

Abbau von organischen Verbindungen im Untergrund

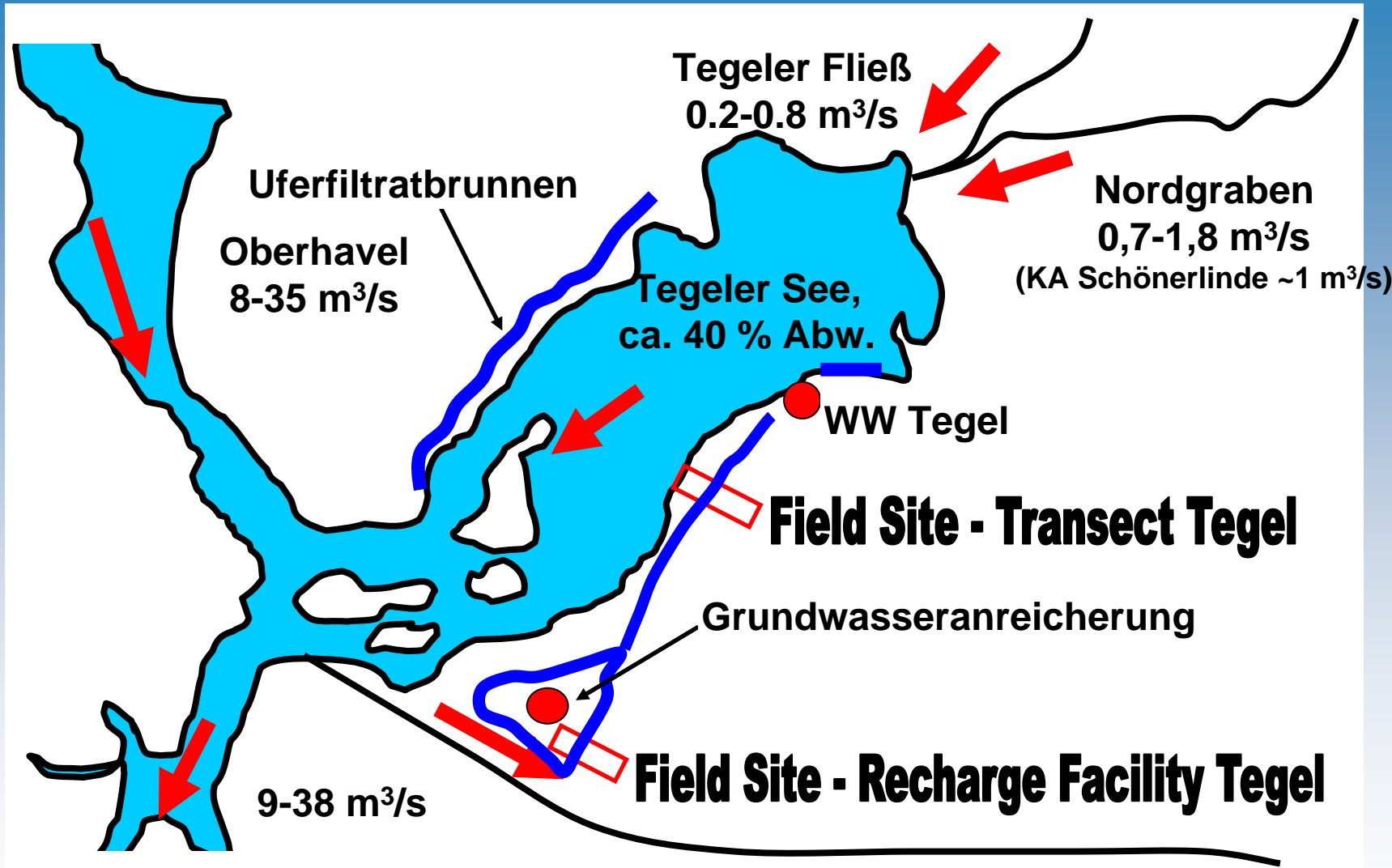
**Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel,
Steffen Grünheid und Benno
Baumgarten**

***Technische Universität Berlin
Fachgebiet Wasserreinigung***

Inhalt

- **Berliner Situation einer indirekten Abwasserwiederverwendung**
- **Felduntersuchungen Berlin im Vergleich mit Ergebnissen von C. Schmidt, TZW**
- **Säulenversuche, 30 d**
- **Temperatureffekte**
- **Abbau von Sulfamethoxazol**
- **Schlussfolgerungen**

Situation in Berlin am Tegeler See



Feldstandorte am Tegeler See

Uferfiltration



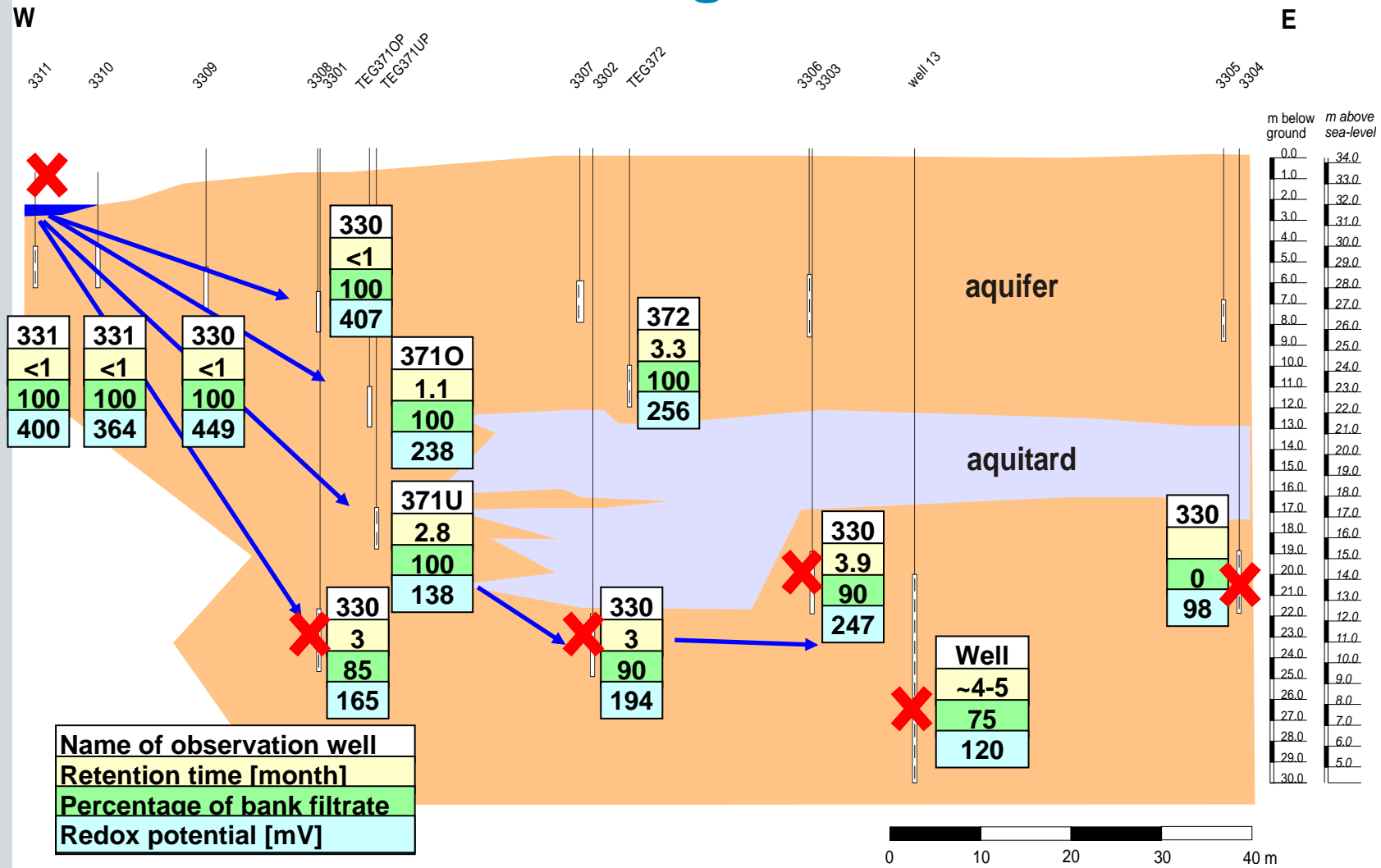
- **Natürliches System**
- **Anoxisch/Anaerobe Bodenpassage**
- **Entfernung Ufer – Br. 80-100 m**
- **Aufenthaltszeit ~4.5 – 5 Monate**

Grundwasseranreicherung

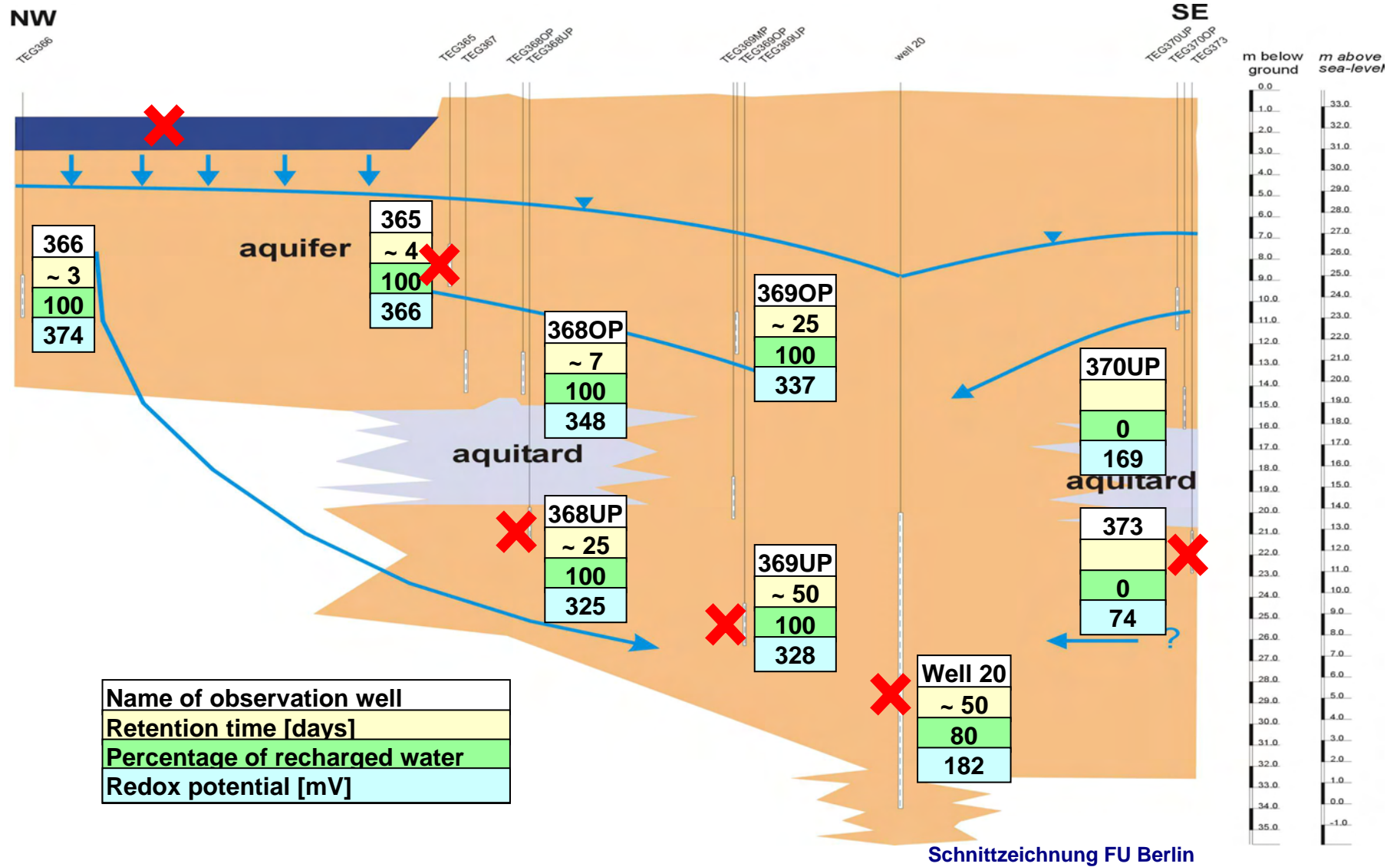


- **Künstliches System (15 Mio. m³/a)**
- **Meist oxische Bodenpassage**
- **Entfernung Ufer – Br. ~100 m**
- **Aufenthaltszeit ~50 Tage**

