

Eawag
Überlandstrasse 133
Postfach 611
8600 Dübendorf
Schweiz
www.eawag.ch

ooo
eawag
aquatic research ooo

Projekt 84585

Zwischenbericht



„Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon“

(ergänzende Untersuchungen zum MicroPoll)



AWEL Amt für Abfall, Wasser,
Energie und Luft



**Bundesanstalt für
Gewässerkunde**



**Kläranlage
Kloten/Opfikon**



Stadt Zürich
Entsorgung + Recycling

Dübendorf, April 2009

aufgestellt

durch

EAWAG

Eidgenössische Anstalt für
Wasserversorgung, Abwasserreinigung
und Gewässerschutz

Projektpartner

EAWAG

Marc Böhler
Adriano Joss
Natalija Miladinovic
Hansruedi Siegrist
Bettina Sterkele

BfG, Koblenz

Thomas Ternes
Guido Fink

Kläranlage Kloten/Opfikon

Christoph Liebi
Walter Wullschläger

AWEL, Zürich

Markus Koch

ERZ, Zürich

Peter Wiederkehr

aufgestellt/Stand M. Böhler/April 09
Titelbild
Rückspülung Sandfilter mittels Druckluft

Inhalt:

1	ZUSAMMENFASSUNG UND WEITERES VORGEHEN	4
2	VERANLASSUNG UND HINTERGRUND	6
3	AUFGABENSTELLUNG - DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN....	7
4	FLOCKUNGS-/FÄLLUNGSVERSUCHE LABOR EAWAG.....	7
4.1	Ergebnisse und Schlussfolgerungen Laborversuche	8
5	SANDFILTRATIONSANLAGE VERSUCHSHALLE EAWAG	9
5.1	Ergebnisse und Schlussfolgerungen Pilotierung Versuchshalle	11
6	PAC-DOSIERUNG IN FLOCKUNGSFILTRATION KLOTEN/OPFIKON	14
6.1	Betriebsergebnisse Fällung/Flockung und Rückhaltevermögen der Sandfiltration	16
6.2	Ergebnisse Elimination Spurenstoffen	20
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Spurenstoffanalytik	30
6.4	Ergebnisse Ökotox-Messungen mittels Testbatterie.....	31

Anhang: Ergebnisse Jar-Tests
Ergebnisse Spurenstoffanalytik

1 Zusammenfassung und weiteres Vorgehen

Die Vorversuche im halbtechnischen Massstab in der Versuchshalle der Eawag stehen im Kontrast zu den Ergebnissen der volltechnischen Umsetzung auf der Kläranlage Kloten/Opfikon. In den Versuchen mit der Pilotanlage konnte ein guter und hinreichender Rückhalt der PAK im Sandfilter (über 90% der PAK) sowohl bei der Dosierung mit 10mgPAK/l (ohne Flockung) als auch mit 20mgPAK/l (mit Flockung) erreicht werden.

Im Gegensatz hierzu konnte der Rückhalt der Kohle (Dosierung 15mgPAK/l) in Kloten/Opfikon nicht zufriedenstellend erreicht werden. Unter Berücksichtigung des Feststoffabtriebes der Nachklärungen und der Dosierungen (PAK und Fällmittel) wurden nur rd. 80% der PAK bzw. der Feststoffe zurückgehalten und **der Grenzwert von maximal 4mgTSS/l im Ablauf der Ara wurde deutlich nicht eingehalten.**

Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten sind nicht ganz geklärt. Die Vermutung geht dahin, dass der Flockungsreaktor in Kloten/Opfikon nicht optimal ausgelegt ist bzw. zu hohe Turbulenzen im Flockungsraum weniger gut rückhaltbare Feststoffflocken produziert. Aufgrund der vorhandenen technischen Einrichtungen war es in der Teststellung im September nicht möglich, diesen Umstand zu optimieren (hoher Energieeintrag durch starke grobblasige Belüftung). Eine Akkumulation der Feststoffe bei einer einmaligen, täglichen Rückspülung im Filter konnte nicht festgestellt werden (etwaiger Druckanstieg im Filter). Bei einer einmaligen Rückspülung der Filter pro Tag ergibt sich eine mittlere Aufenthaltszeit der PAK von rd. 12 Stunden im Filter.

Bezüglich der Eliminationsleistung der eingesetzten PAK ergibt sich ein uneinheitliches Bild: **Grundsätzlich findet für einen Grossteil der betrachteten Stoffe bereits ein geringer Abbau durch biologische Aktivität im Sandfilter statt (Ergebnisse des Referenzzeitraumes).**

Durch die Dosierung der PAK konnte die relative Eliminationsleistung grundsätzlich für alle Stoffe erhöht werden. Die Höhe der Eliminationssteigerung ist jedoch für die Einzelstoffe sehr unterschiedlich.

Mehrere Einzelstoffe wurden in Stoffgruppen (auf Grundlage der analytischen Methode) zusammengefasst.

In der Gruppe der Sauren, in denen neben **Pharmaka** wie Diclofenac und Ibuprofen auch Medikamente für die Senkung des Blutfettes und auch **Flammschutzmittel** beinhaltet sind, konnte die Elimination von etwa 10-40% (ohne PAK) auf 60 bis 80% durch die Dosierung erhöht werden.

Für die Gruppe der **Röntgenkontrastmittel (RKM)** verdoppelte sich die Elimination auf rd. 30 bis 50%, wobei insgesamt die Elimination als gering

bezeichnet werden muss, da bereits der analytische Fehler im Bereich der Spurenstoffanalytik zwischen ± 10 bis 20% angesetzt werden kann.

Biozide konnten während des Dosierzeitraumes zu 60 bis 85% eliminiert werden, wobei der biologische Abbau im Sandfilter generell sehr gering war.

In der analytischen Gruppe der **Antibiotika**, in der neben den Antibiotika auch **Antiepileptika** und **Antikorrosionsschutzmittel** beinhaltet sind, konnte mit Ausnahme für Sulfamethoxazol (bis auf 35%) eine Steigerung der Elimination bis auf 80% generiert werden.

Für die Gruppe der **Morphine** konnte die Elimination von durchschnittlich 10% auf bis zu 70% gesteigert werden.

Insgesamt sind die Eliminationsleistungen unter den im September 2008 gegebenen Testbedingungen aber als zu gering zu bewerten, da der Zielwert für eine ausreichende Elimination mindesten 90% beträgt!

Die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen können hingegen als sehr positiv und eindeutig bezeichnet werden. Durch den Einsatz der PAK bzw. durch die Elimination der Spurenstoffe aus dem Ablauf der Kläranlage konnte eine deutliche und hohe Reduktion der Effekte (auf 80 bis 90%) ermittelt werden.

Basierend auf den gesammelten Erfahrungen und Ergebnissen schlagen wir vor, für die verfahrenstechnische Optimierung zum Rückhalt der PAK im Sommer 2009 weitere Versuche mit der in der Versuchshalle der Eawag aufgebauten Sandfiltration durchzuführen. Die guten Ergebnisse der ersten Testläufe sind zu wiederholen. **Die Höhe des Rückhaltes respektive des Verlustes der PAK über den Ablauf ist die zentrale Fragestellung im Projekt. Gelingt der Nachweis nicht, die PAK effektiv und hinreichend zurückzuhalten, ist ein weiteres Vorgehen zur Optimierung der Prozesse hinfällig.**

Insbesondere sollen auch Fragen zur Rückspülung (Spülprogramm) beantwortet werden und inwiefern gegebenenfalls eine Rückspülung alle zwei Tage möglich ist. Dadurch würde sich die mittlere theoretische Verweilzeit der PAK verdoppeln und die Effizienz der eingesetzten Kohle kann hierdurch ggf. erhöht werden. In diesem Zusammenhang ist in einem weiteren Schritt auch die Rückführung des Spülwassers der Sandfiltration in die vorgeschaltete Biologie geplant, um eine weitere Beladung der PAK zu ermöglichen, welches ggf. die Effizienz der PAK nochmals erhöhen könnte. Dies wurde in der volltechnischen Teststellung in Kloten/Opfikon nicht durchgeführt.

Können obige Fragestellungen im Wesentlichen positiv beantwortet werden, empfehlen wir eine erneute Teststellung unter Praxisbedingungen auf der Kläranlage Kloten/Opfikon im September 2009. Hierzu bedarf es dann

jedoch bautechnischer Anpassungen der Belüftungseinrichtung bzw. der Mischeinrichtung des Reaktionsreaktors der Flockungsfiltration. Bei dieser Teststellung ist dann neben der Spurenstoffanalytik auch nochmals ein intensiveres Beobachten zum Verbleib der PAK (mehr Messungen der Feststoffe im Ablauf) durchzuführen.

Da das vorgestellte Projekt (Dosierung der PAK direkt auf den Filter) thematisch sehr stark mit dem Bafu-Projekt (Dosierung der PAK in eine separate Behandlungsstufe mit Sedimentation und nachgeschalteter Filtration) im Rahmen des Micropoll verlinkt ist, werden die zukünftigen Arbeiten im Themengebiet eng aufeinander abgestimmt. In diesem Zusammenhang ist zum Beispiel die bereits oben genannte Rückführung der PAK in die Biologie zur weiteren Ausnutzung der nur teilbeladenen Kohle zu nennen (Gegenstromprinzip).

2 Veranlassung und Hintergrund

Ozonierung und Aktivkohlebehandlung des Ablaufes von Kläranlagen können eine deutliche Reduktion von Spurenstoffen - sogenannten Mikroverunreinigungen - bewirken. Derzeit wird grosstechnisch auf der Kläranlage Regensdorf im Rahmen des nationalen MicroPoll-Projektes die Ozonierung des Kläranlagenablaufes untersucht.

Hintergrund zu diesen Aktivitäten ist die Tatsache, dass durch eine verbesserte Analytik in unseren Gewässern vermehrt Spurenstoffe wie Biozide, Azneimittel und hormonaktive Stoffe nachgewiesen werden. In einigen Studien konnten die negativen ökotoxikologischen Wirkungen in den Fließgewässern und Seen deutlich aufgezeigt werden.

Untersuchungen der Zu- und Abläufe von biologischen Kläranlagen zeigen leider auf, dass nur eine teilweise Elimination der genannten Stoffe möglich ist, daher sind langfristige Massnahmen an den Quellen notwendig.

Die Behandlung mit Pulveraktivkohle (PAK) ist neben der Ozonierung eine weitere technische Möglichkeit Spurenstoffe in der Kläranlage zu eliminieren. Der Einsatz von PAK benötigt je nach Einsatzort auf der Kläranlage (zum Beispiel als separate Behandlungsstufe für den Ablauf der Nachklärung) jedoch zusätzliche bauliche Infrastrukturen, um die beladene PAK zurückzuhalten.

Einige Kläranlagen der Schweiz verfügen über eine weitere Reinigungsstufe in Form einer Flockungsfiltration, die eine deutliche Verbesserung des Ablaufes bewirken kann. Der Rückhalt der sich im Ablauf der Nachklärung befindlichen Suspensa schützt das Gewässer durch eine verringerte Nährstofffracht (Reduktion partikulär gebundener Nährstoffe wie zum Bsp. Phosphor) und vor einer Kolmation der Gewässersohle durch diese Feinpartikel (Laichsubstrat vieler Fische).

Vor diesem Hintergrund gibt es Überlegungen die PAK kombiniert mit Flockungsmittel direkt vor vorhandene Sandfiltrationen zu dosieren. Oftmals ist der Feststoffabtrieb aus den Nachklärungen bei guten Belebtschlammeneigenschaften gering, so dass der

Sandfilter mit einer zusätzlichen Feststofffracht -bestehend aus beladener PAK und Fällungsprodukten -beaufschlagt werden könnte.

Im praktischen Betrieb der Sandfilter wird einmal in 24h eine Rückspülung ausgelöst, so dass bei einem entsprechenden Rückhalt der PAK im Filtermedium eine mittlere theoretische Verweilzeit von 12 Stunden gegeben sein sollte. Diese Kontaktzeit könnte daher ausreichend sein, um die PAK hinreichend mit Spurenstoffen zu beladen.

Sollte die PAK noch nicht vollständig beladen sein, so erhält die PAK, welche mit dem Schlammwasser der Rückspülung des Filters in die Biologie gefördert werden kann, dort die Möglichkeit vollständig zu beladen. In Kloten/Opfikon wird jedoch das Schlammwasser in den Zulauf zum Sand/Fettfang gefördert.

