

## Sequentielle Biofiltration zur Entfernung anthropogener Spurenstoffe aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen

J. Müller ([jo.mueller@tum.de](mailto:jo.mueller@tum.de)), J. E. Drewes ([jdrewes@tum.de](mailto:jdrewes@tum.de)), U. Hübner ([u.huebner@tum.de](mailto:u.huebner@tum.de))

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München



### Zusammenfassung

Das neuartige Konzept der sequentiellen Biofiltration hat das Ziel einer weitergehenden biologischen Entfernung von Spurenstoffen aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen. Im Rahmen der durchgeführten Studie konnte gezeigt werden, dass ein zweistufiges Biofiltrationssystem mit Zwischenbelüftung die Einstellung von oligotrophen und oxischen Bedingungen erlaubt, unter denen in Systemen zur Grundwasseranreicherung ein verbesserter Abbau von Spurenstoffen beobachtet wurde. Ergebnisse dieser Studie bestätigen, dass die sequentielle Fahrweise auch in technischen Biofiltrationssystemen eine gegenüber konventionellen, einstufigen Systemen mit gleicher Kontaktzeit verbesserte Entfernung zahlreicher Spurenstoffe ermöglicht.

### 1. Einleitung

Das Auftreten einer Vielzahl anthropogener Spurenstoffe, wie Pharmazeutika und Industriechemikalien, in allen Kompartimenten des Wasserkreislaufs stellt ein schwer abschätzbares Risiko für Organismen der aquatischen Umwelt und die Qualität von Trinkwasserressourcen dar. Die relevanteste Eintragsquelle dieser Substanzen in die aquatische Umwelt sind die Abläufe kommunaler Kläranlagen. Konventionelle kommunale Abwasserbehandlungsverfahren bewirken häufig eine nur geringfügige Entfernung dieser Stoffe, die dann in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer gelangen [1, 2]. Zur Verminderung des Eintrags anthropogener Spurenstoffe in die Umwelt ist daher die Einführung zusätzlicher Behandlungstufen notwendig. Der Einsatz biologisch aktiver Filtersysteme zur Behandlung von Kläranlagenablauf ist hierbei eine vielversprechende Option [3].

Der Grad des biologischen Abbaus schwer abbaubarer Spurenstoffe ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Verschiedene Studien konnten zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen, im Rahmen von natürlichen und künstlichen Grundwasseranreicherungsprozessen, ein verstärkter Abbau von Spurenstoffen erfolgen kann [4 - 7]. Ein großer Einfluss wird hierbei der Substratzusammensetzung zugeschrieben. Oligotrophe Bedingungen wurden als geeignet für die Ausbildung einer Biozönose beschrieben, die in der Lage ist, auch refraktäre Spurenstoffe abzubauen [6, 7]. Hieraus ergibt sich ein bislang ungenutztes biologisches Potential zur weitergehenden Abwasserbehandlung mit dem Ziel eines verbesserten Spurenstoffabbaus. Biologische Filtersysteme, mit auf dem Filtermaterial fixierter spezialisierter Biomasse, stellen hierbei eine Möglichkeit dar, dieses Potential zu nutzen. Verschiedene Studien identifizierten zudem ungünstige Redoxbedingungen als limitierend für den biologischen Abbau vieler Verbindungen [8, 9]. Die Infiltration organisch belasteter Wasser zieht zunächst den aeroben Abbau biologisch leicht verfügbaren organischen Substrats nach sich. Die schnelle Sauerstoffzehrung bewirkt ein Absinken des Redoxpotentials und eine verringerte Transformation vieler Spurenstoffe. Die Gewährleistung oxischer Bedingungen in biologischen Filtrationssystemen stellt daher eine Herausforderung dar.

Durch Verwendung eines neuartigen sequentiellen, zweistufigen Biofiltrationsansatzes mit Zwischenbelüftung wird im Rahmen der hier vorgestellten Studie gezielt versucht, oligotrophe und oxische Bedingungen zu etablieren. Die Einstellung dieser Bedingungen soll der Ansiedlung einer mikrobiellen Gemeinschaft dienen, die zu einem verbesserten Spurenstoffabbau befähigt ist. In einer ersten Filterstufe erfolgt hierbei die aerobe Zehrung leicht verfügbarer Substratkomponenten,

während sich die zweite Stufe durch ebenfalls aerobe, aber oligotrophe Bedingungen auszeichnet und gezielt eine Elimination von schwer abbaubaren Komponenten ermöglichen soll. Das Ziel besteht in der Entwicklung biologischer Hochleistungssysteme, in denen die Vorzüge der mikrobiellen Diversität in Langsandsandfiltern mit den hohen Durchsatzraten in klassischen Schnellfiltern verknüpft sind und somit eine kostengünstige und praktikable Alternative zu Adsorptions- und Oxidationsverfahren darstellen.