Feldstandort - Uferfiltrationstransekte Berlin Tegel



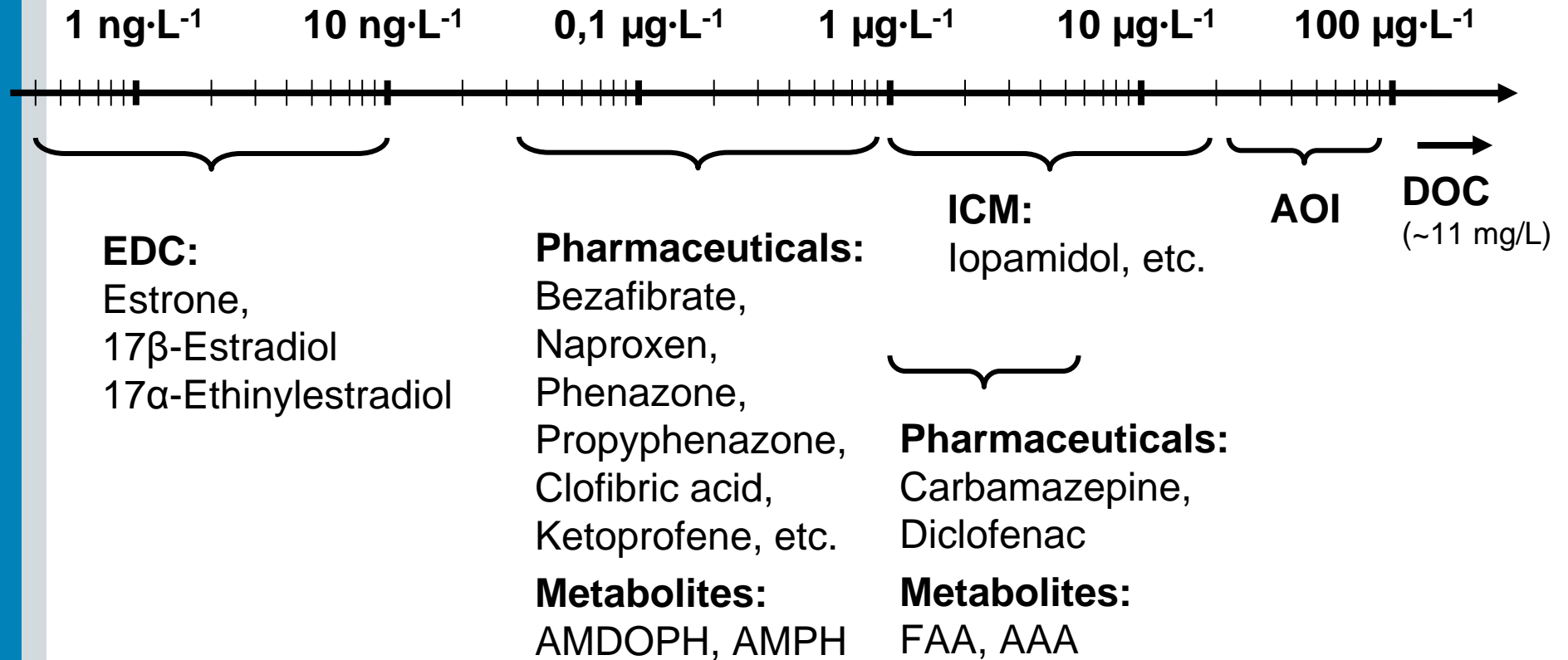
Feldstandort - GWA Berlin-Tegel



Auftreten von organischen Stoffen in Klarwasser

Mittelwerte, Klärwerk Ruhleben

(12 Proben Nov. 2004 - Jun. 2005)



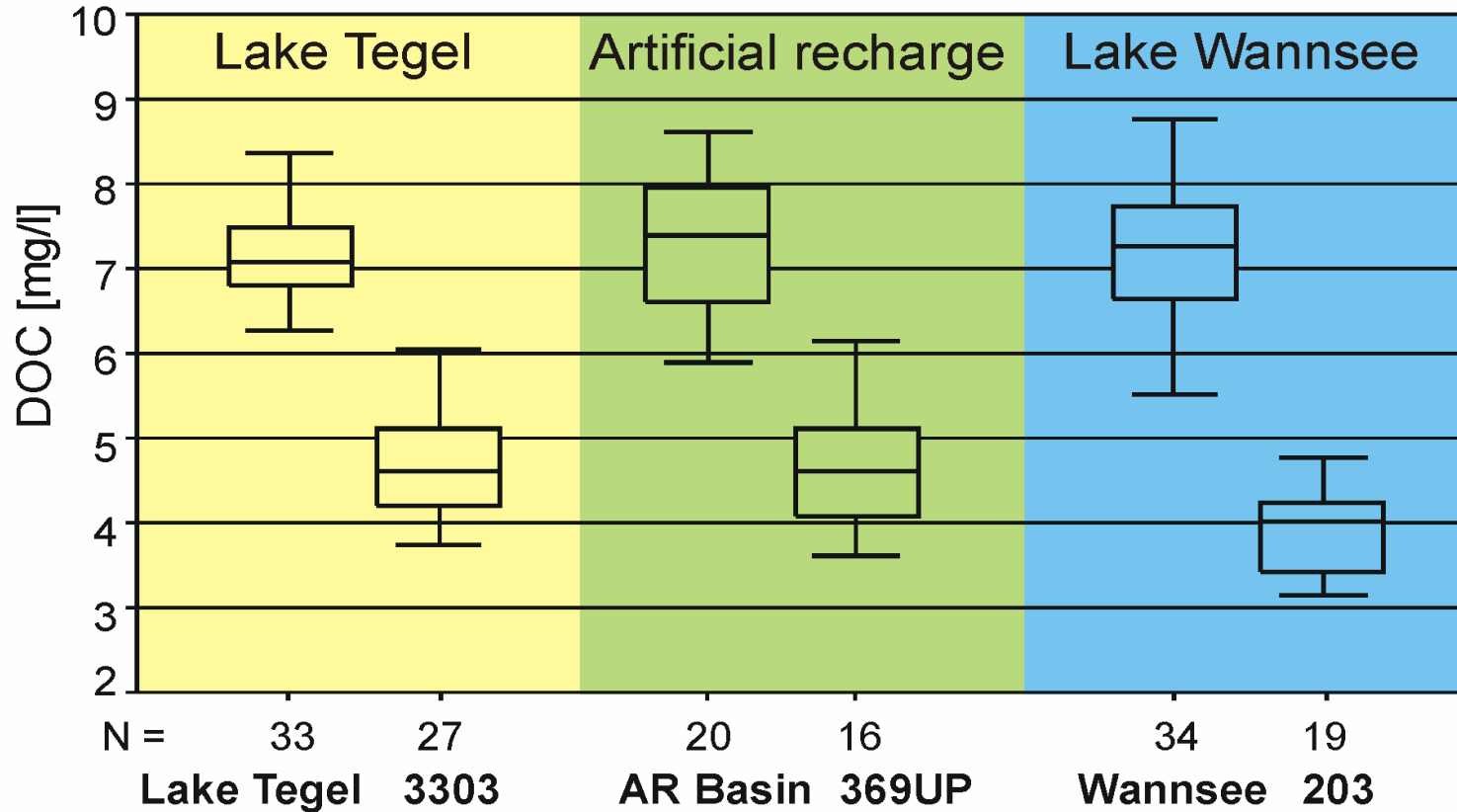
Untersuchungsumfang und Ziele

- **Untersuchungen im Rahmen des NASRI-Projektes zum Verhalten von organischen Stoffen bei der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung**
- **Isolation der Einflussfaktoren, welche die Endkonzentration der Einzelstoffe im Produktionsbrunnen an den verschiedenen Standorten bestimmen**
- **Kinetikuntersuchungen zur Einzelstoffentfernung**
- **Untersuchte Stoffgruppen: DOC; AOI; AOBr; Einzelstoffe: Diverse Gruppen von Pharmaka und Kontrastmittel**



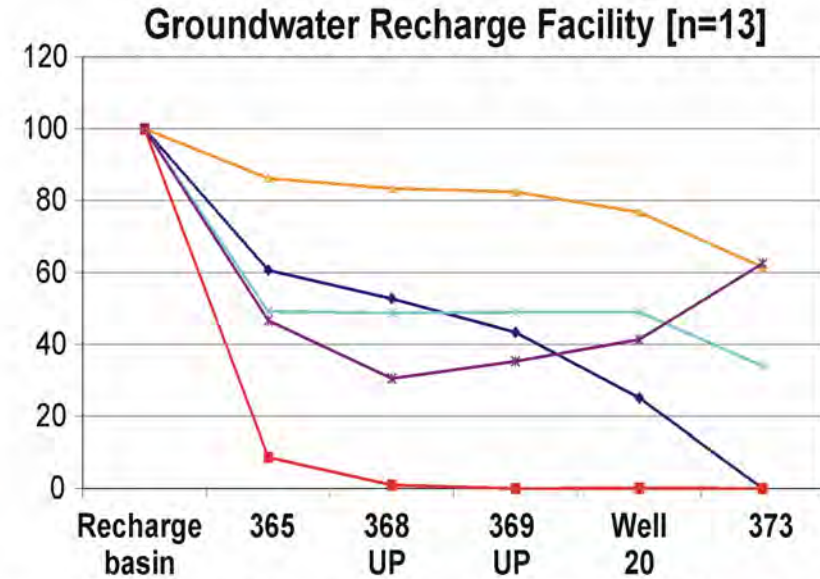
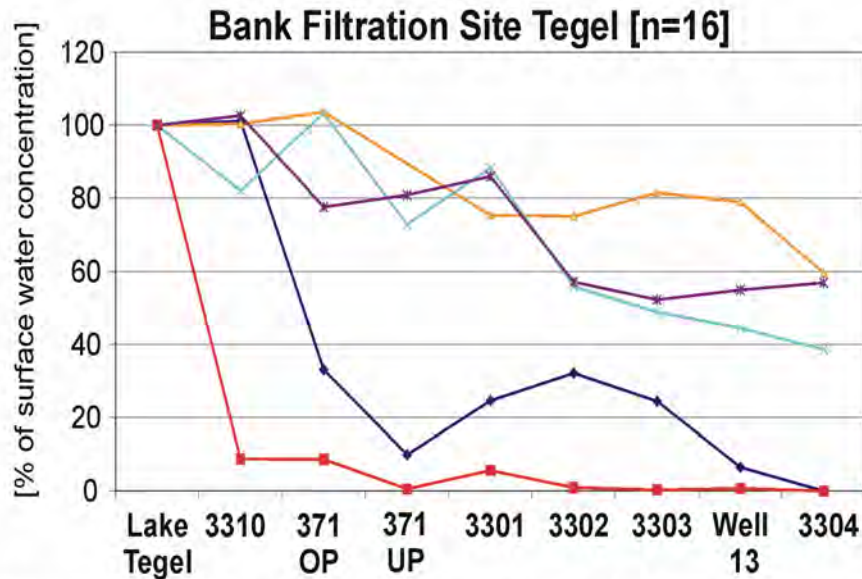
Ergebnisse: DOC-Entfernung an den Berliner Standorten

Entfernung von 2,5-3,2 mg/l DOC (36-44% des Oberflächenwasser - DOC)