3 Aufgabenstellung - durchgeführte Untersuchungen

Da es in diesen Zusammenhang wenige bis keine Erfahrungen gibt, insbesondere zum Rückhaltevermögen von Pulveraktivkohle durch den Sandfilter und zum Sorptionsverhalten der Aktivkohle im Filter, wurden auf der Kläranlage Kloten/Opfikon und an der Eawag entsprechende Versuche zur PAK-Dosierung durchgeführt.

Begleitet wurde die grosstechnische Dosierung im gesamten Versuchszeitraum mit einer entsprechenden Beprobung für eine aufwendige Spurenstoffanalytik und für ökotoxikologische Untersuchungen. Neben der Teststellung auf der Kläranlage selbst wurden an der Eawag Laboruntersuchungen zur Flockung/Fällung von Pulveraktivkohle und halbtechnische Versuche zur Sandfiltration mit einer Versuchskläranlage durchgeführt.

Der nachfolgende Zwischenbericht fasst die wesentlichen Aktivitäten und derzeitigen Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Pilotierung zusammen.

4 Flockungs-/Fällungsversuche Labor Eawag

Da die eingesetzte PAK (Norit SAE SUPER) eine sehr feine Korngrößenverteilung aufweist ($D_{50} = 15 \mu\text{m}$) und die Sandpackung der Filter eine definiertes Hohlraumvolumen hat (Korngrösse Blähschiefer 2-3mm bzw. Quarzsand 0.7 - 1.2mm), ist davon auszugehen, dass die mit Spurenstoffen beladene Aktivkohle ohne entsprechende Behandlung die Filterschichten passiert und unerwünscht in Teilen in den Vorfluter gelangt. Somit ist eine höchstmögliche und zuverlässige Abtrennung der Pulveraktivkohle durch den Sandfilter anzustreben, zumal dann auch durch die Kontaktzeit im Filterraum erst eine effiziente Beladung der PAK vollzogen werden kann.

Die Bildung grösserer PAK-Aggregate mittels Flockung kann das Rückhaltevermögen des Filters daher deutlich verbessern, widerspricht allerdings andererseits dem Bestreben, eine möglich hohe spezifische PAK-Oberfläche zur Adsorption bereit zu stellen.

Um eine optimierte Flockung der PAK zu erzielen, wurden daher im Labor verschiedene Fällmittel und Dosierkonzentrationen mittels Jar-Tests mit frischer Aktivkohlesuspension und verschiedener Fällmittel getestet. In diesem Zusammenhang ist auch noch zu ergänzen, inwiefern die Reihenfolge der Dosierungen stattfinden sollte. Erfahrungen auf Kläranlagen in Deutschland zeigen auf, dass erst eine Dosierung der Fällmittel erfolgen sollte und dann die Dosierung der PAK stattfinden kann. Als Fällmittel kommen grundsätzlich Aluminium und Eisensalze, sowie Polyaluminiumchlorid in Frage. In den Eawag Versuchen wurden nur Metallsalze zur Fällung/Flockung verwendet.

Folgende Fragestellungen standen daher bei den Laborversuchen im Zentrum:

- Welches Fällmittel eignet sich am besten zur Bildung einer gut sedimentierbaren Flocke mit dem gereinigten Abwasser aus Kloten/Opfikon?
- Welches Fällmittel bzw. welche Wirksubstanz zu PAK-Verhältnis ist dazu notwendig?
- In welcher Reihenfolge sollten Fällmittel und Aktivkohle dosiert werden?
- Was bewirkt eine hoch-turbulente Einmischphase?

4.1 Ergebnisse und Schlussfolgerungen Laborversuche

Insgesamt wurden 48 Jar-Tests durchgeführt. Die **PAK-Konzentrationen wurden zu 5, 10 und 15mg/l** festgelegt. Folgende Schlussfolgerungen aus den visuellen und subjektiven Beobachtungen können aus den Versuchen gezogen werden:

- die Flockenbildung mit **Aluminiumsalz** und deren Absetzgeschwindigkeit war im Vergleich zu Eisensalzen **besser!** Hier decken sich die Beobachtungen mit denen der Untersuchungen von Bettina Sterkele („Einsatz von PAK zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser“, Zwischenbericht Bafu, April 2009, Eawag)
- Jar-Tests mit höheren PAK- und Fällmittelkonzentrationen zeigten generell die bessere und grössere Flockenbildung als mit tiefen Konzentrationen
- das Verhältnis **Eisen(III)/PAK von 0.4 bzw. 0.2 für Aluminium** wurde in den Versuchen als günstig bestätigt
- wenn **Eisen(III)-chlorid** eingesetzt wird, spielt die **Reihenfolge der Dosierung keine Rolle**, hingegen der Einsatz von **Aluminium(III)** zeigt deutlich eine **bessere Flockung, wenn das Fällmittel als erstes dosiert** wurde (ebenfalls beobachtet durch B. Sterkele)
- insgesamt ergeben sich voluminöse und gut ausgebildete Flocken mit beiden Fällmittel
- Eine **Schnelleinrührphase des Fällmittels scheint vorteilhaft**, da dann das Fällmittel ausreagieren kann

Eine detaillierte Zusammenfassung der Jar-Tests liegt dem Anhang bei. Ausgehend von den Ergebnissen der Jar-Tests wurde die Dosierkonzentration in Kloten/Opfikon auf 15

in einer ersten Phase respektive später mit 20mg/l festgelegt. Als Fällmittel wurde Eisen(III)-Chlorid gewählt mit einem Wirksubstanzverhältnis von 0.4. Obwohl Aluminium bessere Ergebnisse lieferte, scheint es jedoch mehr kolloidales Feinmaterial im Überstand zu generieren, welches nicht sedimentieren kann. Als erstes soll Fe(III)Cl in den gerührten und nachfolgend PAK in den grobblasig gemischten Flockungsraum dosiert werden.

5 Sandfiltrationsanlage Versuchshalle Eawag

Um die genauen Rahmenbedingungen für die grosstechnische Umsetzung in Kloten/Opfikon zu evaluieren, wurden in der Versuchshalle der Eawag Vorversuche mit einem massstabsgetreuen Sandfilter (Körnung, Höhe des Filter, Überstau, Rückspülprogramm, etc.) durchgeführt (Abbildung 1). Dies Insbesondere vor dem Hintergrund, dass der grosstechnische PAK-Einsatz erhebliche Ressourcen und technische Aufwendungen auf der Kläranlage Kloten/Opfikon verursacht. **Zentrale Fragestellungen** dieser Versuchsserien waren und sind:

- Sind die gewählten Dosierkonzentrationen auch bei einem Upscaling geeignet?
- Ergibt sich eine hinreichende Flockenbildung im Flockungsraum bevor die Flocken das Überstauvolumen des Filters erreichen (Einrührphase, Verweilzeit im Flockungsraum)?
- Wie Verhalten sich die Flocken (PAK) im/auf dem Filter? Bildet sich ein Schlammbett aus, daher wirkt der Filter eher als ein Flächenfilter bzw. hat das Schlammbett selbst Filterwirkung? Oder dringen die Flocken in die Sandpackung ein und der Filter wirkt - wie dimensioniert - als Raumfilter?
- Kann der Filter die zusätzliche Feststofffracht resultierend aus der PAK-Dosierung zurückhalten bzw. wie gross ist dennoch der Verlust an Feststoff im Ablauf?
- Wie kann der Filter effektiv regeneriert werden, welche Spülintervalle (Druckluft- und Brauchwasserspülungen) braucht es, um die Feststoffe aus der Filterpackung zu entfernen? Wie sieht ein optimales Spülprogramm aus? Akkumulieren mit der Zeit die PAK im Filtermedium und der Filtrationswiderstand steigt (Druckverlust)?

Die Pilotanlage ist derart ausgestaltet, dass verschiedene Aufenthaltszeiten des Abwassers eingestellt werden können. Die **Filtergeschwindigkeit** beträgt bei einem **Zulauf von rd. 310l/h 4.5 m/h** und entspricht in etwa der Filterdimensionierung bei Trockenwetter von Kloten/Opfikon.

Der Zulauf zur Sandfiltration erfolgt aus dem Ablauf der konventionellen Versuchskläranlage der Eawag. Da die Belebtschlammeigenschaften gut und Insbesondere die Trennleistung des Nachklärbeckens der Ara als sehr gut zu bezeichnen sind, ergab sich **im Zulauf zur Sandfiltration nur ein TS-Gehalt von rd. 1-**

2 mgTS/l. Der Abtrieb aus den Nachklärungen in Opfikon beträgt rd. 3 bis 8 mgTS/l und entspricht einer in der Praxis üblichen bzw. guten Trennleistung. Insgesamt wurden bisher zwei Betriebsläufe mit 10 beziehungsweise mit 20 mgPAK/l getestet.

Die Dosierung der Fe(III)Cl-Lösung erfolgt in eine kleine Zulaufkammer (rd. 5l) vor der PAK-Dosierung. Diese Kammer wird mittels Rührwerk hoch turbulent gerührt und überläuft in eine Zweite, in der die Kohle als Zweites zudosiert wird. Die Aufenthaltszeit während der **Schnelleinmischung** beträgt nur etwa knapp **1 Minute**. **Der erste Betriebslauf wurde ohne Fe-Dosierung durchgeführt.**

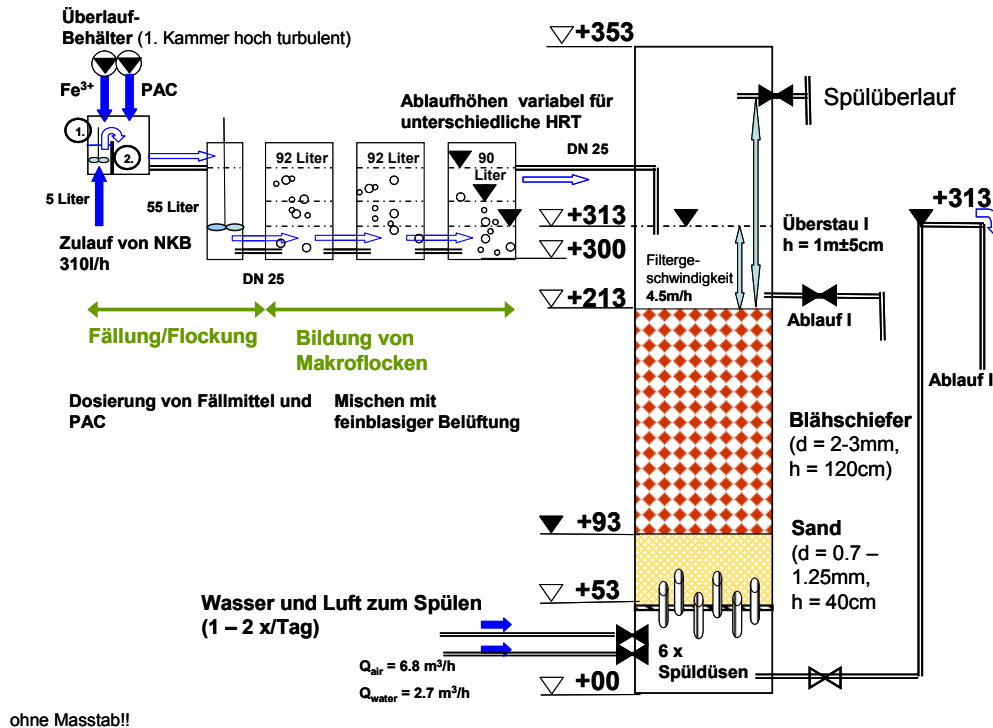


Abbildung 1 Versuchsaufbau zur PAC-Dosierung vor einer Sandfiltration

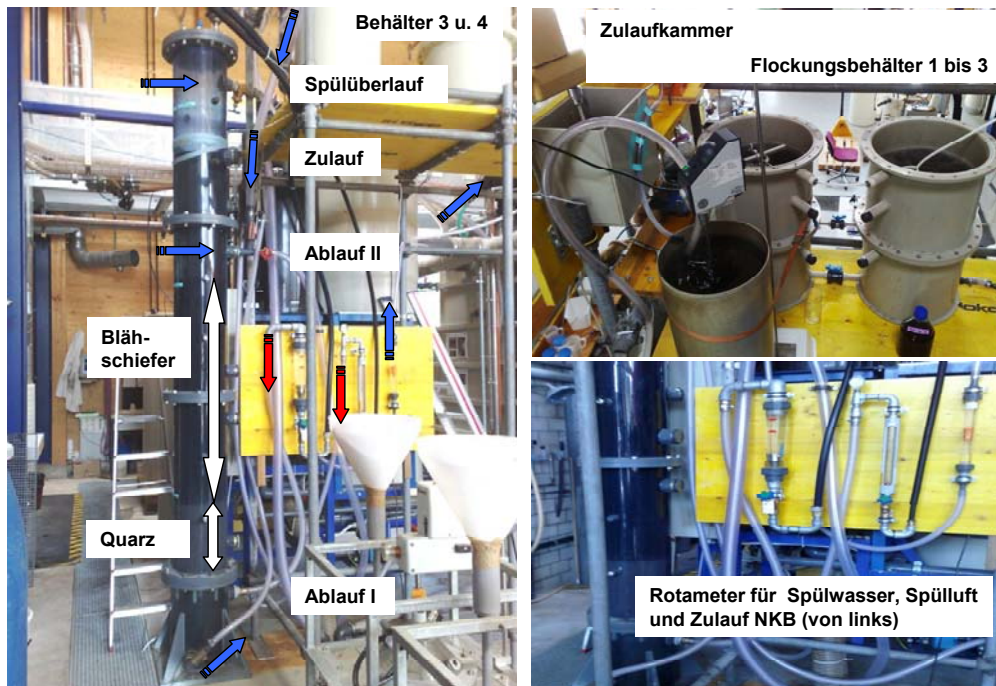


Abbildung 2 Sandfilter und vorgeschaltete Flockungsreaktoren mit Dosier- und Spüleinrichtungen