## 2. Materialien und Methoden

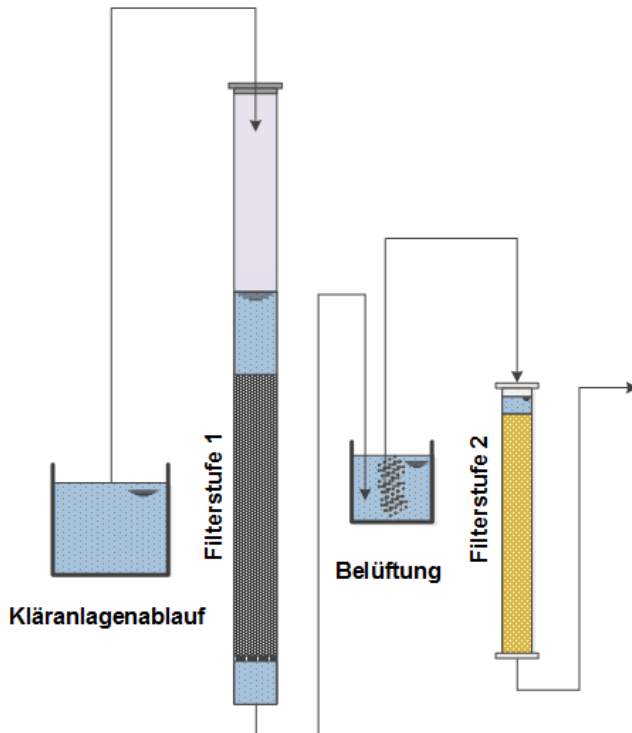


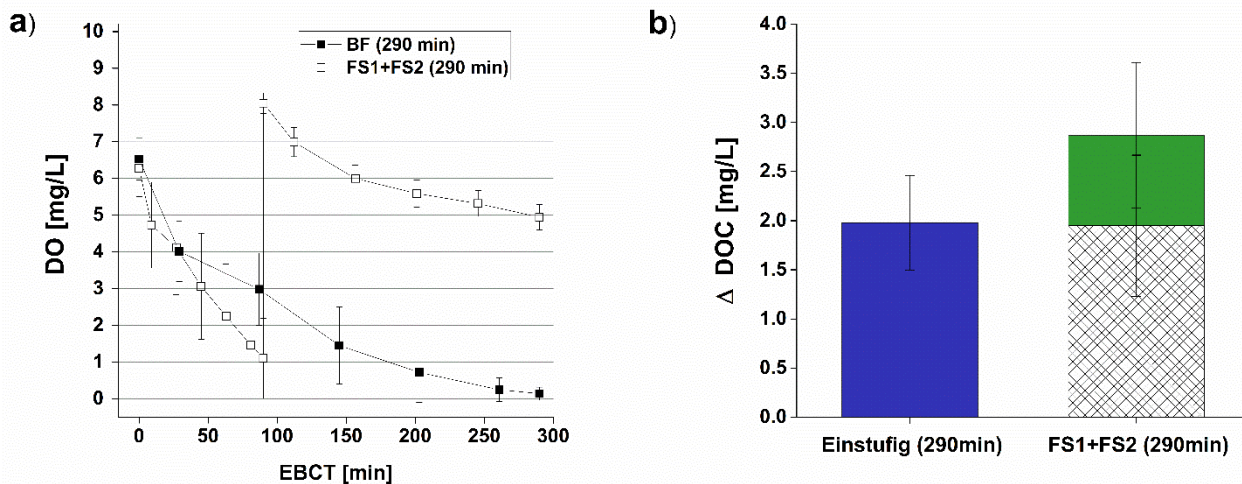
Abbildung 1: Versuchsaufbau Sequentielle Biofiltration