Entfernung	[m]	77	64	38
Zeit	[d]	~120	~50	~85

Ergebnisse: Einzelstoffe an den Standorten in Tegel



T[month]	0	<1	<1	2.8	3	3	3.9	4.5	-
S[meter]	0	2	29	30	25	55	77	90	125

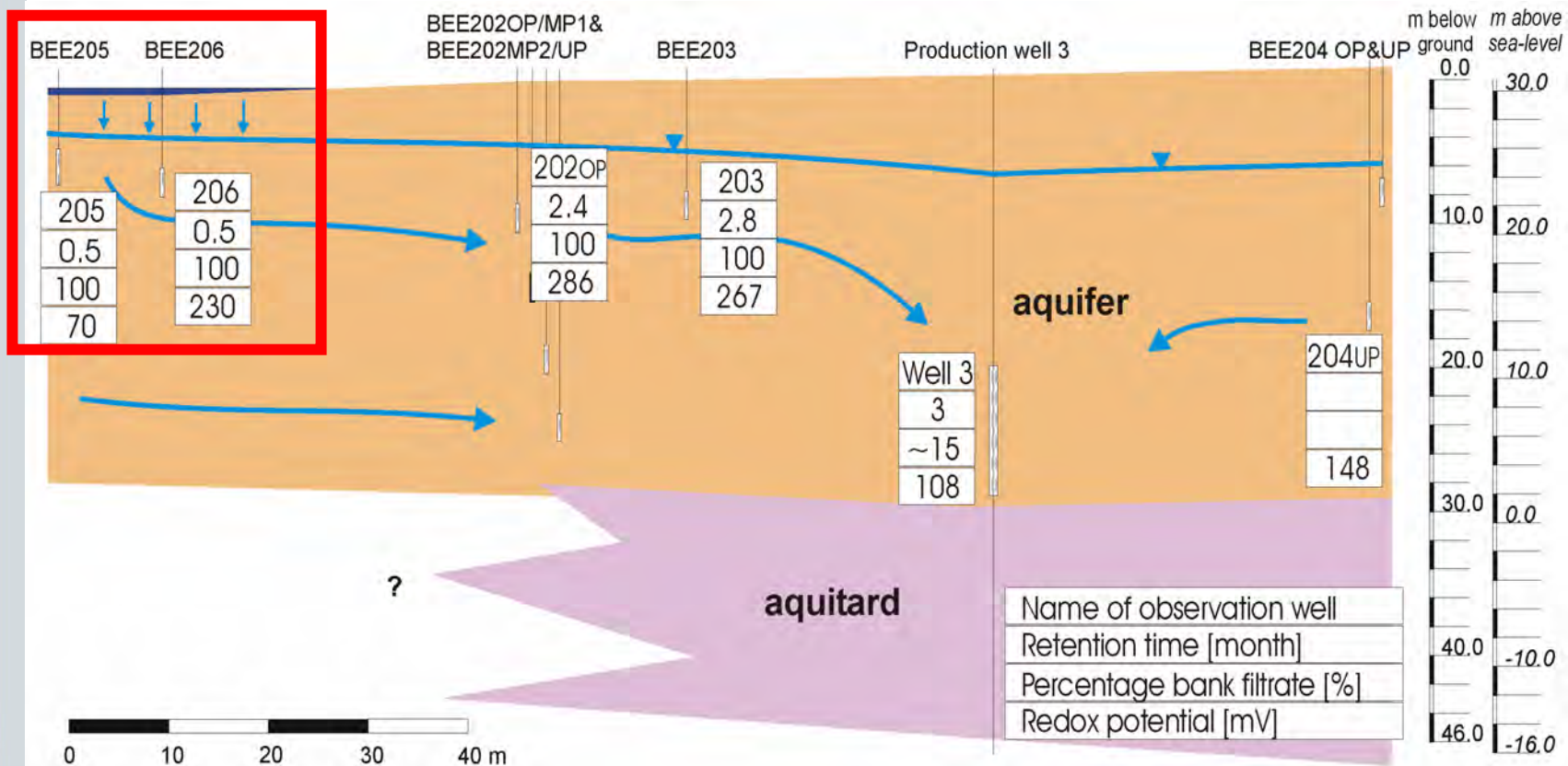
T[days]	0	4	25	50	50	-
S[meter]	0	4	20	64	102	162

→ Sulfamethoxa. C ₀ =415 ng/l	→ Lopromide C ₀ =977 ng/l	→ 1,5-NDSA C ₀ =112 ng/l	→ 1,7-NDSA C ₀ =356 ng/l	→ 2,7-NDSA C ₀ =107 ng/l
---	---	--	--	--

→ Sulfamethoxa. C ₀ =439 ng/l	→ Lopromide C ₀ =819 ng/l	→ 1,5-NDSA C ₀ =107 ng/l	→ 1,7-NDSA C ₀ =332 ng/l	→ 2,7-NDSA C ₀ =104 ng/l
---	---	--	--	--

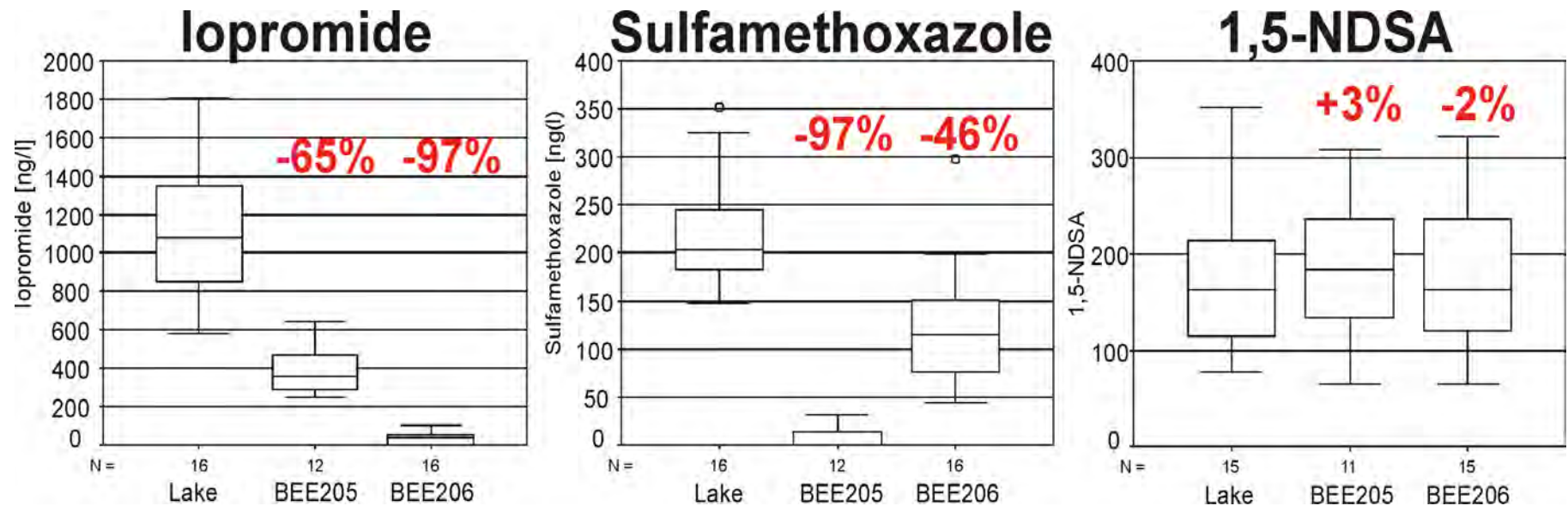
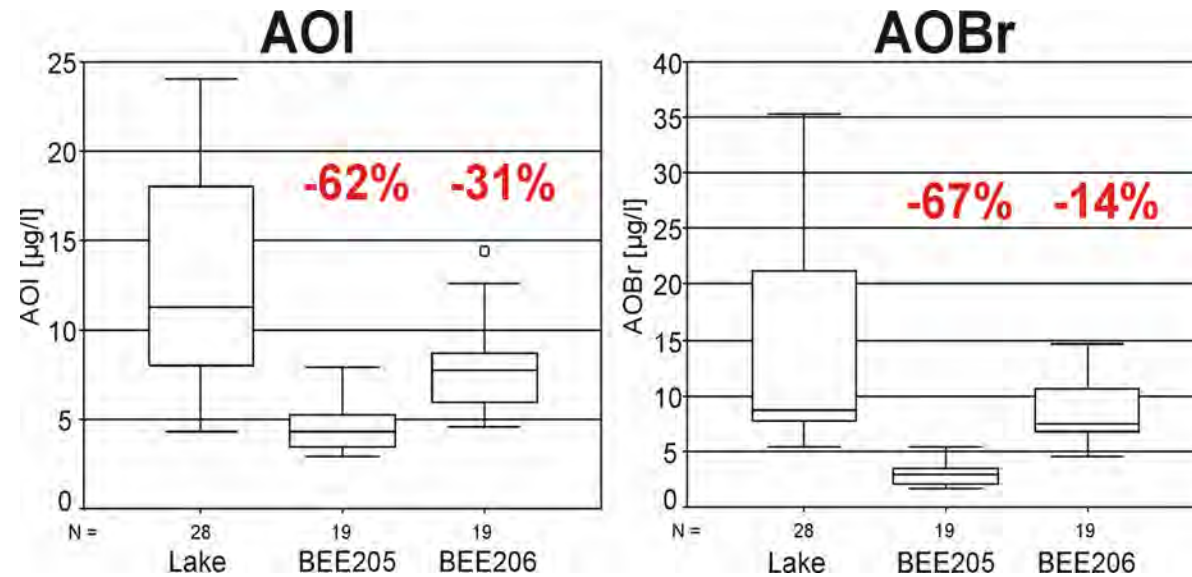
- Entfernung von Iopromid unter aeroben und anoxischen Bedingungen
- Sulfamethoxazol wird bei der Uferfiltration (anoxisch) besser entfernt
- 1,7- und 2,7 - NDSS sind unter oxidischen Bedingungen besser abbaubar
- 1,5-Naphthalindisulfonat wird nicht abgebaut (nur Verdünnung)

Feldstandort - Uferfiltrationstransekte Berlin Wannsee



	Infiltration	Time	NO₃-N	Mn	Fe	Redox
OFW-Wannsee	-	-	1 mg/l	0.07 mg/l	0.07 mg/l	260 mV
BEE205	5 m	~0.5 month	0.03 mg/l	0.3 mg/l	1.1 mg/l	70 mV
BEE206	6 m	~0.5 month	0.67 mg/l	0.08 mg/l	0 mg/l	230 mV