Im weiteren Fließverlauf passiert das Abwasser 4 Behälter, um Plug-Flow ähnliche Verhältnisse wie die im Flockungsreaktor von Kloten/Opfikon zu simulieren. Diese Behälter sind schwach gerührt (Behälter 1 mittels Rührer, Behälter 2-4 mittels feinblasiger Belüftung), um die Feststoffsuspension in Schwebelage zu halten und eine gute Flockenausbildung zu gewährleisten. Die **Aufenthaltszeit** der geflockten Kohle **vor Eintritt in den Sandfilter** bzw. in das Überstauvolumen betrug bei den gewählten Einstellungen **rd. 65 Minuten**.

5.1 Ergebnisse und Schlussfolgerungen Pilotierung Versuchshalle

Ausgehend von den genannten Dosierungen und gewählten Fe/PAK-Verhältnis von 0.4 ergaben sich **Feststofffrachten im Zulauf zum Filter** bzw. **Belastungen des Filters** zu:

1. Lauf: 10mgPAK/l + 1-2mgTS/l (Ablauf NKB)
= **rd. 12mgFeststoff/l**

entsprechend: **rd. 1.3kgTS/m² *d** oder **rd. 0.8kgTS/m³*d** (bezogen Raumvolumen Filter)

2. Lauf: 20mgPAK/l + 1-2mgTS/l (Ablauf NKB) + 2 x 8 mgFe/l (Bildung von Eisenhydroxid) = **rd. 38mgFeststoff/l**

entsprechend: **4.1kgTS/m²** oder **2.6kgTS/m³*d** (bezogen Raumvolumen Filter)

Im zweiten Lauf konnten im Überstauvolumen die suspendierten, gut ausgebildeten Flocken deutlich beobachtet werden und es bildete sich eine leicht trübe Suspension im Überstau aus.

In beiden Versuchen bildete sich ein Schlammbett auf der Filterpackung aus (im zweiten Lauf mit Fällmittel sehr deutlich). Für eine Bilanzierung wurden innerhalb von 24h in Abständen von wenigen Stunden Stichproben von Zu- und Ablauf gezogen und bezüglich der Feststoffe analysiert. Die **Feststoffablaufkonzentration betrug im Ablauf der Sandfiltration** in beiden Versuchsserien in der Versuchshalle während des ganzen Versuches zwischen **1-2 mgTS/l** und lag daher in der gleichen Grössenordnung wie die üblichen Ablaufkonzentration des Filters auf der Kläranlage Kloten/Opfikon.

Basierend auf den Messungen kann daher gefolgert werden, dass bei den genannten Feststofffrachten ein Rückhalt von mehr als 90% über den gesamten Versuchszeitraum (24 Stunden) gegeben sein sollte und es nicht zu einem „Durchbruch“ von Feststoff kommt.

Der Zulauf wurde nach 24h abgestellt und es erfolgte das Rückspülen des Filters im Wesentlichen **gemäss dem Spülprogramm in Kloten/Opfikon**. Der Überstau wurde zu etwa 2/3 über den Ablauf I abgesenkt. Mittels Druckluft (rd. 7m³/h) wurde das Filterbett leicht aufgewirbelt und leicht gemischt (Phase 1, Dauer etwa 1min). Daraufhin wurde zusätzlich das Spülwasserventil geöffnet, so dass Luft und Wasser durch die Filtersäule flossen (Spülphase II). Dieser Vorgang der Kombination von Spülluft und -wasser ist für die Durchwirbelung und Aufbrechen des Filtermaterials sehr effektiv und dauert in Kloten/Opfikon rd. 1.5min. In der Säule ergaben sich hierdurch im Zweiphasengemisch enorme hoch turbulente Verhältnisse, so dass die gesamte Filtersäule statisch gesichert werden musste (Höhe der Gesamtanlage 3.60m, Ø 0.3m). Die Filtermedien durchmischen sich stark und es kann visuell keine Trennschicht der Filterpackungen mehr ausgemacht werden. Der Überstau war tintenschwarz. Im Hallenversuch konnte diese Spülkombination jedoch nur bis kurz vor Erreichen des aufgestauten Wasser/Sandgemisches bis kurz vor dem Notüberlauf kombiniert werden, da sonst das Filtermaterial über den Ablauf verloren gegangen wäre. Somit wurde die Spülluft bereits nach Zuschalten des Spülwassers nach etwa 1min abgestellt (normal sollte diese Spülphase 1.5min dauern). Dies bedingte eine starke Beruhigung des Filtermediums bzw. sedimentierten das aufgewirbelte Sandgemisch im Überstau. Durch das zufließende saubere Wasser wurde das dunkel-schwarze Spül-/Schlammwassergemisch des Überstauvolumen nach und nach über den Spülüberlauf verdrängt. (vgl. Abbildung 3)



Abbildung 3 Filterüberstau während der 3. Phase des Spülvorgangs
(Klarwasser verdrängt mit PAK verschmutztes Spülwasser)

Eine Erhöhung des Spülwasserzulaufes (Phase III) resultierte in einer hydraulischen Entmischung bzw. zur Sortierung nach dem Sedimentationsverhalten der Filterschichten. Es bildete sich der typische Filteraufbau in zwei Schichten erneut aus.

Diese Abfolge der Spülphasen wird in Kloten/Opfikon bei der eintäglichen Rückspülung zweimal wiederholt. Bei den Rückspülungen der Pilotanlage konnte jedoch festgestellt werden, dass trotz mehrfacher Wiederholungen (bis zu achtmal) der Überstau weiterhin dunkelschwarz verbleibt. Hieraus könnte gefolgert werden, dass ggf. das beschriebene Spülprogramm nicht optimal zur Reinigung des Filters ist. Gegebenenfalls kommt es dann eventuell zu einer Akkumulation von PAK im Filter, welches schleichend zu einem zunehmenden Druckanstieg führt und letztendlich in ein kürzeres Rückspülintervall führt. Ggf. kommt es zudem dann auch zum „Durchbruch“ von Aktivkohle in den Ablauf.

Alternativ zu dieser Hypothese kann es jedoch auch sein, dass die Spülungen ausreichend sind, auch wenn bei mehrmaligen Rückspülungen das Schlammwasser tief schwarz verbleibt. Es stellt sich ein Steady-state der PAK-Konzentration im Filterraum ein.

Insgesamt können die durchgeführten Versuche als positiv bewertet werden und liessen auf ebenfalls positive Ergebnisse bei der grosstechnischen Anwendung in Kloten/Opfikon schliessen.

6 PAC-Dosierung in Flockungsfiltration Kloten/Opfikon

Die Kläranlage Kloten/Opfikon ist zweistrassig ausgeführt (Strasse Nord/Süd). Jede Strasse ist ab dem Zulauf zur Biologie getrennt und verfügt über getrennte Schlammkreisläufe. Je Strasse werden 4 Filter betrieben, welche je nach hydraulischer Belastung im Kläranlagenzulauf stufenweise von einem (80l/sek) bis alle vier (320l/sek) durchflossen werden. Das Beschickungsregime sieht vor, dass alle Filter wechselnd belastet werden bzw. auch rückgespült werden. Die Kläranlage kann bei Regenwetter (Q_{RW}) bis zum 4.5-fachen des mittleren Trockenwetterzuflusses (Q_{TW}) ohne Abschlag aufnehmen, so dass dann alle vier Filter arbeiten ($4 \times 80 \text{ l/sek} = \text{rd. } 28'000 \text{ m}^3/\text{d}$ je Strasse). Bei mittleren Trockenwetterverhältnissen beträgt der Zulauf im Tagesmittel rd. 75l/sek ($13'000 \text{ m}^3/\text{d}$), so dass bei Trockenwetter zeitweise nur ein Filter je Strasse betrieben wird. Bedingt durch die Tagesdynamik des Zulaufes ergeben sich Nachtminima von 50 bis Tagesmaxima von rd. 170l/sek.

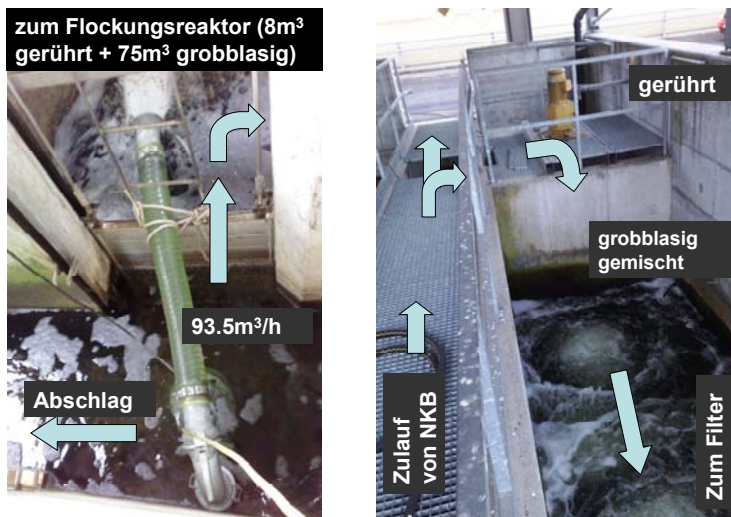


Abbildung 4 Verändertes Zulaufregime zum Flockungsreaktor bzw. zum Filter 5

Um eine konstante Dosierung zu gewährleisten, wurde der Zulauf des Filters auf einen konstanten Wert von $93.5 \text{ m}^3/\text{h}$ (26 l/sek) mittels Tauchmotorpumpe gedrosselt. Durch entsprechende Einbauten im Zulaufkanal zur Filtrationsanlage wurde eine höhere Zulaufwassermenge vor dem Filter abgeschlagen (vgl. Abbildung 4). Zudem wurde die intermittierende Beschickung der Filter aufgegeben, so dass der Filter Nr.5 innerhalb der Teststellung von 4 Wochen durchgehend betrieben wurde.

Gemäss diesem Zulaufregime ergibt sich eine Kontaktzeit von Flockungsmittel und PAC im längs durchströmten Flockungsreaktor vor der Sandfiltration von ebenfalls rd. 65min (ohne Filter-Überstauvolumen). Die Filtergeschwindigkeit im Versuchszeitraum ergibt sich konstant zu 4.25 m/h (angegebener Dimensionierungswert 4.5 m/h). Die hydraulische Verweilzeit des Abwassers im Flockungsraum und Filter (mit Überstauvolumen) beträgt etwa 1.5h. Die theoretische Verweilzeit der PAK sollte bei einer einmaligen Rückspülung pro Tag und entsprechendem Rückhalt in der gesamten Flockungsfiltration rd. 12 - 14h betragen.



Abbildung 5A-C Dosierung von Eisen (III)-Chlorid (A) und PAK-Suspension (B+C) in den Flockungsreaktor

Wie bereits aufgeführt wurde eine Eisen(III)-chlorid-Lösung als Fällmittel verwendet. Die Eisenlösung wurde in den ersten, gerührten Reaktor in den Zulaufstrahl der Tauchmotorpumpe dosiert, so dass hohe Scherkräfte einwirkten und eine gute Einmischung gewährleistet wurde (Abbildung 5A). Direkt nach dem ersten Reaktor erfolgte die Dosierung der PAK. Der Dosierpunkt wurde direkt im Bereich der ersten grobblasigen Belüftung gewählt, so dass auch hier eine optimale Einmischung erfolgte (vgl. Abbildung 5B und C).