Das sequentielle Biofiltrationssystem umfasste zwei hydraulisch entkoppelte Filterstufen (1 und 2) (Abbildung 1). Die erste Filterstufe (FS1) bestand aus einer rückspülbaren Filtersäule (Höhe des Filterbetts (h): 1,0 m; Innerer Durchmesser (di): 0,15 m), die mit Anthrazit (mittlerer Korndurchmesser (dm) = 2 mm) befüllt war. Die zweite Filterstufe (FS2) bestand aus einer Filtersäule (h = 0,95 m; di = 0,1 m), in der technischer Sand (dm = 0,6 mm) als Filtermaterial verwendet wurde, der zu einem Volumenanteil von etwa 5% mit Sand aus Versuchssäulen zur Grundwasseranreicherung angeimpft war. Die Leerrohr-Aufenthaltszeit [engl. Empty Bed Contact Time (EBCT)] betrug 90 min in FS1 und 200 min in FS2. Die sequentielle Betriebsweise wurde durch die Reihenschaltung von FS1 und FS2 realisiert. Der Ablauf von FS1 wurde in einem Zwischenbehälter gesammelt, und durch Eintragung von Druckluft mit Sauerstoff gesättigt. Um die Reinigungsleistung des sequentiellen Systems mit der eines konventionellen, einstufigen Biofilters vergleichen zu können, wurde ein Referenzfilter (BF) betrieben, der baugleich zu der in FS1 genutzten Versuchssäule war. Um einen Vergleich der beiden Systeme zu ermöglichen, wurde hier eine EBCT von 290 min gewählt, die

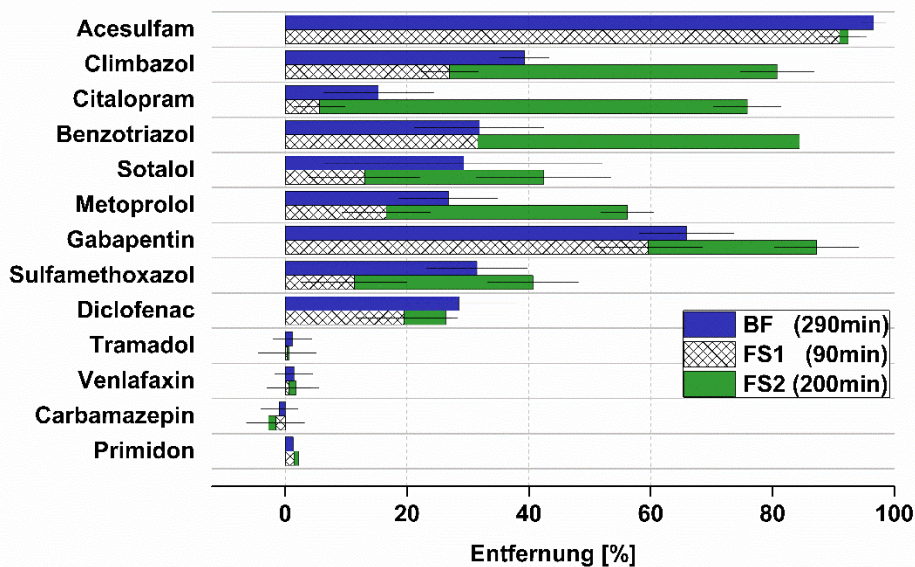
der Summe der beiden EBCT in FS1 und FS2 des sequentiellen Systems entsprach. Die Filterzüge wurden mit Kläranlagenablauf der Kläranlage Garching (31.000 EW) beschickt. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen wurden die Filtersäulen bereits seit 18 Monaten betrieben. Die im Rahmen dieser Studie genutzten Kontaktzeiten wurden mindestens acht Wochen vor Beginn der Messungen eingestellt und konstant gehalten. Die Bestimmung der Konzentrationsprofile an gelöstem Sauerstoff in den Anthrazitfiltern sowie der Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der Säulen wurde mit Durchflusszellen bestimmt. In FS2 konnten zudem Sauerstoffprofile mithilfe einer nicht-invasiven optischen Methode aufgezeichnet werden. Neben Veränderungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK254) sowie der Konzentrationen an Ammonium und Nitrat wurden die Konzentrationen ausgewählter im Kläranlagenablauf auftretender Spurenstoffe im Zu- und Ablauf der Säulen mittels HPLC-MS/MS bestimmt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigten deutliche Unterschiede zwischen sequentiellem und einstufigem Biofiltrationssystem. Die Sauerstoffprofile in FS1 des sequentiellen und im einstufigen System belegten eine rasche Sauerstoffzehrung, die mit dem aeroben Abbau von leicht verfügbarem Substrat erklärt werden kann (Abbildung 2a). Während die Redoxbedingungen in den tieferen Zonen des einstufigen Systems als deutlich suboxisch charakterisiert werden konnten (gelöster Sauerstoff < 1 mg/L, Nitratreduktion < 0,5 mg/L) bewirkte die Zwischenbelüftung hohe Sauerstoffkonzentrationen im Zulauf von FS2 des sequentiellen Systems. Trotz im Vergleich zu FS1 deutlich längerer Verweilzeit in FS2, blieben die Redoxbedingungen im gesamten Filter oxisch (gelöster Sauerstoff > 1 mg/L) mit Sauerstoffkonzentrationen über 5 mg/L. Die Sauerstoffzehrung in FS1 und im einstufigen System ging mit deutlichem DOC-Verbrauch einher (Abbildung 2b). Der Unterschied zwischen der EBCT in FS1 des sequentiellen und der EBCT des einstufig betriebenen Systems spiegelte sich nicht in einem erhöhten DOC-Verbrauch wider, was durch Sauerstofflimitierungen in den tieferen Zonen des einstufigen Filters erklärt werden kann. In FS2 des sequentiellen Systems erfolgte hingegen nur noch eine deutlich geringere zusätzliche DOC-Zehrung. Der DOC-Verbrauch in den Systemen bestätigte den für die Sauerstoffkonzentrationen beobachteten Trend. Sauerstoff- und DOC-Ergebnisse deuteten darauf hin, dass leicht verfügbares Substrat vorwiegend in FS1 des sequentiellen Systems abgebaut wurde. Geringerer DOC-Verbrauch sowie durchgehend hohe Sauerstoffkonzentrationen belegen, dass mittels sequentieller Biofiltration oligotrophe und oxische Bedingungen in FS2 eingestellt werden konnten.