Einzelstoffe in der Transekte Wannsee– BEE205 and 206

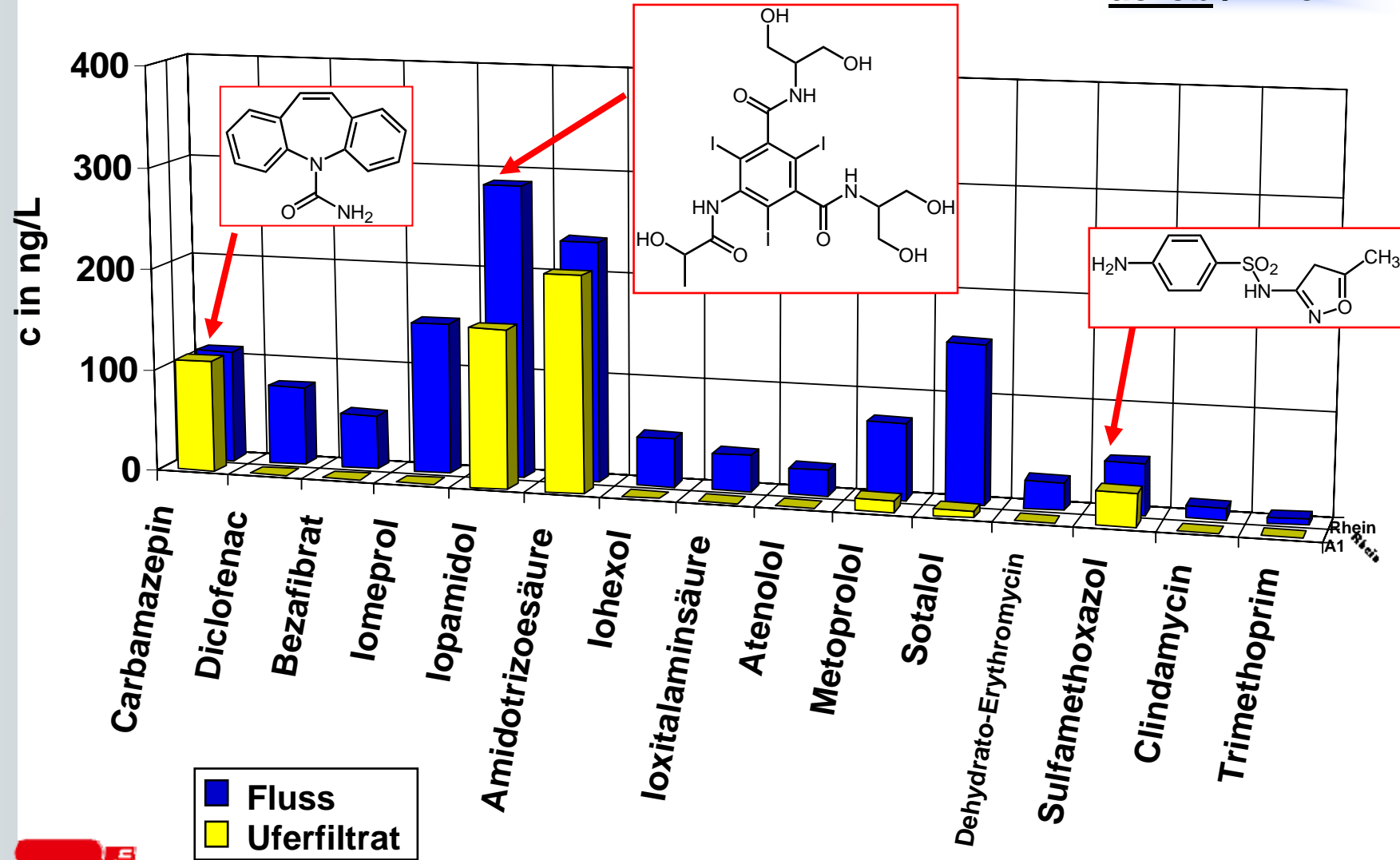


Uferfiltration

Pharmazeutika
Mittelwerte aller Stichproben

C.Schmidt, TZW Karlsruhe

aerob / Rhein A



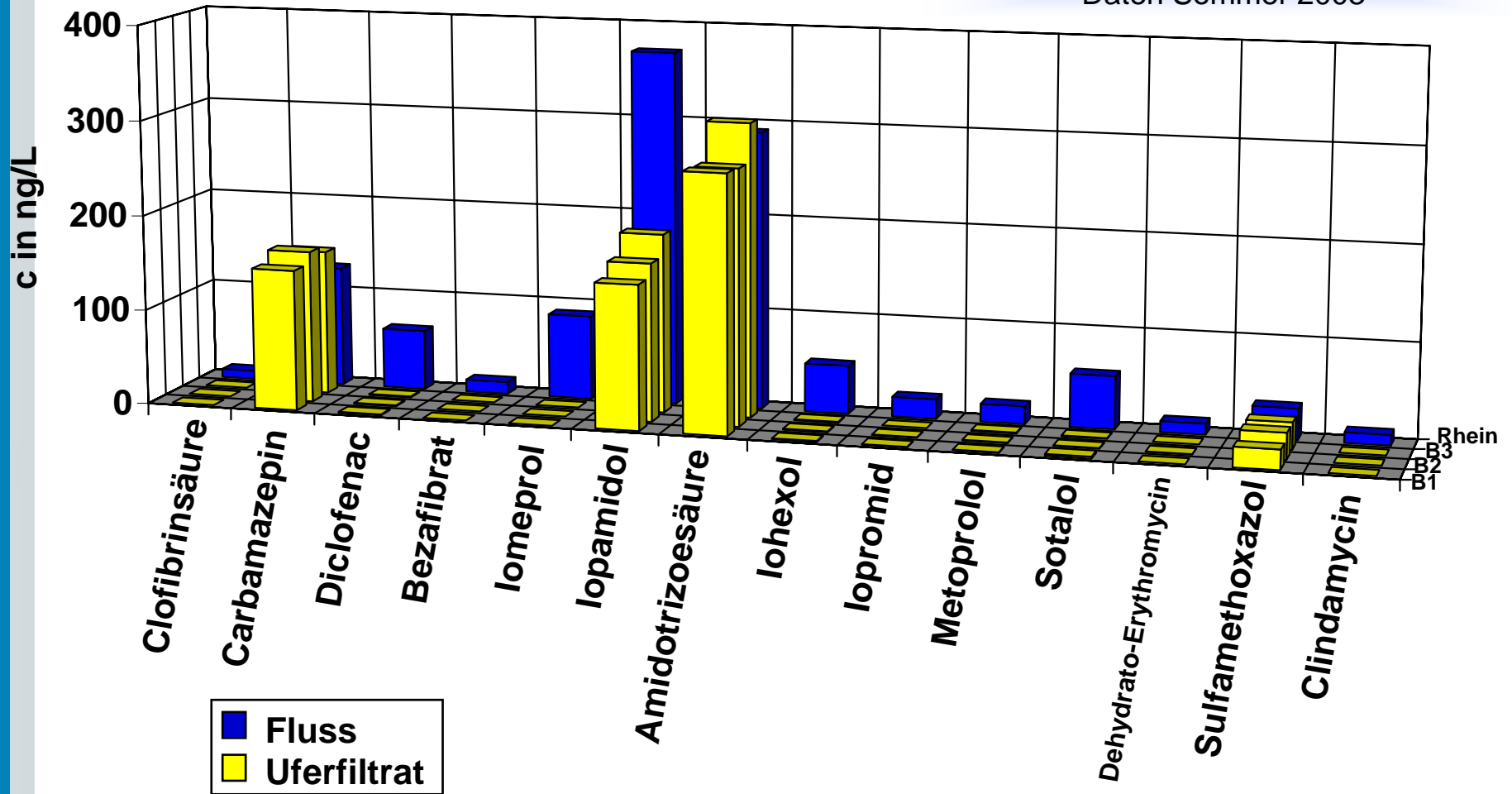
Uferfiltration

Pharmazeutika
Mittelwerte aller Stichproben

C.Schmidt, TZW Karlsruhe

aerob-denitrifizierend / Rhein B

Daten Sommer 2003

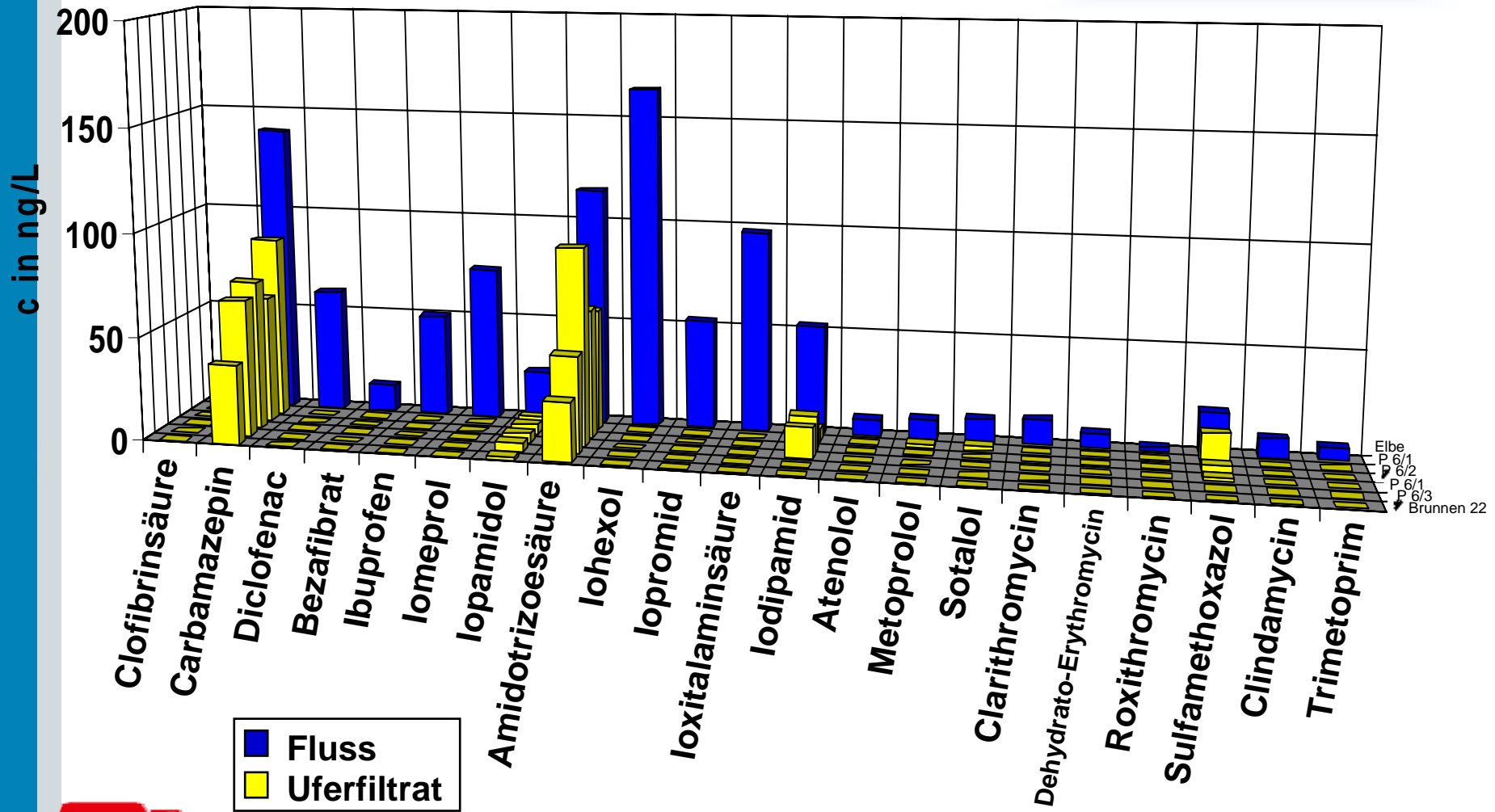


Uferfiltration

Pharmazeutika
Mittelwerte aller Stichproben

C.Schmidt, TZW Karlsruhe

denitrifizierend / Elbe
Daten 2003/2004



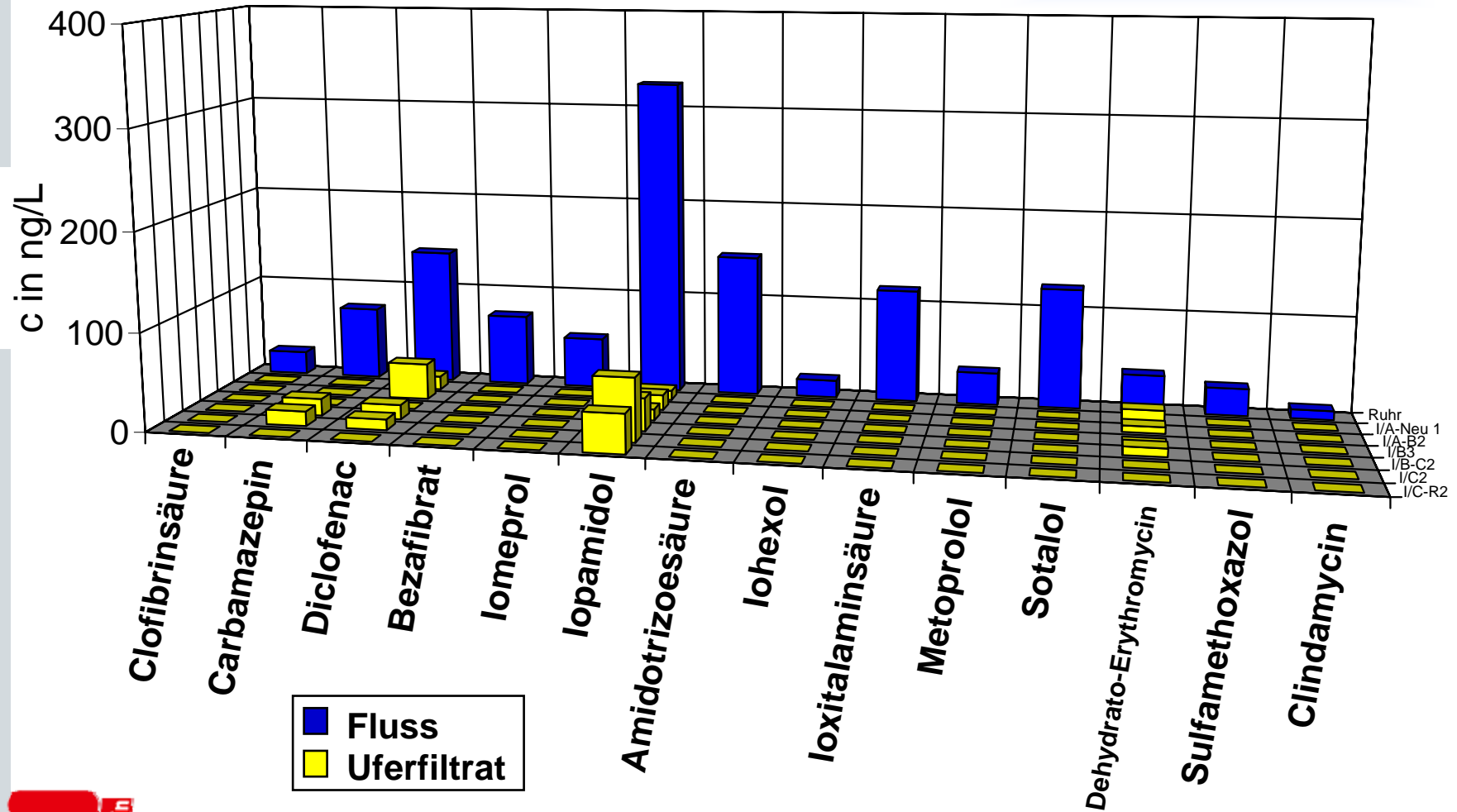
Uferfiltration

Pharmazeutika
Mittelwerte aller Stichproben

C.Schmidt, TZW Karlsruhe

streng anaerob / Ruhr

Daten 2002/2003



Bodensäulenexperimente – UBA-Versuchsfeld Berlin-Marienfelde

Set-up

6 Säulen in Serie

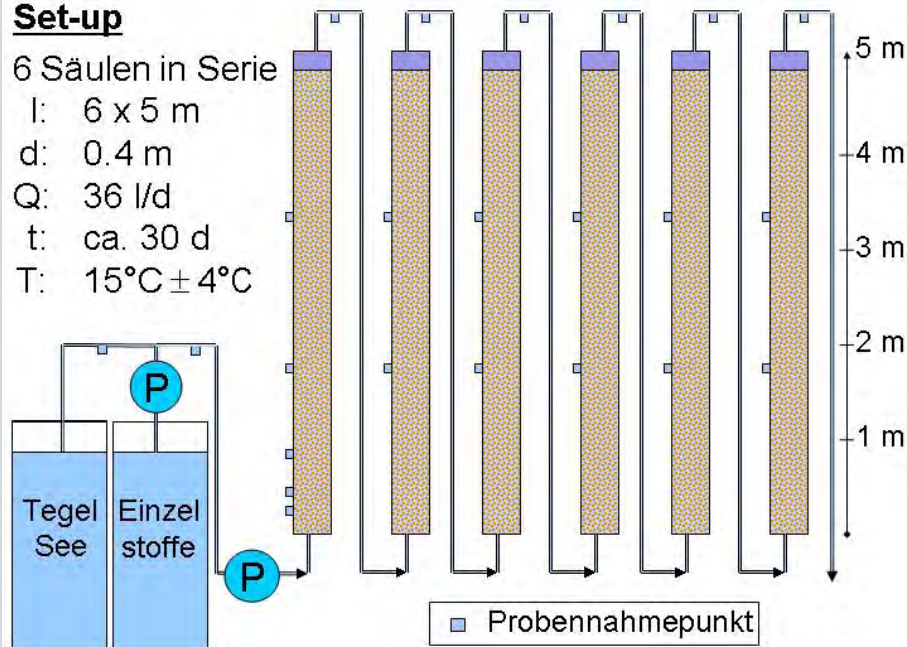
l: 6 x 5 m

d: 0.4 m

Q: 36 l/d

t: ca. 30 d

T: 15°C ± 4°C

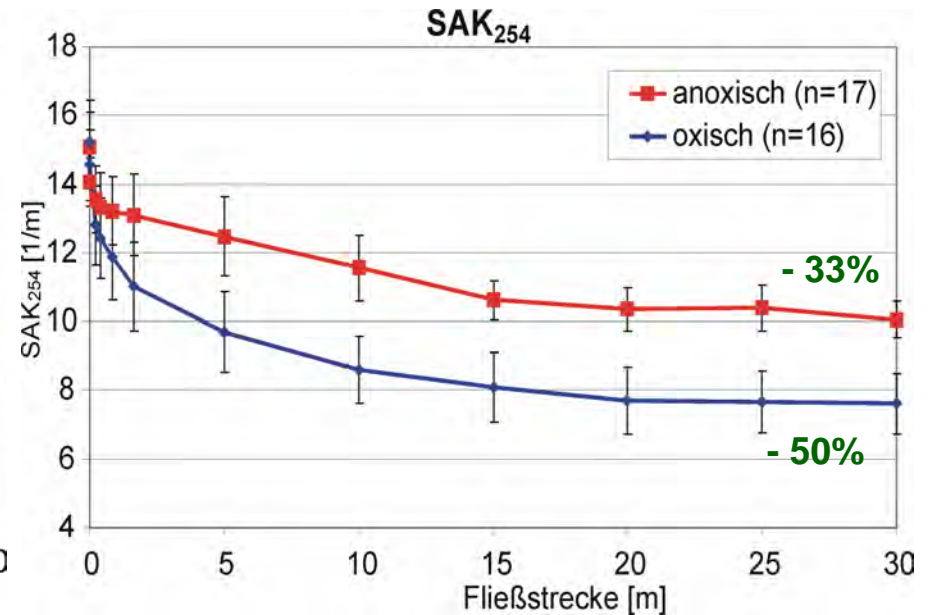
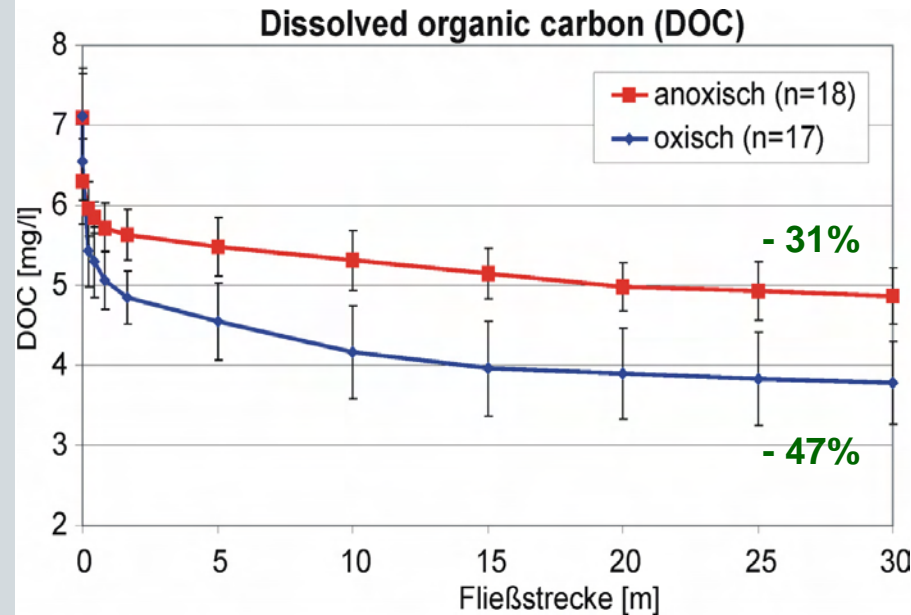


Zielsubstanzen	Dosierung	Hintergrund (Tegeler See)