Nachfolgende Abbildung 6A zeigt im Dosierzeitraum das Verhältnis Eisen zu PAK. Die Dosiermengen wurden jeweils über das Ablesen der Füllstände der Dosierbehälter ermittelt bzw. zudem durch mehrfaches Auslitern der eingesetzten Pumpen kontrolliert. Weiterhin wurde die Konzentration der PAK-Stammlösung (50g/m^3) durch Stichproben überwacht. Die PAK-Suspension wurde in zwei Stapelbehälter mit Rührwerken angesetzt (Abbildung 6B).

Im Zeitraum der Teststellung (4Wochen) wurde der Filter einmal täglich rückgespült. Gegen Ende der Teststellung bzw. ab Mitte der vierten Woche bis Ende der Teststellung wurde eine zweitägliche Rückspülung ausgelöst. In den letzten zwei Tagen des Dosierzeitraumes wurde auf die Dosierung von Eisen verzichtet.

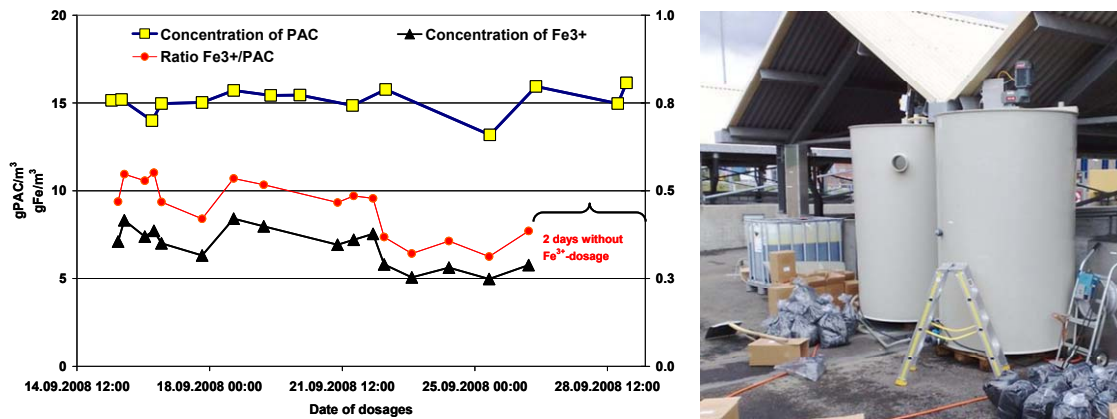


Abbildung 6A/B Tatsächliche Dosierverhältnisse und -konzentrationen im Versuchszeitraum, rechts Dosiereinrichtungen für Fällmittel und PAK-Suspension

Während der gesamten Teststellung wurde die Strasse Süd mit zeitproportionalen 24h-Sammelproben für den Zu- und Ablauf beprobt, wobei die ersten zwei Wochen vor der Dosierung als Referenzzeitraum dienen. Während des Dosierzeitraumes wurde zudem die Strasse Nord als Referenzstrasse ebenfalls im Zu- und Ablauf beprobt.

6.1 Betriebsergebnisse Fällung/Flockung und Rückhaltevermögen der Sandfiltration

Für die Spurenstoffanalytik und den Ökotox-Tests wurden die Proben des Zu- und des Ablaufes mit einem 0.45 µm Filterpapier gefiltert. Alle Proben des Ablaufes - obwohl diese optisch sehr klar erschienen - zeigten eine deutlich schwarzbraune Färbung auf dem Filterpapier. Auffällig sind die zwei Filterpapiere der letzten zwei Tage der Teststellung. Diese zeigten einen rein schwarzen Belag ohne braune Verfärbungen durch Eisenhydroxid und zeigten das zweitägige Aussetzen der Fällmitteldosierung an.

Um eine Quantifizierung des Rückhaltevermögens der Filtration vornehmen zu können, wurde der TS-Gehalt des Ablaufes der Strasse Süd und zum Vergleich der Strasse Nord an vier Tagen bestimmt. Der Feststoffabtrieb aus dem Filter der Strasse Süd betrug im Zeitraum 3 bis 9mgTS/l und ist an allen Tagen vergleichbar höher als in Strasse Nord (0.5-3mgTS/l), wobei insgesamt die Gehalte schwankend waren. Im Mittel werden 1mgTS/l gemäss Jahresbericht der Kläranlage im Ablauf des Filters gefunden. Der Abtrieb aus der Nachklärung beträgt im Mittel gemäss Jahresbericht rd. 4mgTS/l. Somit kann der Filter im Mittel bei Normalbetrieb rd. 75% der Feststofffracht zurückhalten und diese durch Rückspülungen in den Zulauf der Anlage rückführen (Abbildung 7).



Abbildung 7 Einmischung des schwarzgefärbten Rückspülwassers in den Zulauf zum belüfteten Sand-/Fettfang

Ausgehend vom dosierten Fe/PAK-Verhältnis von 0.45 ergab sich somit eine **Feststofffracht im Zulauf zum Filter** bei den genannten Dosierungen von:

16mgPAK/l + 4mgTS/l (Mittel Ablauf NKB) + 2 x 7.2 mgFe/l (Bildung von Eisenhydroxid)
= **rd. 34mgFeststoff/l**.

Dies bedeutet eine Flächenbelastung des Filters im Mittel zu rd. **3.5kgTS/m²*d** bzw. eine Raumbelastung des Filters zu **2.2kgTS/m³*d**.

Somit wird **etwa rd. 80% der Feststofffracht des Zulaufes im Filter zurückgehalten**, was etwa der gleichen Rückhalteleistung ohne zusätzliche Feststoffbelastung durch PAK-Dosierung entspricht. Dennoch wird **mit bis zu 9mgTS/l im Ablauf der Filtration der geforderte Grenzwert von 5mgTS/l deutlich überschritten** und es gelangt anteilig mit Spurenstoffen beladene PAK in den Vorfluter Glatt. **Das Rückhaltevermögen des Sandfilters ist somit nicht zufriedenstellend und steht im Kontrast zu den Versuchen mit der Pilotanlage an der Eawag.**

Während der Dosierphase wurden Proben aus dem Flockungsraum entnommen und optisch begutachtet. Hier stellte sich subjektiv fest, dass das Flockenbild ein anderes war, als in den Jar-Tests im Labor und beim Betrieb der Flockungsfiltration der Pilotierung in der Versuchshalle der Eawag. Entgegen voluminöser und grosser Flocken fanden sich eher sehr kleine und kompakte PAK-Aggregate im Flockungsraum. Hier stellt sich die Vermutung, dass aufgrund der Flockengrösse diese vergleichsweise tiefer in das Filtermedium eingedrungen sind bzw. zu einem Teil den Filter über das Zwischenraumvolumen passieren konnten. Weiterhin ist denkbar, dass nur ein Anteil der Pulveraktivkohle tatsächlich geflockt wurde und der nicht geflockte Anteil ebenfalls über das Zwischenraumvolumen der Filterpackung das Filtermedium passierte. In diesem Zusammenhang ist jedoch daraufhin zuweisen, dass eher kleine und kompakte Flocken grundsätzlich bei der Flockungsfiltration erwünscht sind, da ein gewisses Eindringen der

Feststoffe in die Filterschichten erzielt werden soll, so dass der Filter als Raumfilter seine gesamte Aufnahmekapazität nutzen kann.

Grundsätzlich stellt sich die Frage, warum im grosstechnischen Einsatz eine andere Flockenstruktur erzeugt wurde bzw. wo die Unterschiede zu den vorhergehenden Versuchen zu finden sind.

Gemäss Lehrbuch (Hosang und Bischof, 1993) ist der Wirkungsgrad der Fällung bzw. die Prozesstechnik der Flockungsfiltration wesentlich von der Einbringung des Fällmittels abhängig. Zentral ist eine intensive Durchmischung zur homogenen Verteilung (innerhalb der ersten 0.1 - 1sek) notwendig. Dies wird durch eine hochturbulente energiereiche Einmischung gewährleistet. Im Anschluss erfolgt innerhalb der nächsten 15-30sek die Mikroflokkung und in weiteren 10 bis 30min die Bildung von Makroflokkern. **Zu geringe Turbulenz oder zu lange Fließzeiten verschlechtern den Wirkungsgrad. Zu hohe Turbulenz führt zu einer irreversiblen Zerstörung der Makroflokkern.**

In der Hallenpilotierung als auch in Kloten/Opfikon wurde der notwendigen Schnelleinmischung Rechnung getragen und die Effizienz der Fällung mit Eisen(III)-Chlorid mit dem Rückgang des gelösten Phosphor deutlich in den gemessenen Sammelproben nachgewiesen (siehe Abbildung 8).

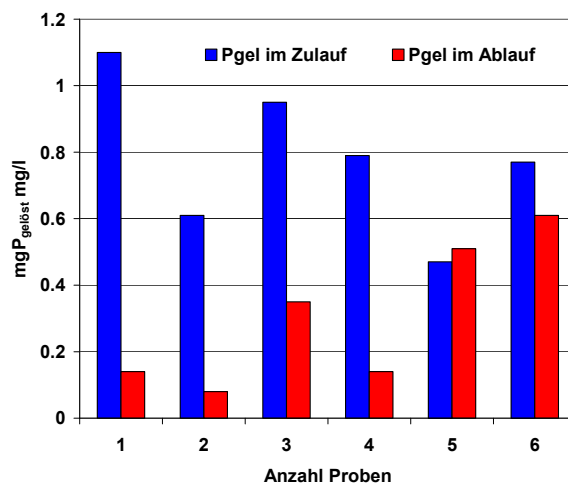


Abbildung 8 Reduktion des gelösten Phosphors durch die Flockungsfiltration (Probe 5. und 6. ohne Dosierung Fällmittel (Fe(III)-Cl))

Es ist davon auszugehen, dass ggf. die Makroflokkung im Flockungsreaktor nicht optimal stattfinden konnte oder dass die entstandenen Flocken wieder zerstört wurden durch den hohen Energieeintrag und/oder der Vergleichsweise langen Aufenthaltszeit (etwa 65min) im grobbläsigen gemischten Flockungsreaktor.

Eine Betrachtung der Überstauhöhe im Filter (vgl. Abbildung 9), die das hydraulische Verhalten des Filters bei konstanter Beschickung der gewählten 93m³/h (4.25m/h) zeigt, macht deutlich, dass es zu keinem Druckanstieg während des Dosierzeitraumes im Vergleich zum Referenzzeitraumes kam. Zentral ist in diesem Zusammenhang die

Ablaufschieberstellung, welche verschiedene Ablaufmengen des Normalbetriebes durch Öffnen und Schliessen einregelt, um eine möglichst konstante Überstauhöhe von 1m zu halten bzw. dafür sorgt, dass der Filter nicht leer läuft (vgl. Abbildung 9).

