslautern, FG Siedlungswasserwirtschaft. Band 23

### **Korrespondenz an:**

Prof. Dr.-Ing. Joachim Hansen  
Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft und Wasserbau  
Universität Luxemburg, Campus Kirchberg  
6, rue Coudenhove-Kalergi  
L-1359 Luxembourg  
Tel.: 00352-4666445283  
E-Mail: joachim.hansen@uni.lu