	[µg/l]	[ng/l]
Röntgenkontrastmittel	10	900 - 1500
Iopromid		
Bakteriostatika	2,5	230 - 350
Sulfamethoxazol		
Naphthalindisulfonate	je 2,5	150 - 400
1,5-; 1,7-; 2,7-NDSS		

Realitätsbezug:

- Feldstandorte in Tegel => Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 0,75 - 1 m/d
- eingesetztes Wasser aus Tegeler See
- K_f -Wert ($2-3 \cdot 10^{-4}$) und Kornsummenkurve mit Feldbedingungen vergleichbar
- Organik (POC)- und Calcitgehalt unter realen Aquiferbedingungen
- Durchschnittstemperatur ca. 4°C über Feldbedingungen

Bodensäulenexperimente– Ergebnisse DOC/ SAK₂₅₄

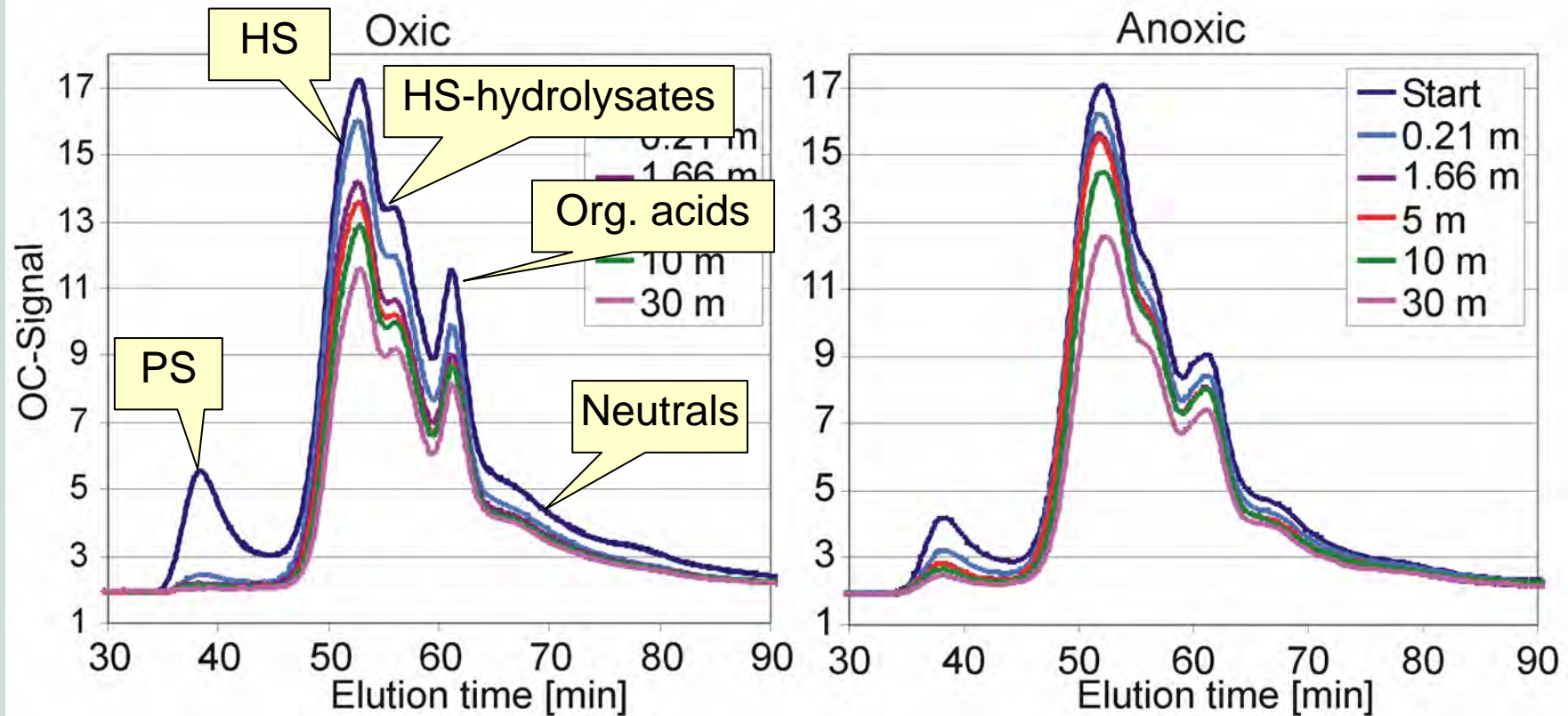


- Effizienterer DOC-Abbau unter oxischen Bedingungen (bes. Infiltrationszone)
- Anoxisch werden nur $\frac{2}{3}$ des oxisch abbaubaren DOC ind 30 d mineralisiert
- Übereinstimmung mit SAK₂₅₄-Ergebnissen (unterschiedliche Kinetik)

Feldergebnisse

- schnellerer oxischer Abbau des DOC
- nach 3-6 Monaten Infiltration waren oxisch und anoxisch/anaerobe DOC-Restkonzentrationen vergleichbar