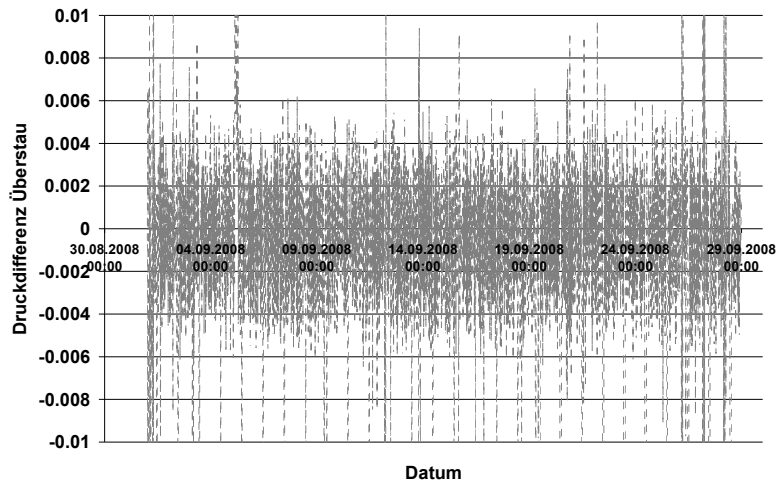


Abbildung 9 Druckdifferenz bzw. Überstauhöhe des Filters im September

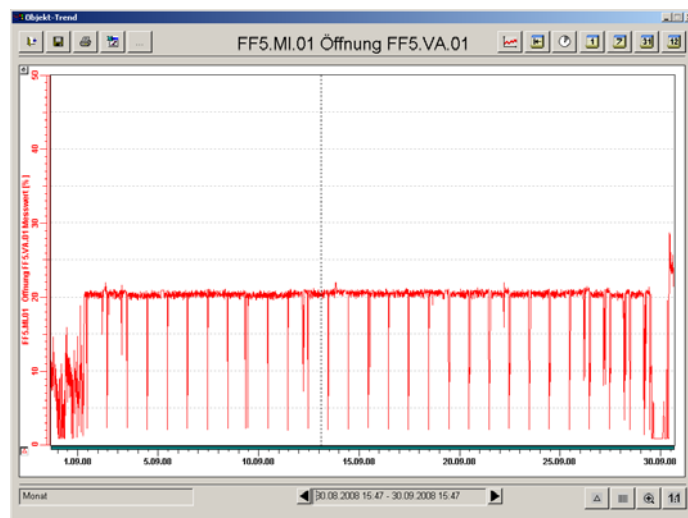


Abbildung 10 Ablaufschieberstellung des Sandfilters im September

Die Schieberstellung im Dosierzeitraum zeigt keinerlei Veränderungen gegenüber dem Referenzzeitraum an und verbleibt - ausser beim Absenken des Überstau vor der Spülung (einmal täglich) - auf rd. 20% geöffnet.

Die Ergebnisse zum Rückhaltevermögen bzw. das hydraulische Verhalten des Filters zeigen daher zwei wesentliche Aspekte:

a) die Flockung scheint unzureichend zu sein, eine Struktur der Feststoffe zu generieren, welche sich eignet, gänzlich und sicher im Filter zurückgehalten zu werden (Feinanteil der PAK wird nicht geflockt oder Bruchstücke der Flocken,

welche zerstört wurden durch zu starke Turbulenz im Flockungsraum verlassen über das Porenvolumen den Filter)

b) andererseits scheinen die zurück gehaltenen Feststoffe dennoch zu einem nicht geringen Teil im Filterraum zurückgehalten zu werden, erzeugen aber dennoch keinen hydraulischen Widerstand im Filter.

6.2 Ergebnisse Elimination Spurenstoffen

Wie bereits aufgeführt wurden im September im Referenzzeitraum und im Zeitraum der Dosierung zeitproportionale 24h-Sammelproben aus dem Zu- und Ablauf der Sandfiltration der Strasse Süd gezogen. Die zeitproportionale Probennahme konnte aufgrund der gewählten konstanten Beschickung des Sandfilters durchgeführt werden. Im Dosierzeitraum wurde zudem gleichfalls die Referenzstrasse Nord beprobt.

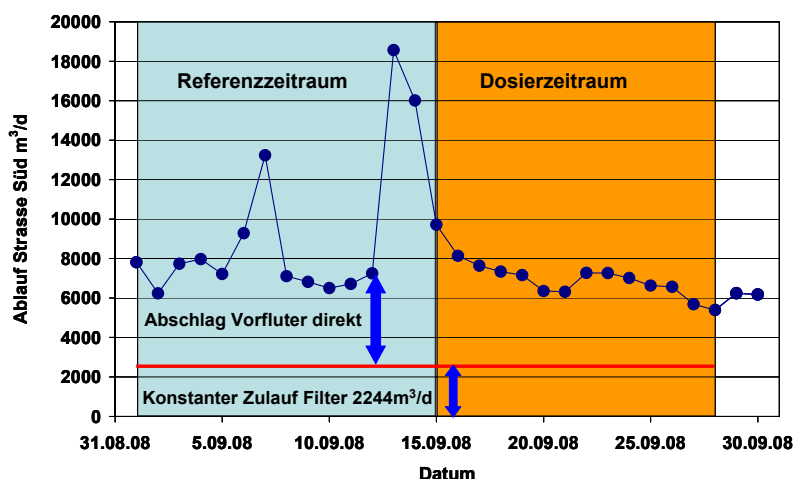


Abbildung 11 Zu- bzw.- Ablaufregime der Strasse Süd im September

Abbildung 11 zeigt, dass im Wesentlichen Trockenwetterverhältnisse vorherrschten. An zwei Wochenenden vor dem Dosierzeitraum waren jeweils schwache Regenereignisse zu verzeichnen. Die durchschnittliche Trockenwetterabflussmenge betrug rd. $7000\text{m}^3/\text{d}$.

Zwei bzw. drei 24h-Mischproben wurden jeweils zu einer Probe zusammengefasst: Montag und Dienstag, Mittwoch, Donnerstag und Freitag sowie Samstag und Sonntag wurden jeweils zu einer Sammelprobe gemischt. Nach Probenaufbereitung mittels SPE (SolidPhaseExtraction) durch die Eawag wurden die mit den Spurenstoffen der Wasserproben beladenen Kartuschen zur weiteren Analyse zum Bundesamt für Gewässerschutz (BFG) gesendet.

Folgende Stoffgruppen wurden seitens des BFG analysiert. Die Gruppen orientieren sich gemäss der analytischen Methoden, so dass auch innerhalb der Gruppen Einzelsubstanzen beinhaltet sind, welche nicht der Gruppenbezeichnung entsprechen:

- Saure (5 Pharmaka und 1 Flammschutzmittel)
- Röntgenkontrastmittel (5 Einzelsubstanzen)

- Biozide (29 Herbizide, darunter Antifoulingmittel und Desinfektionsmittel)
- Antibiotika (12 Einzelsubstanzen, darunter auch Korrosionsmittel und Antiepileptika)
- Morphine (14 Einzelsubstanzen, darunter auch 1 Antiepileptika)

Um den Rahmen dieses Zwischenberichtes nicht zu sprengen, werden exemplarisch einige Einzelstoffe und deren Verhalten in der Versuchsstellung vorgestellt. Es werden jeweils die relativen Eliminationshöhen in Prozent als auch die absolute Elimination (in ng/l) angegeben.

In den Auswertungen sind Proben, welche Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, berücksichtigt und zwar in Höhe der angegebenen Bestimmungsgrenze (LOQ). Dies kann zu einer Unterschätzung der Eliminationsleistung führen. Eine detaillierte Betrachtung bzw. ggf. Berücksichtigung dieses Umstandes kann durch eine differenzierte, erneute Auswertung anhand der beigefügten Rohdatenblätter im Anhang erfolgen.

linke Diagramme:

- blau** = Eliminationsleistung **Strasse Süd** in %
- rot** = Eliminationsleistung **Strasse Nord** in %

rechte Diagramme:

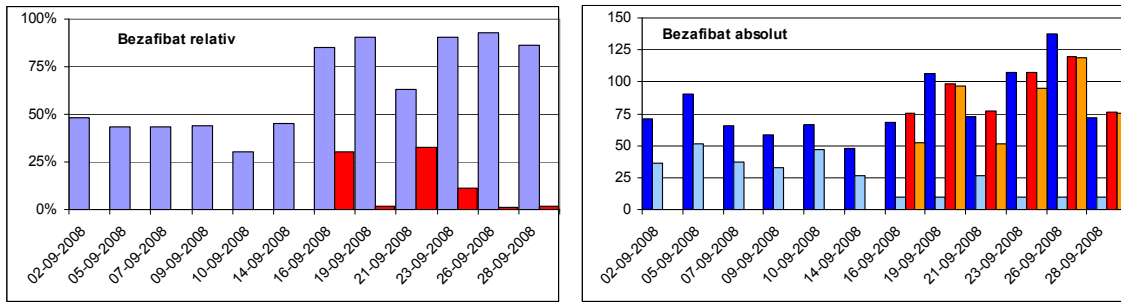
- dunkelblau** = absolute Konzentration in **Strasse Süd Zulauf Filter** in ng/l
- hellblau** = absolute Konzentration in **Strasse Süd Ablauf Filter** in ng/l
- rot** = absolute Konzentration in **Strasse Nord Zulauf Filter** in ng/l
- hellrot** = absolute Konzentration in **Strasse Nord Ablauf Filter** in ng/l.

Ab dem 15.09.2008 erfolgte die **Dosierung von PAK** in die Strasse Süd (vgl. Abbildung 11).

Gruppe der Sauren

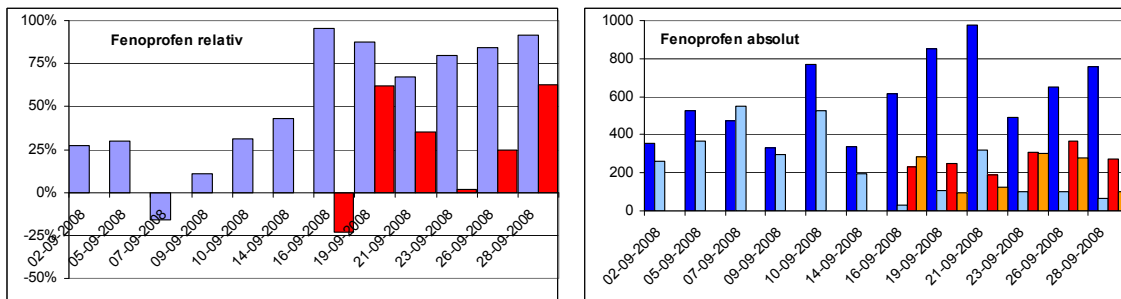
Bezafibrat (Medikament Blutfettsenkung)

Bezafibrat erfährt eine deutliche Reduktion im Ablauf durch die PAK bzw. erhöht sich die Elimination (Verdoppelung). 5 aus 6 Proben zeigen im Ablauf im Dosierzeitraum ein LOQ, so dass ggf. die Elimination noch höher ist. Im September sind die Zulaufkonzentrationen in etwa gleich hoch bzw. im Dosierzeitraum leicht erhöht.

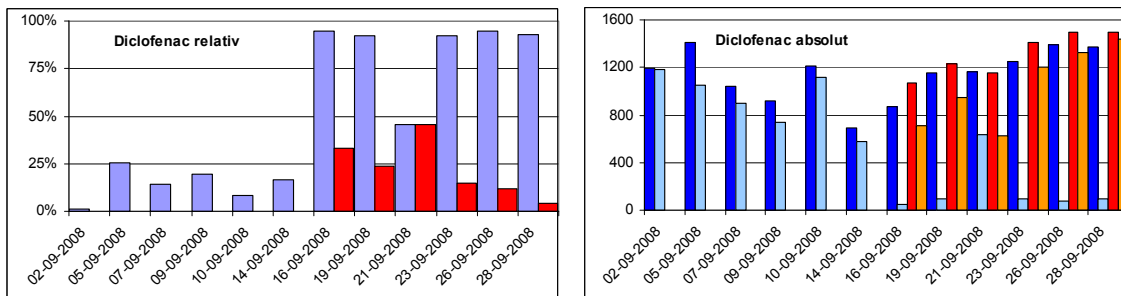


Fenoprofen (Flammschutzmittel)

Für Fenoprofen zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch hier ergibt sich eine deutliche Steigerung in der Elimination. Ein gewisser Abbau kann auch bereits im Filter erreicht werden. Nicht zu erklären sind die unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen in den beiden Strassen während des Dosierzeitraumes.



Diclofenac (Schmerzmittel)



Beim Diclofenac ist eine deutliche Abnahme der Konzentrationen im Dosierzeitraum im Ablauf der Sandfiltration zu beobachten. Die Elimination kann um mehr als 2/3 gesteigert werden.

Nachfolgend (Tabelle 1) gibt einen Gesamtüberblick der Eliminationen.