Spurenstoffmessungen im Zu- und Ablauf der Filter zeigten substanzspezifisch unterschiedliche Entfernungsleistungen (Abbildung 3). Der Vergleich des einstufigen mit dem sequentiellen System offenbarte einen trotz gleicher gesamter Kontaktzeiten verbesserten Abbau der Verbindungen Climbazol.



**Abbildung 2:** a): Sauerstoffprofile in einstufigem und sequentiellen System (n=11). b): DOC-Verbrauch in einstufigem und sequentiellen System. DOC-Konzentration im Kläranlagenablauf  $7,1 \pm 1,0$  mg/L (n=9).



**Abbildung 3:** Prozentuale Entfernung ausgewählter Spurenstoffe im einstufigen (BF) und im sequentiellen Biofiltrationssystem (FS1 + FS2). Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im Kläranlagenablauf [ng/L]: Acesulfam  $2440 \pm 450$ . Climbazol  $140 \pm 20$ , Citalopram  $160 \pm 30$ , Benzotriazol  $4310 \pm 230$ , Sotalol  $63 \pm 14$ , Metoprolol  $230 \pm 30$ , Gabapentin  $1970 \pm 210$ , Sulfamethoxazol  $130 \pm 50$ , Diclofenac  $1300 \pm 350$ , Tramadol  $250 \pm 10$ , Venlafaxin  $320 \pm 30$ , Carbamazepin  $400 \pm 40$ , Primidon  $81 \pm 18$ ; n = 9 (Acesulfam: n = 6).

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die sequentielle Biofiltration zielt auf die Einstellung oligotropher und oxischer Bedingungen ab, mit dem Ziel, eine weitergehende biologische Entfernung von Spurenstoffen aus Kläranlagenabläufen zu ermöglichen. Die dargestellten Ergebnisse der Studie belegen, dass die sequentielle Betriebsweise die Einstellung oxischer und Substrat-reduzierter Bedingungen in einer zweiten Filterstufe ermöglicht. Die verbesserte Entfernung zahlreicher Spurenstoffe im sequentiellen System belegt das Potential des neuen Konzepts. Weitere Untersuchungen im Rahmen der Studie behandeln den Einfluss der EBCT auf die Reinigungsleistung mit dem Ziel einer weiteren Steigerung von Filtergeschwindigkeiten in den einzelnen Filterstufen sowie

Möglichkeiten zur Kombination der sequentiellen Biofiltration mit Oxidations- und Adsorptionsverfahren zur weiteren Steigerung des Abbaus schwer abbaubarer Verbindungen.

#### Danksagung

Die vorgestellten Untersuchungen sind Bestandteil des europäischen Verbundforschungsprojekts FRAME („A novel Framework to Assess and Manage contaminants of Emerging concern in indirect potable reuse“), das im Rahmen der Joint Programming Initiative „Water Challenges for a Changing World“ (JPI Water) vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wird.