Gesamtorganik - LC-OCD



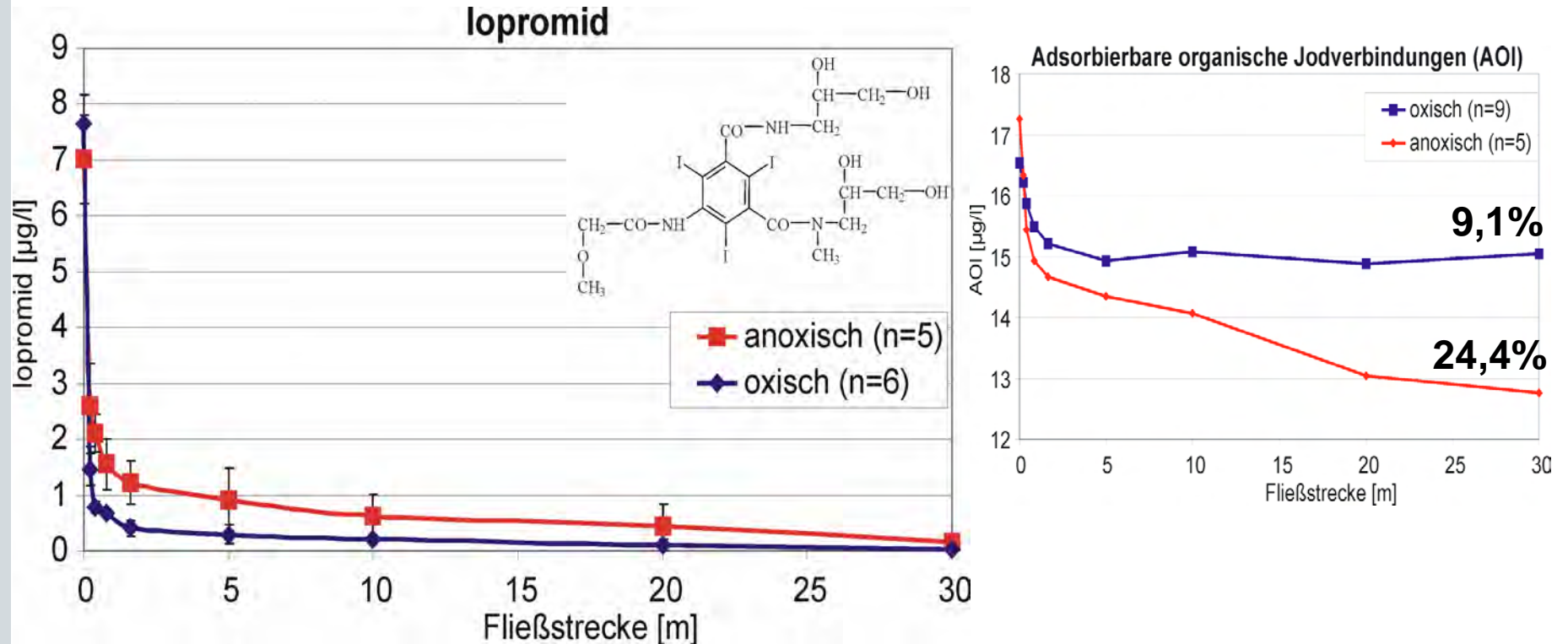
Aerob:

- Sehr schneller Abbau der Polysaccharide in den ersten 0.21 m
- Partieller Abbau der anderen Fraktionen

Anoxisch:

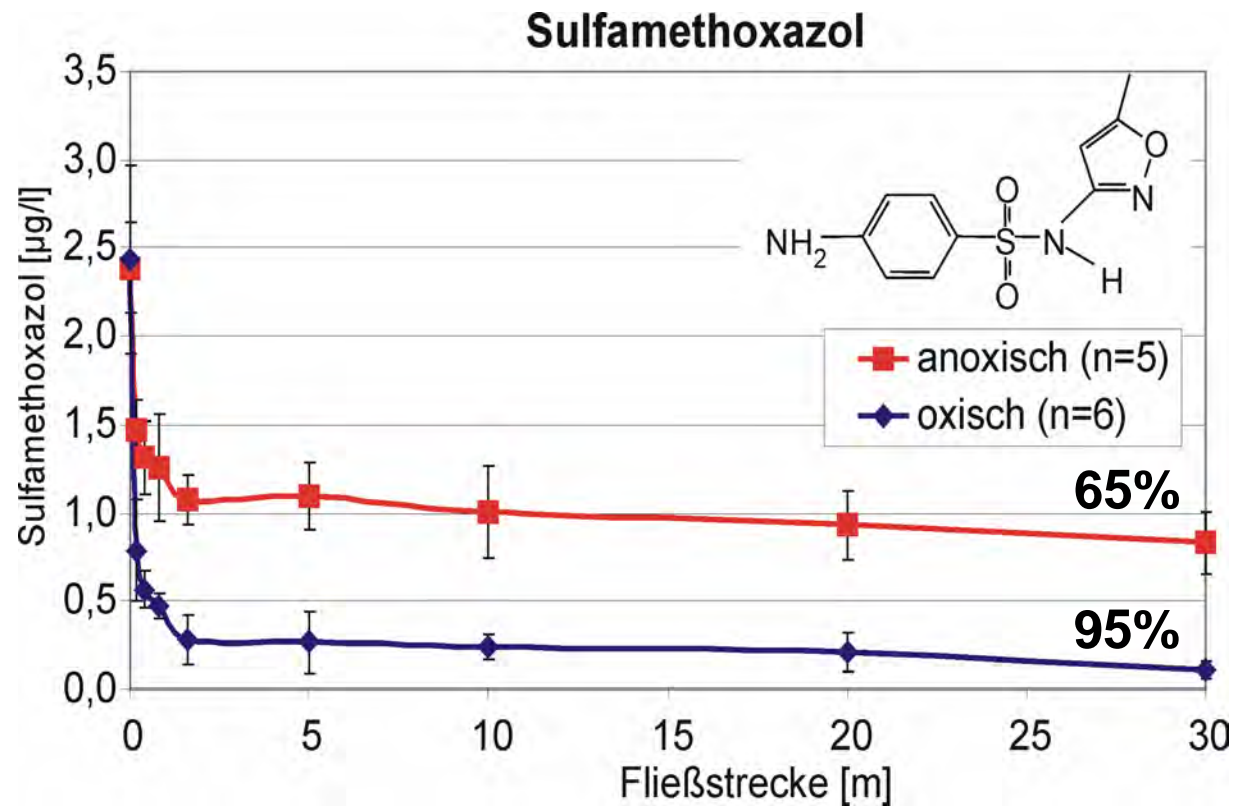
- Unvollständiger Abbau der Polysaccharide selbst nach 30 d
- Partieller Abbau der anderen DOC-Anteile

Ergebnisse Iopromid/AOI



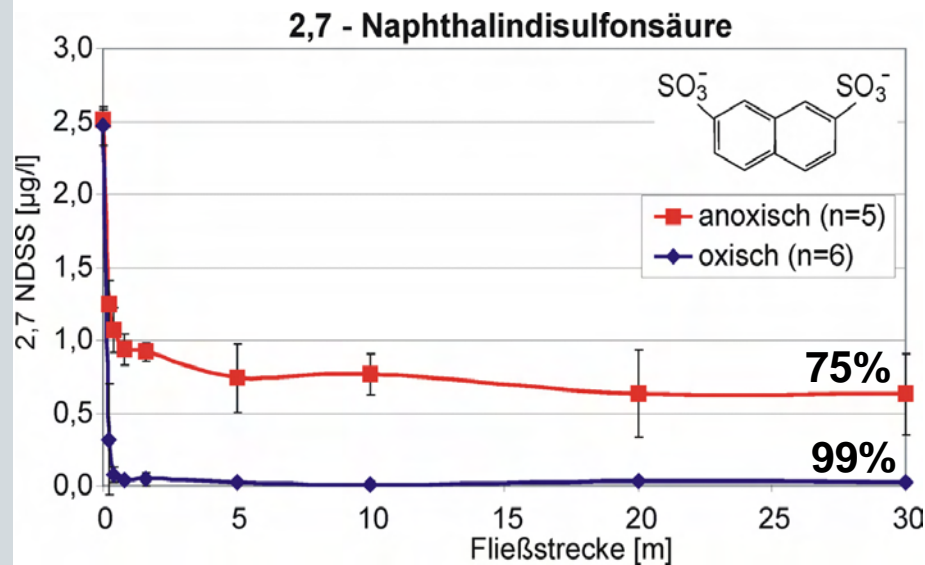
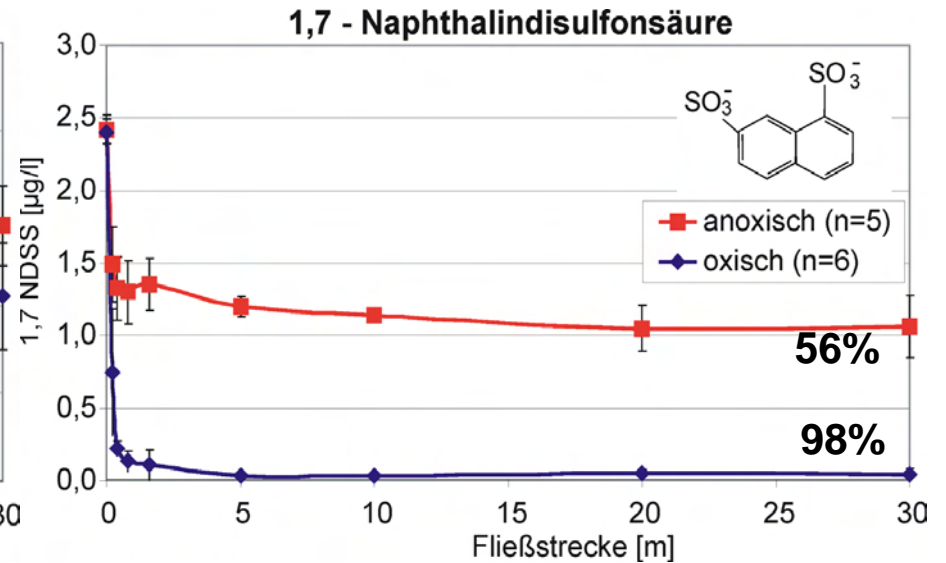
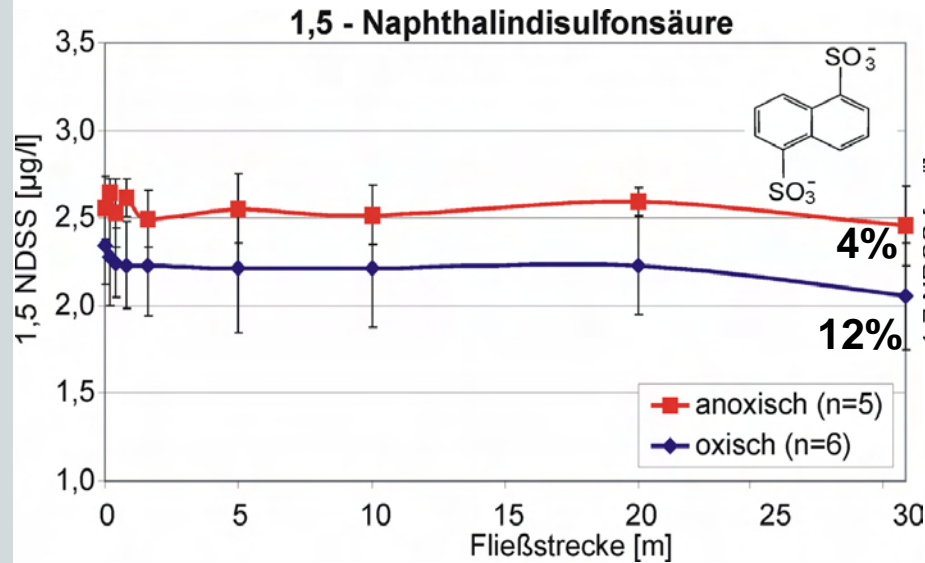
- sehr gute Entfernung von Iopromid (oxisch: 99%; anoxisch: 98%)
- vergleichbar mit den Ergebnissen des Feldmonitorings
- Iopromiddosierung => ~25% des AOI sind Iopromid
- Oxisch: Iopromid nicht mineralisiert (Metabolitenbildung)