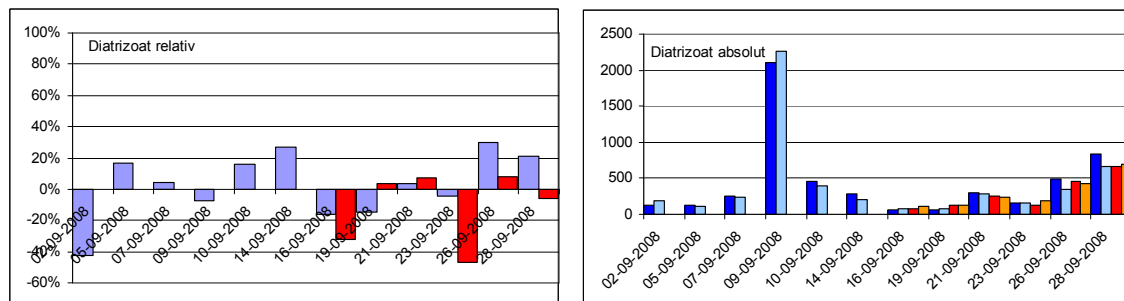
Tabelle 1 Übersicht der Elimination der Gruppe der Pharmaka

		<u>Bezafibrat</u>	<u>Ibuprofen</u>	<u>Diclofenac</u>	<u>Naproxen</u>	<u>Fenoprofen</u>
Elimination im Referenzzeitraum	relativ					
	min	30%	16%	1%	-23%	-16%
	max	48%	66%	25%	62%	43%
	Mittel	42%	42%	14%	11%	21%
Standabw.	6%	18%	8%	42%	21%	
Elimination im Dosierzeitraum	relativ					
	min	93%	44%	45%	44%	67%
	max	63%	78%	95%	91%	96%
	Mittel	85%	62%	85%	80%	84%
Standabw.	11%	13%	20%	18%	10%	
Elimination in Referenzstrasse im Dosierzeitraum	relativ					
	min	1%	-40%	4%	-11%	-23%
	max	33%	50%	46%	63%	63%
	Mittel	13%	18%	22%	20%	27%
Standabw.	15%	37%	15%	25%	34%	

Insgesamt kann eine deutliche Erhöhung der Elimination für die gesamte Stoffgruppe der „Sauren“ erreicht werden.

Gruppe der Röntgenkontrastmittel (RKM)

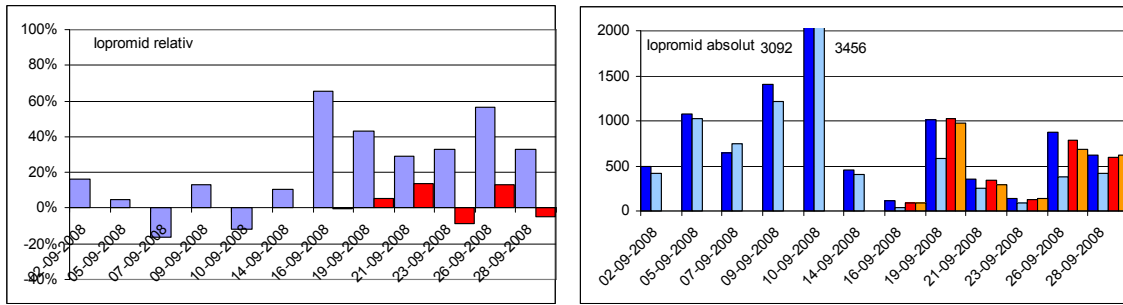
Diatrizoat (RKM)



Dieser Stoff scheint keinem biologischen Abbau im Sandfilter zu unterliegen. Auffällig ist die gemessene hohen Konzentrationen vom 9.09.08 im Zu- und Ablauf. Aufgrund der Einwohnerzahl (rd. 60'000) des Einzugsgebietes weist dieser Peak auf eine Medikation bzw. auf einen Patienten hin, der diese Substanz ausscheidet. Die eingesetzte PAK kann keine Elimination dieses Röntgenkontrastmittels erreichen.

Iopromid (RKM)

Für Iopromid ergibt sich im Referenzzeitraum und in der Referenzstrasse ein ähnliches Bild, wobei dennoch eine merkliche, wenn auch geringe Reduktion durch PAK erreicht werden kann. Auch scheint hier eine einzelne zusätzliche Medikation am 10.09.08 erfolgt zu sein.



Insgesamt können Röntgenkontrastmittel scheinbar eher schlecht auf der Aktivkohle sorbieren und somit eliminiert werden (vgl. Tabelle 2).

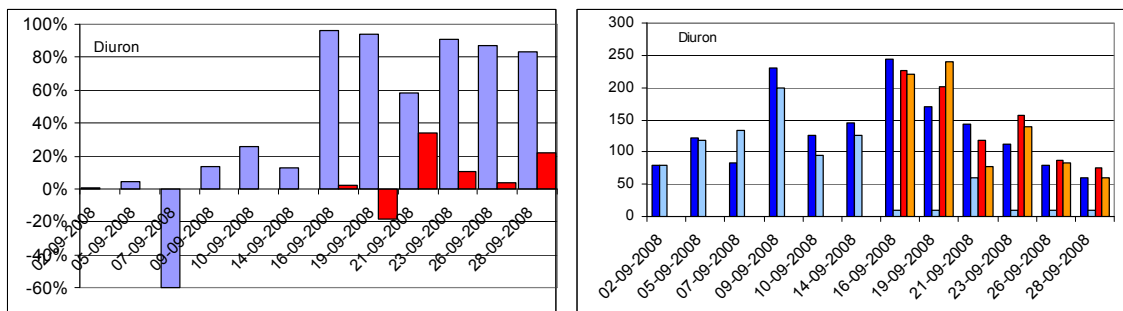
Tabelle 2 Übersicht der Elimination der Gruppe der Röntgenkontrastmittel (RKM)

		<u>Iopamidol</u>	<u>Iomeprol</u>	<u>Iopromid</u>	<u>Iohexol</u>	<u>Diatrizoat</u>
Elimination im Referenzzeitraum	relativ					
	min	-1%	-9%	-16%	11%	-42%
	max	35%	50%	17%	68%	27%
	Mittel	7%	15%	3%	30%	2%
Standabw.	22%	28%	14%	20%	25%	
Elimination im Dosierzeitraum	min	3%	24%	29%	39%	-16%
	max	50%	50%	66%	66%	30%
	Mittel	30%	39%	43%	47%	3%
	Standabw.	18%	11%	15%	6%	19%
Elimination in Referenzstrasse im Dosierzeitraum	min	-13%	-11%	-5%	16%	-47%
	max	10%	50%	14%	50%	8%
	Mittel	5%	5%	3%	36%	-11%
	Standabw.	9%	9%	9%	15%	23%

Biozide

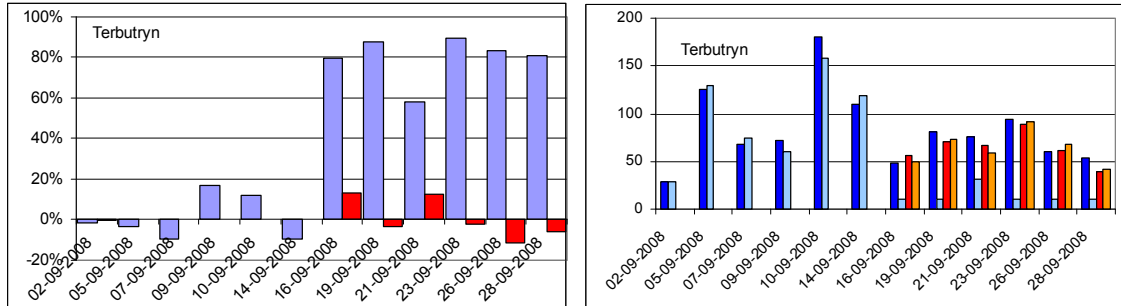
Diuron (Antifoulingmittel)

Der Einsatz der PAK konnte eine deutliche Reduktion dieses Biozides erbringen. Die Probe vom 9.09.08 scheint vertauscht (aufgrund der hohen negativen Eliminationsleitung). Insgesamt steigt die Elimination um rd. 80%. Die Konzentrationen im Zulauf sind in dem Zeitraum der gesamten Teststellung schwankend.



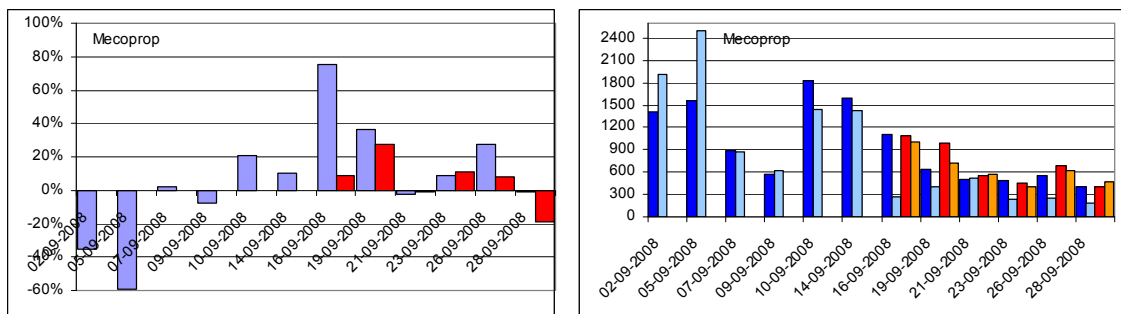
Terbutryn (Herbizid)

Ein gleiches Bild zeigt sich für Terbutryn.



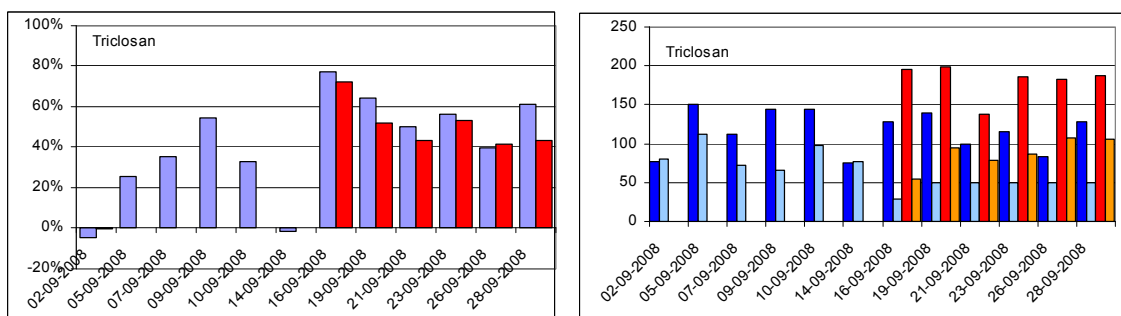
Mecoprop (Herbizid)

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich für Mecoprop. Es findet kein biologischer Abbau aber eine leichte Elimination durch die eingesetzte PAK statt.



Triclosan (Desinfektionsmittel)

Für Triclosan sind die Konzentrationen im Zulauf auf etwa gleichem Niveau. Triclosan erfährt keine verbesserte Elimination durch den Einsatz der Kohle. Ein biologischer Abbau kann in der Referenzstrasse Nord und Süd deutlich beobachtet werden.



Insgesamt ergibt sich ein uneinheitliches Bild für die Stoffgruppe der Biozide. Auffällig ist zudem, dass trotz der Regenereignisse (vgl. Abbildung 11) am ersten und zweiten Wochenende des Versuchszeitraumes die Konzentrationen bei einigen Stoffen im Zulauf der Ara nicht erniedrigt werden (Verdünnung). Eine Erklärung ist, dass einige Biozide als Wurzelschutz auf Flachdächern oder auch als Antifoulingmittel in den Aussenhüllen von

Gebäuden eingesetzt werden und so bei Regen bzw. Mischkanalisationen abgeschwemmt werden und somit die Konzentrationen im Zulauf bei Regen unverdünnt bleiben. Frachtbezogen ergibt sich jedoch eine deutliche Erhöhung im Zulauf zur Ara.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Spurenstoffanalytik für die Methodengruppe der Biozide.

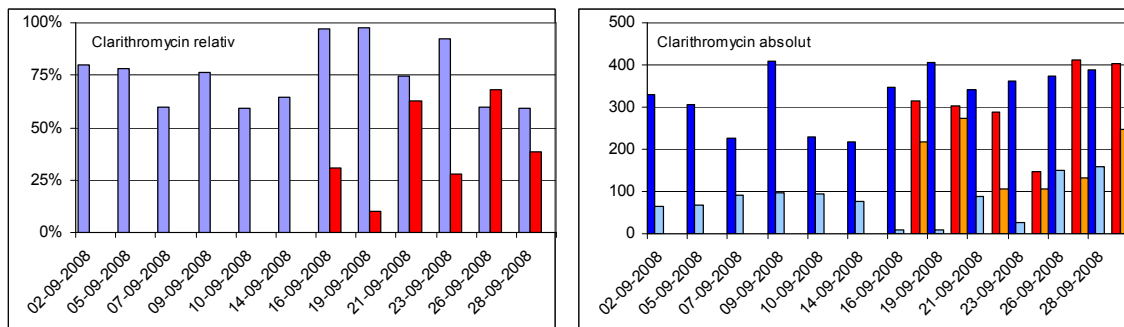
Tabelle 3 Übersicht der Elimination der Gruppe der Biozide

		<u>Terbutryn</u>	<u>DMSA</u>	<u>Diuron</u>	<u>Triclosan</u>	<u>Mecoprop</u>	<u>Triclocarban</u>	<u>Carbendazim</u>	<u>BTSA</u>
Elimination im Referenzzeitraum	relativ								
	min	-10%	-15%	-60%	-4%	-60%	-78%	-12%	19%
	max	17%	36%	26%	54%	21%	59%	27%	66%
	Mittel	1%	11%	0%	24%	-12%	32%	16%	46%
	Standabw.	11%	18%	31%	23%	30%	56%	0%	17%
Elimination im Dosierzeitraum	relativ								
	min	58%	50%	83%	40%	-2%	5%	52%	52%
	max	89%	88%	96%	78%	75%	69%	93%	76%
	Mittel	80%	67%	85%	58%	24%	49%	85%	70%
	Standabw.	11%	15%	14%	13%	29%	28%	16%	9%
Elimination in Referenz-strasse im Dosierzeitraum	relativ								
	min	-12%	-18%	-18%	41%	-19%	-19%	-11%	-118%
	max	13%	50%	34%	72%	27%	77%	47%	72%
	Mittel	1%	20%	9%	51%	6%	46%	12%	6%
	Standabw.	10%	25%	18%	12%	15%	34%	20%	67%

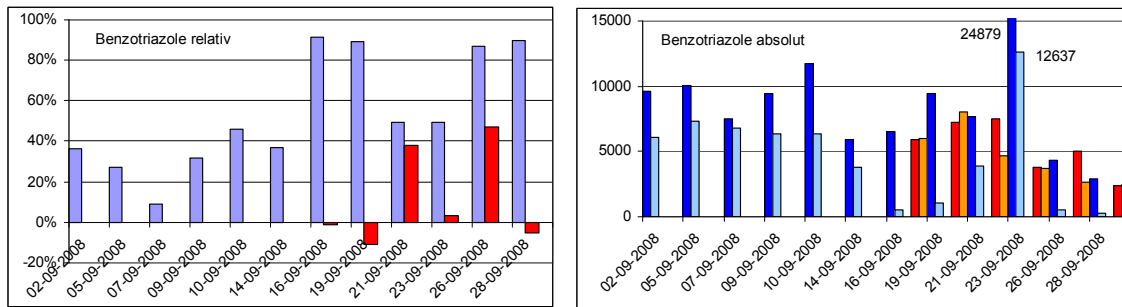
Gruppe der Antibiotika:

Clarithromycin (Antibiotika)

Clarithromycin wird sowohl im Referenzraum als auch im Dosierzeitraum im Sandfilter gut eliminiert. Der Einsatz der PAK kann nur unwesentlich die Elimination erhöhen. Die absoluten Konzentrationen im Zu- und Ablauf sind in beiden Zeiträumen ähnlich gross.

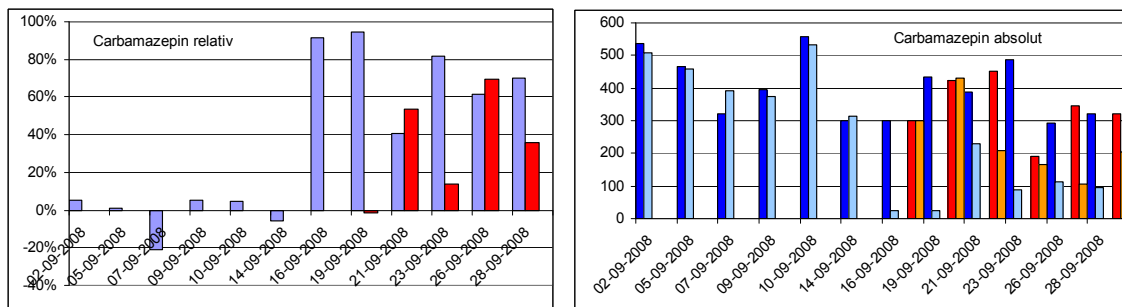


Benzotriazole (Korrosionsschutzmittel)



Dieser Stoff scheint ebenfalls in der Biologie des Sandfilters teilweise eliminiert zu werden. Der Einsatz der PAK erhöht die Elimination deutlich in 4 von 6 Proben. Auffällig sind die sehr hohen absoluten Messwerte vom 23.09.08, welche im Rohdatenfile anscheinend zudem vertauscht wurden?

Carbamazepin (Antepileptikum)



Eine Reduktion von Carbamazepin kann durch die PAK-Dosierung im Vergleich zum Referenzzeitraum erreicht werden (von etwa 0 auf rd. 70%), dennoch ist unklar, warum auch eine gewisse Elimination in der Referenzstrasse erreicht werden kann?

Erythromycin (Antibiotikum)

Insgesamt zeigen sich für Erythromycin sehr geringe Mengen im Abwasser. Ausnahme hier bilden jedoch die letzten zwei Sammelproben am Ende der Teststellung, wo sich eine deutliche Zunahme dieses Stoffes findet. Es scheint zudem auch hier für die Probe vom 19.09.08 eine Vertauschung der Zu- bzw. Ablaufprobe gegeben zu haben.

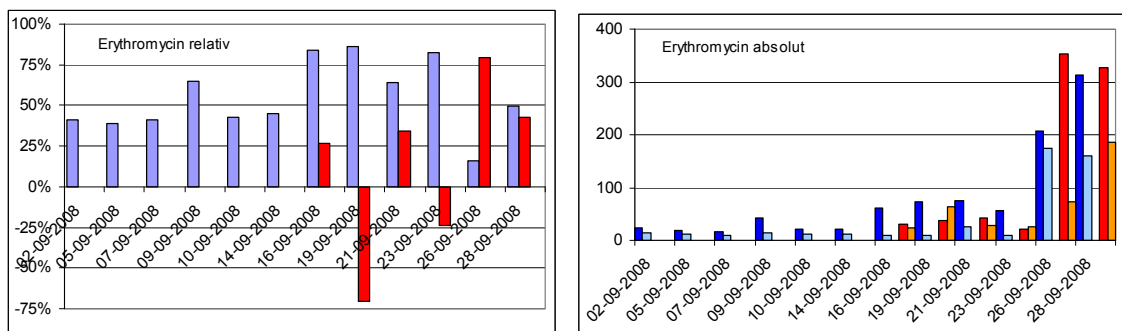


Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Spurenstoffanalytik für die Stoffgruppe der Antibiotika

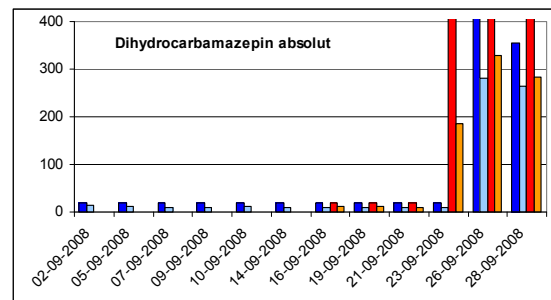
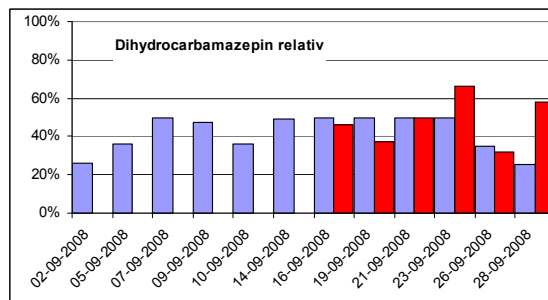
Tabelle 4 Übersicht der Elimination der Gruppe der Antibiotika

		Clarithromycin	Erythromycin	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Benzotriazole	Carbamazepin
Elimination im Referenzzeitraum	relativ						
	min	59%	39%	-37%	38%	9%	-21%
	max	80%	65%	-16%	72%	46%	5%
	Mittel	70%	46%	-25%	57%	31%	-2%
Elimination im Dosierzeitraum	relativ						
	min	59%	16%	10%	32%	49%	41%
	max	98%	86%	63%	72%	91%	92%
	Mittel	80%	64%	34%	59%	76%	73%
Elimination in Referenz-strasse im Dosierzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%
Elimination im Referenzzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%
Elimination im Dosierzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%
Elimination in Referenz-strasse im Dosierzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%
Elimination im Dosierzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%
Elimination in Referenz-strasse im Dosierzeitraum	relativ						
	min	10%	-24%	-21%	50%	-5%	-2%
	max	68%	79%	62%	72%	47%	70%
	Mittel	40%	15%	14%	60%	12%	28%

Gruppe der Morphine

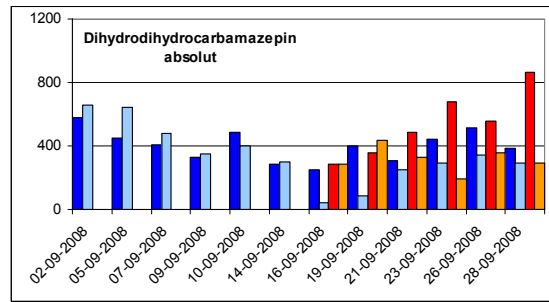
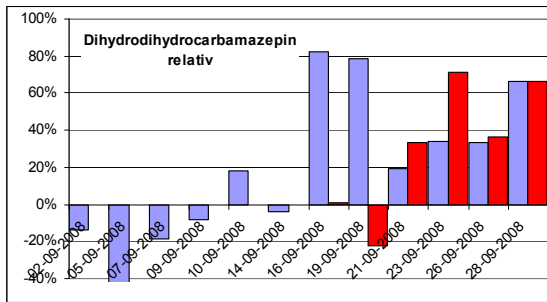
Dihydrocarbamazepin

Für Dihydrocarbamazepin zeigt sich insgesamt ein Abbau von rd. 40% in allen Proben aus dem Versuchszeitraum. Der Einsatz von PAK kann keine Verbesserung der Elimination durch Sorption der Substanz generieren. Die erhöhten Werte an den letzten drei Versuchstagen wurden durch das versehentliche spiken der Proben mit Kalibrierlösung verursacht, da fälschlicherweise angenommen wurde, dass die Substanzen der Kalibrierlösung die gleichen der des internen Standard seien, der zur internen Kontrolle zudosiert wird. Die interne Standardlösung war für die letzten Proben aufgebraucht.



Dihydrodihydrocarbamazepin

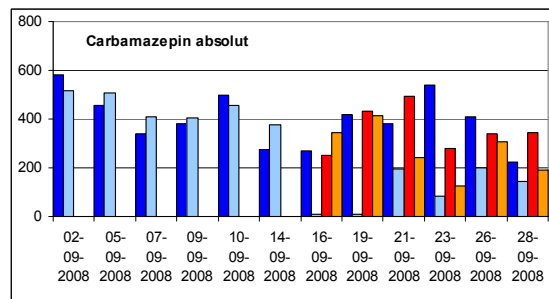
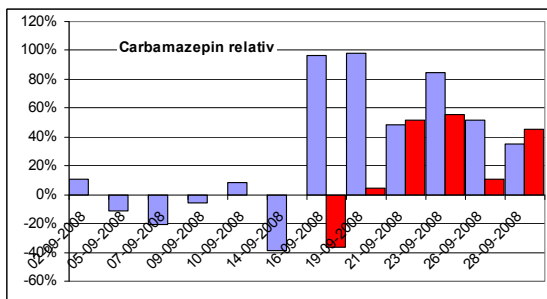
Dihydrodihydrocarbamazepin weist keinen Abbau im Referenzzeitraum auf. Hingegen findet sich eine Elimination im Dosierzeitraum aber auch in der Referenzstrasse Nord. Die Konzentrationen sind im Zulauf während des gesamten Versuchszeitraumes ausgeglichen. Der Datensatz weist gewissen Unplausibilitäten auf, die sich auch bei anderen Einzelstoffen in der Gruppe der Morphinen zeigt.