Ergebnisse Sulfamethoxazole



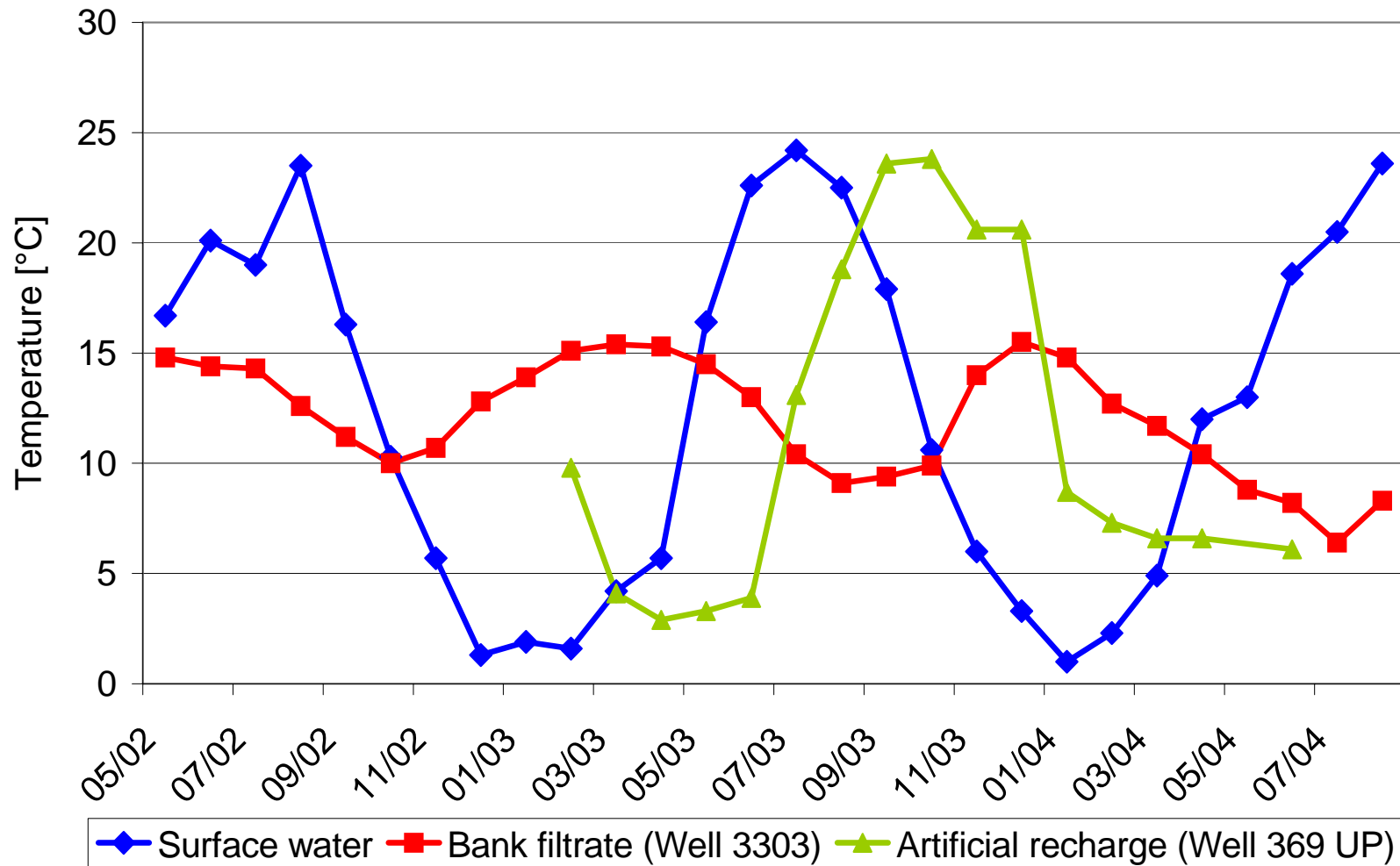
- bessere Entfernung im Säulenversuch unter oxischen Bedingungen
- Widerspruch zu Felduntersuchungen (oxisch: 50%, reduktives Milieu: 80%)

Ergebnisse Naphthalindisulfonsäuren

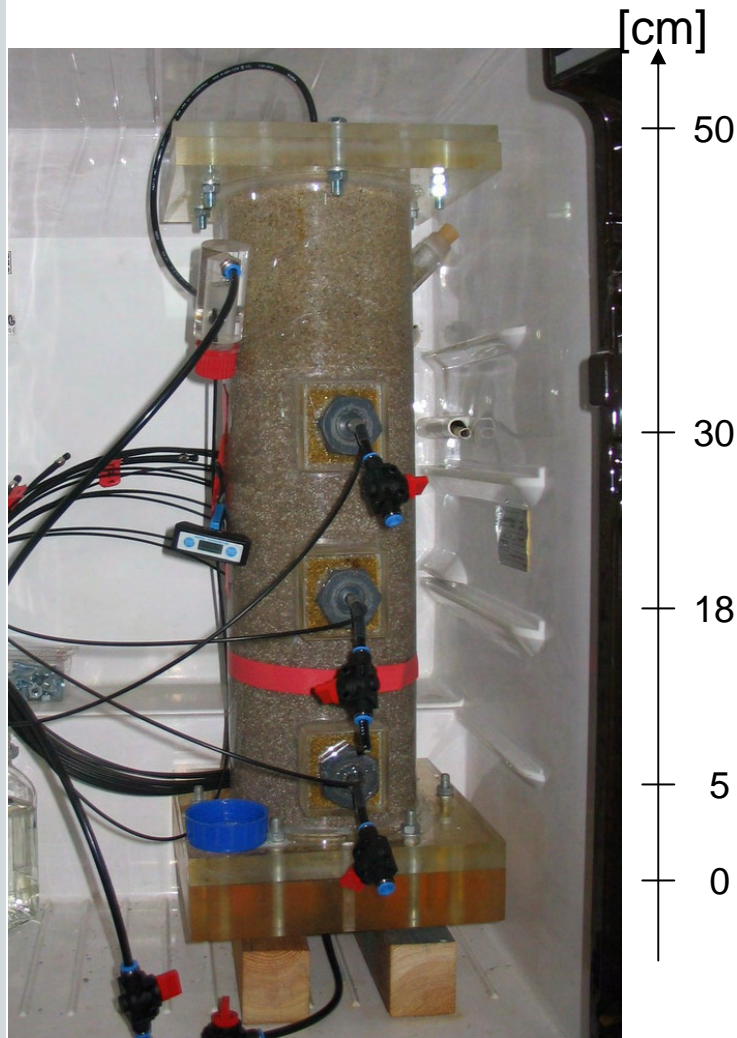


- kein Abbau der 1,5-NDSS
- 1,7- und 2,7-NDSS: effizienterer Abbau unter oxischen Bedingungen
- Felduntersuchungen bestätigt, Abbauraten etwas höher

Saisonale Temperaturvariation im Seewasser, im Uferfiltrat und in der Anreicherung



Temperaturstudien



	T 1	T 2	T 3
Temperatur [°C]	5,9	15,0	25,0
Flussrate [ml/d]	439	452	458
pH	7,5-8		

- Verweilzeit ~6,3 d
- Filtergeschwindigkeit ~8,3 cm/d
- Dosierung von Spurenstoffen (10 / 2,5 µg/l)

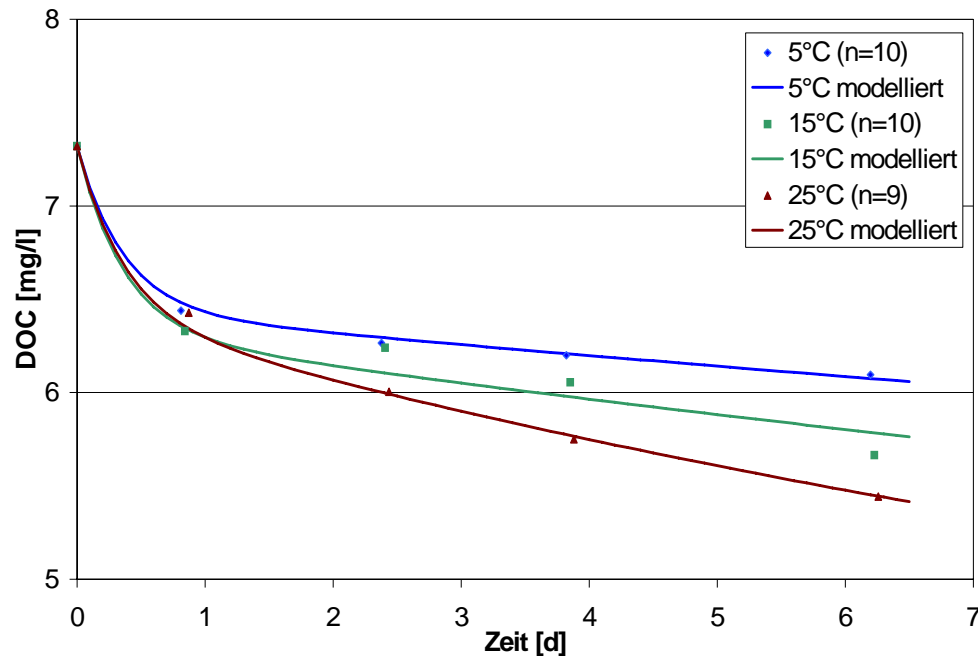
Characteristic parameters of column influent

	Unit	Median	Standard deviation	n
pH-value	-	7.96	0.25	8
Oxygen	[mg/l]	11.1	0.49	29
Nitrate	[mg/l]	2.5	0.31	9
DOC	[mg/l]	7.32	0.43	10
UVA ₂₅₄	[m ⁻¹]	15.7	0.34	10
SUVA	[l/mg*m]	2.15	0.16	10

Effluent oxygen above 4 mg/l, no nitrate removal: purely aerobic

Modellierung des DOC-Abbaus

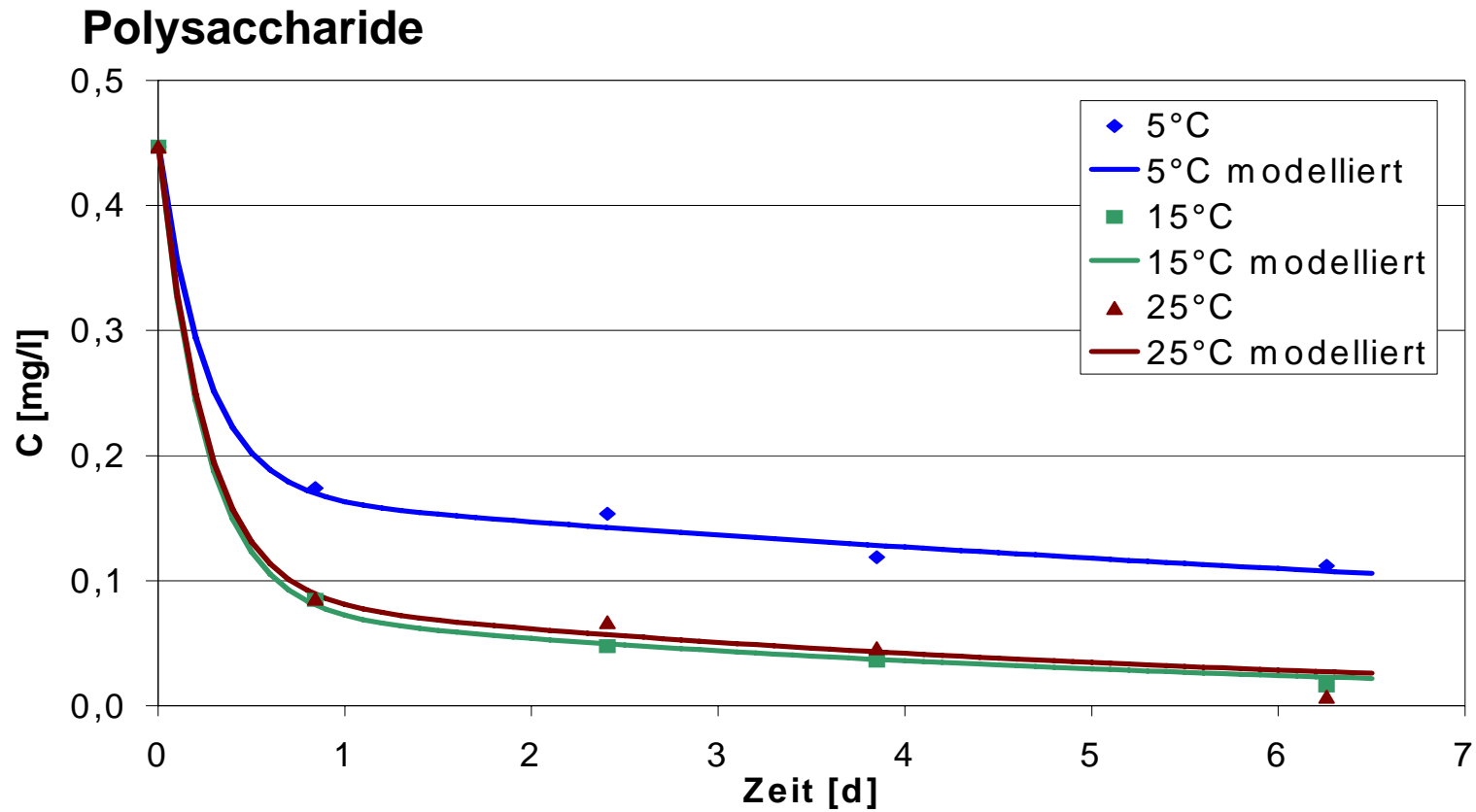
Gimbel et al. (1992): $c(t) = c_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + c_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} + c_3$