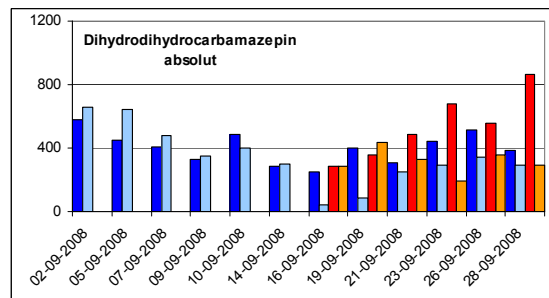
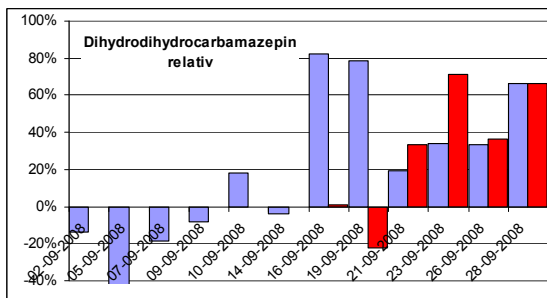
Carbamazepin (Antiepileptikum)

Für Carbamazepin sind die absoluten Konzentrationen für die Zulaufproben in ihrer Höhe im gesamten Versuchszeitraum mehr oder weniger ausgeglichen. Im Zeitraum der PAK-Dosierung ist die relative Elimination im Vergleich zum Referenzzeitraum deutlich erhöht (von etwa 0 auf etwa durchschnittlich 70%). In der Referenzstrasse ist die Elimination jedoch auch leicht gestiegen. Im Referenzzeitraum ist die Elimination im Sandfilter gering bzw. nicht nachweisbar.

Da Carbamazepin auch in der Methodengruppe der Antibiotika bereits gemessen wurde (vgl. vorhergehenden Abschnitt), kann hier ein guter Vergleich der Ergebnisse vorgenommen werden. Auch in der anderen Gruppe ergibt sich eine Eliminationssteigerung von 0 auf rd. 70% und zeigt die hohe Vertrauenswürdigkeit und Reproduzierbarkeit der Analytik auf.



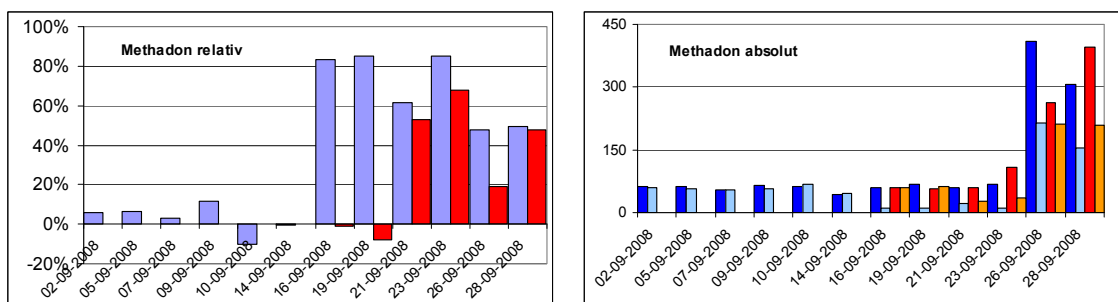
Tramadol



Ein ähnliches Bild zeigt sich für Tramadol. Auch hier zeigt sich in der Referenzstrasse im Dosierzeitraum eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Referenzzeitraumes. Im Referenzzeitraum ist die Elimination im Sandfilter gering oder nicht vorhanden.

Methadon

Methadon wird im Referenzzeitraum nicht eliminiert bzw. befindet sich die prozentuale Abnahme im Bereich des Analysenfehlers ($\pm 20\%$). Im Dosierzeitraum findet sich eine deutliche Zunahme der Elimination, welche sich jedoch auch wie bei anderen Einzelstoffen der Stoffgruppe der Morphine in der Referenzstrasse Nord teilweise findet. Auch hier nehmen die absoluten Konzentrationen in den letzten Proben in Höhe der zugespikten Kaliblösung zu.



Insgesamt zeigt sich ein sehr uneinheitliches Bild beim Verhalten der Einzelstoffe der Gruppe der Morphine. Zum Teil sind die Ergebnisse unplausibel.

Tabelle 5 Übersicht der Elimination der Gruppe der Morphine

		Dihydrodihydroc arbamazepin	Primidon	Temazepam	Methadon	Carba- mazepin	Dihydrocarba- mazepin	Tramadol	Oxazepam	Benzo- vegconine	
Elimination im Referenzzeitraum	min	relativ	-44%	-11%	-12%	-10%	-39%	36%	-4%	-15%	
	max		18%	33%	21%	11%	9%	50%	20%	36%	
	Mittel		-12%	10%	2%	3%	-10%	41%	8%	10%	
	Standabw.		20%	19%	12%	7%	19%	10%	8%	10%	17%
Elimination im Dosierzeitraum	min		19%	-60%	39%	48%	35%	26%	53%	27%	2%
	max		82%	83%	67%	85%	98%	50%	93%	90%	78%
	Mittel		45%	34%	57%	69%	69%	43%	66%	56%	55%
	Standabw.		28%	49%	10%	18%	27%	11%	20%	26%	28%
Elimination in Referenz-strasse im Dosierzeitraum	min		-22%	-41%	-22%	-24%	-37%	32%	11%	11%	-37%
	max		66%	70%	45%	68%	55%	66%	70%	74%	48%
	Mittel		31%	11%	21%	23%	18%	48%	35%	41%	17%
	Standabw.		36%	46%	37%	38%	38%	13%	25%	24%	30%

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Spurenstoffanalytik

Das Gesamtbild zur Elimination von Spurenstoffe mittels Aktivkohle ist **uneinheitlich**. Ein Teil der Spurenstoffe kann bereits auf biologische Weise im Sandfilter anteilig eliminiert werden. Diese Elimination kann durch den Einsatz der PAK gesteigert werden. Für einen anderen Teil der Einzelsubstanzen, die im Sandfilter nicht biologisch eliminiert werden, kann erst der Einsatz der PAK eine Elimination erreichen. **Unter Berücksichtigung des analytischen Fehlers können einige Substanzen nur sehr wenig bis nicht eliminiert werden. Insgesamt betrachtet ist die Elimination nicht ausreichend, da bei einer technischen Umsetzung eine Elimination von $\geq 90\%$ gefordert sein wird.**

6.4 Ergebnisse Ökotox-Messungen mittels Testbatterie

Im Gegensatz zur Betrachtung von Einzelstoffen in der Spurenstoffanalytik werden im Bereich der Untersuchungen der ökotoxikologischen Auswirkungen mittels wirkmechanismen-basierter Ökotox-Testbatterie die **Effekte von Stoffcocktails** angeschaut. So werden auch die Wechselwirkungen der Einzelstoffe und deren Gesamtwirkung berücksichtigt.

Die Testbatterie wurde an der Eawag neu entwickelt. Grundlage sind sechs verschiedene unabhängige Einzeltests wie die **Hemmung von Leuchtbakterien**, Hemmung des Wachstums und Effizienz der Photosynthese (**Algentests**), **Enzymtest** zur Insektizidwirkung, **Hefetest** zur Östrogenwirkung und zur **Gentoxizität** (ebenfalls Hefen). Die Untersuchungen wurden in der Abteilung Umwelttoxikologie durchgeführt (Gruppe Beate Escher).

Die resultierenden negativen Effekte auf Organismen werden entweder entsprechenden Äquivalenten der Wirkweise von Einzelstoffen zugeordnet (spezifische Toxizität) oder als nicht spezifische Toxizität in Form ihrer Intensität der Hemmung ermittelt und gewissermassen in Form eines Summenparameter addiert bzw. angegeben.

Es wurden zeitproportionale Wochensammelproben des Zu- und des Ablaufes der Sandfiltration der Strasse Süd zur Verfügung gestellt - somit Proben aus dem Referenzzeitraum (Woche 1-2) ohne bzw. mit PAK-Dosierung (Woche 3-4).

Abbildung 12A-F zeigt die Effektivität der Elimination der Sandfiltration. Ohne PAK-Behandlung des Filterzulaufes erreicht der Filter keine bis eine knapp 20%-tige Reduktion der toxikologischen Wirkung der Spurenstoffe. Hier scheint der biologische Abbau im Filter selbst eine gewisse Reduktion der Effekten zu erreichen. Im Test zur östrogenen Wirkung (Bild D, Estradiol-Äquivalente) kann gar eine deutliche Verminderung der negativen Wirkung durch die biologische Aktivität des Sandfilter auch ohne PAK-Dosierung festgestellt werden. Das Ergebnis bestätigt die bereits in anderen Studien festgestellte, gute biologische Abbaubarkeit von Estradiol und anderen artverwandten Östrogene in einem Sandfilter.

Mit der Dosierung von PAK kann in der dritten und vierten Woche die Effektivität der Elimination durch den Sandfilter in allen Tests deutlich erhöht werden. Die beobachtete Steigerung beträgt rd. 60-80%. Für die Herbizidwirkung kann sogar die unzureichende Wirkung des Filters (ohne PAK) auf bis zu über 90% erreicht werden.

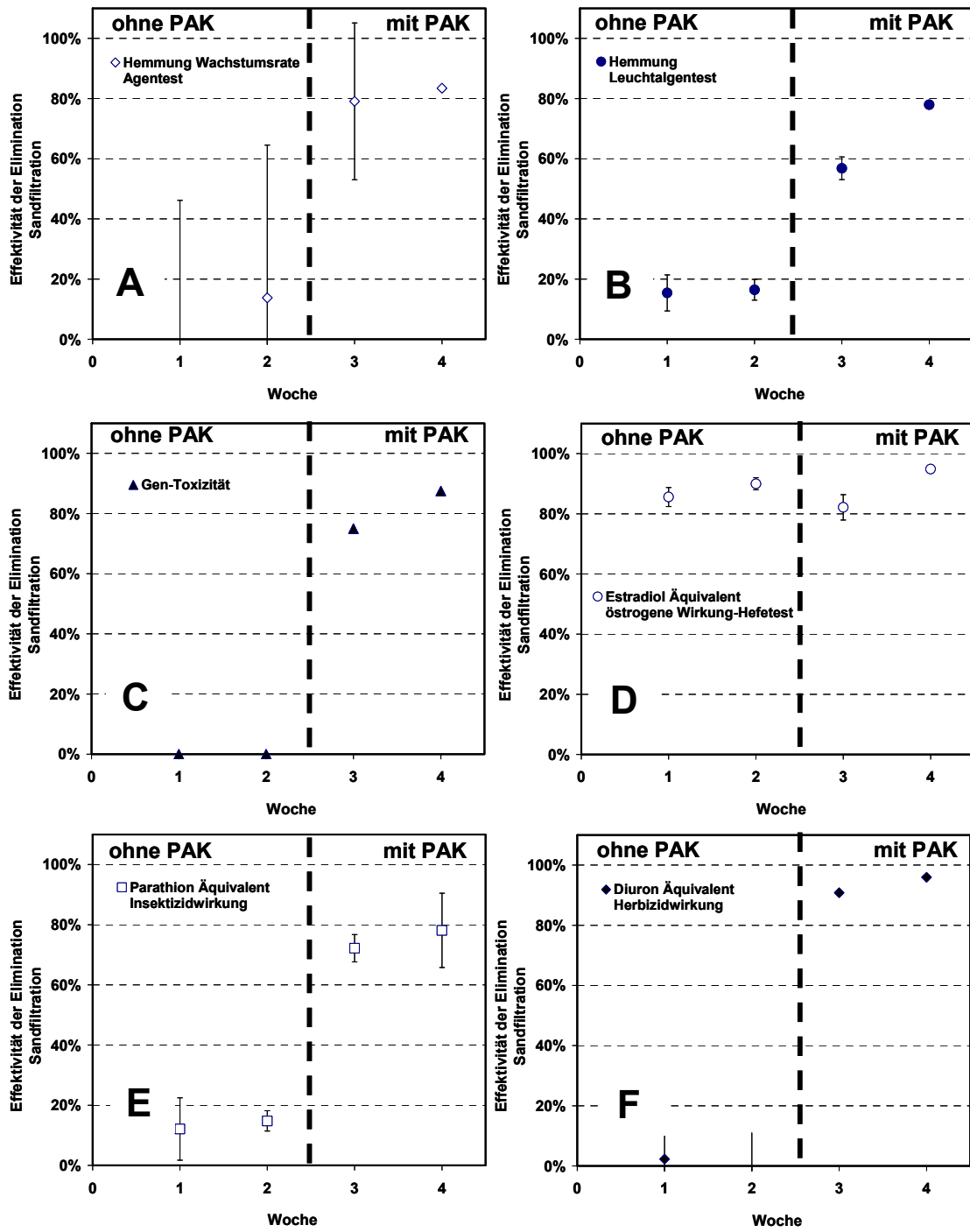


Abbildung 12 A-F Effektivität der Reduktion der ökotoxikologischen Wirkung durch den Sandfilter mit und ohne PAK-Dosierung