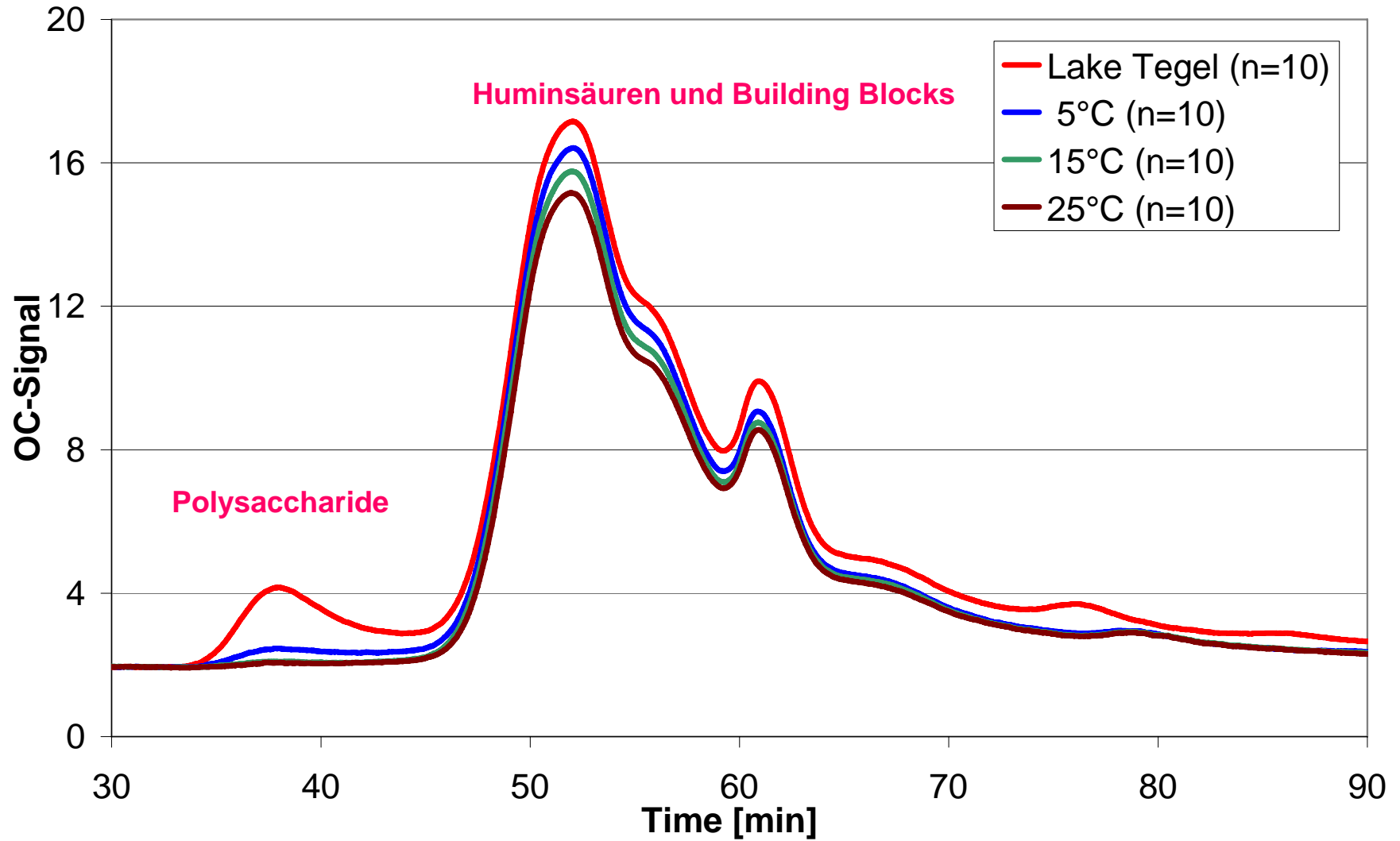
	5°C	15°C	25°C
c_1 [mg/l]	0,88	0,99	0,89
λ_1 [d-1]	2,77		
c_2 [mg/l]	2,64	2,53	2,63
λ_2 [d-1]	0,024	0,039	0,075
c_3 [mg/l]	3,8		

Ein Anstieg von 10 Grad ergibt eine Zunahme der Abbaukonstante der langsam abbaubaren Fraktion um den Faktor 1,8. Die schnell abbaubare Fraktion ist temperaturunabhängig!

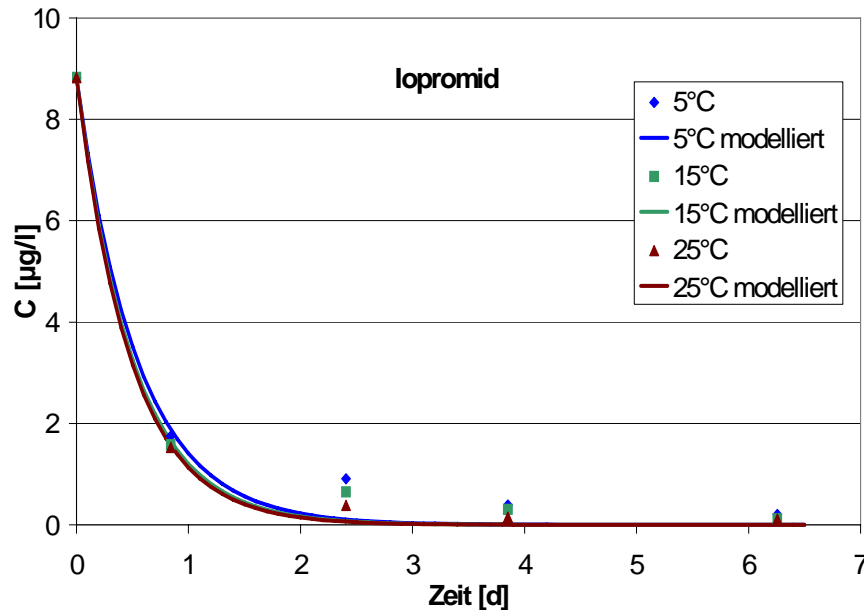
Modellierung der Polysaccharide mit zwei Abbaukonstanten



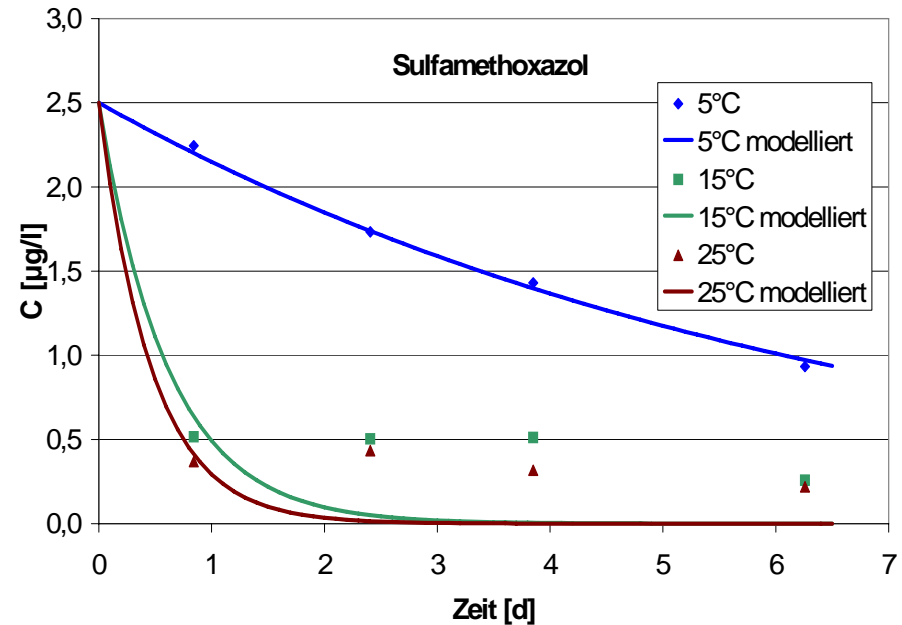
LC-OCD bei verschiedenen Temperaturen



Iopromid und Sulfamethoxazol



	C_0 [µg/l]	λ [d ⁻¹]	R^2
5°C	8.82	1.836	0.984
15°C		1.991	0.992
25°C		2.056	0.997

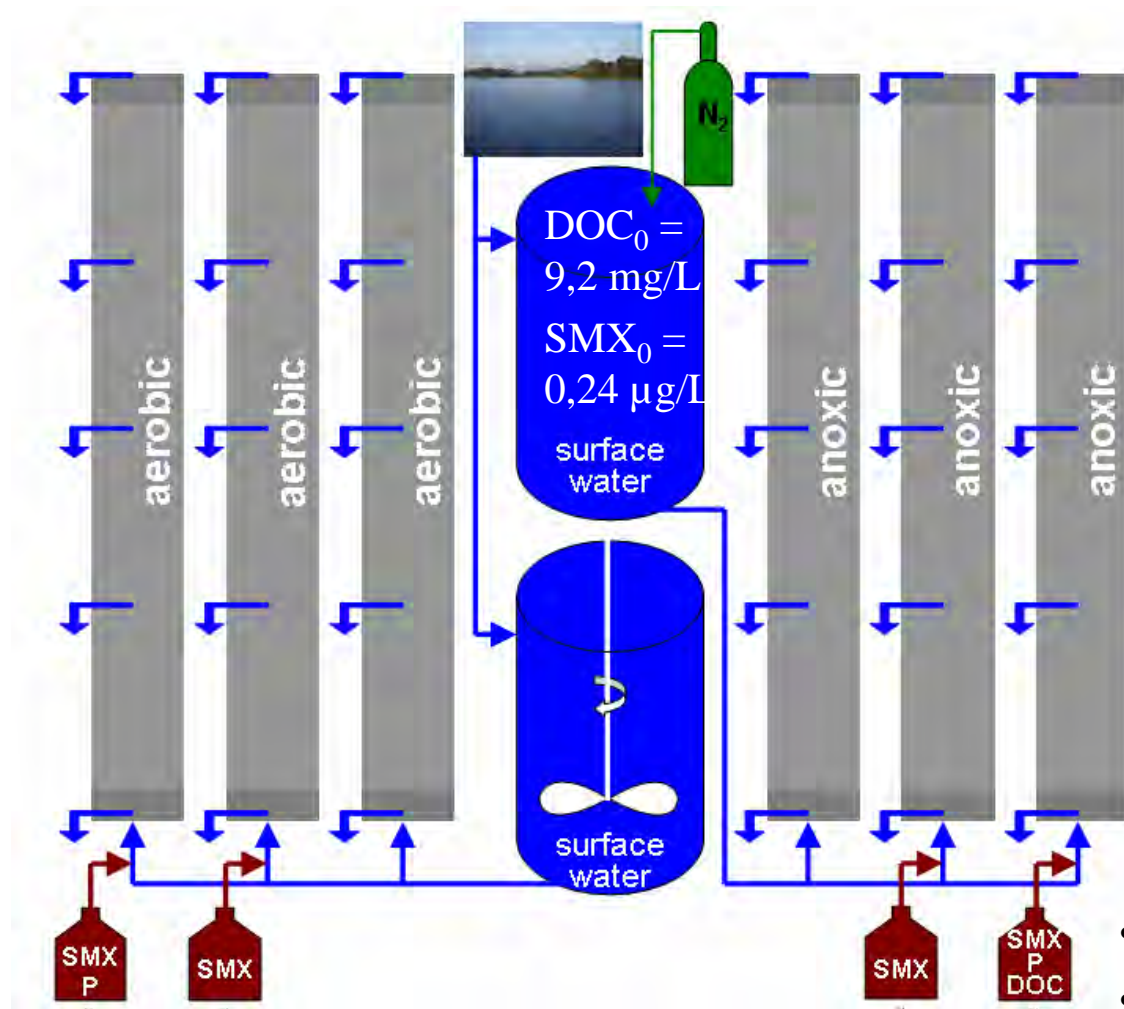


	C_0 [µg/l]	λ [d ⁻¹]	R^2
5°C	2.5	0.151	0.997
15°C		1.625	0.842
25°C		2.142	0.914

Kein Temperatureffekt bei Iopromid. Korrelation mit der schnell abbaubaren DOC-Fraktion?

Sulfomethoxazolabbau verlangsamt bei 5 Grad. Unterschiedlicher Cometabolismus?

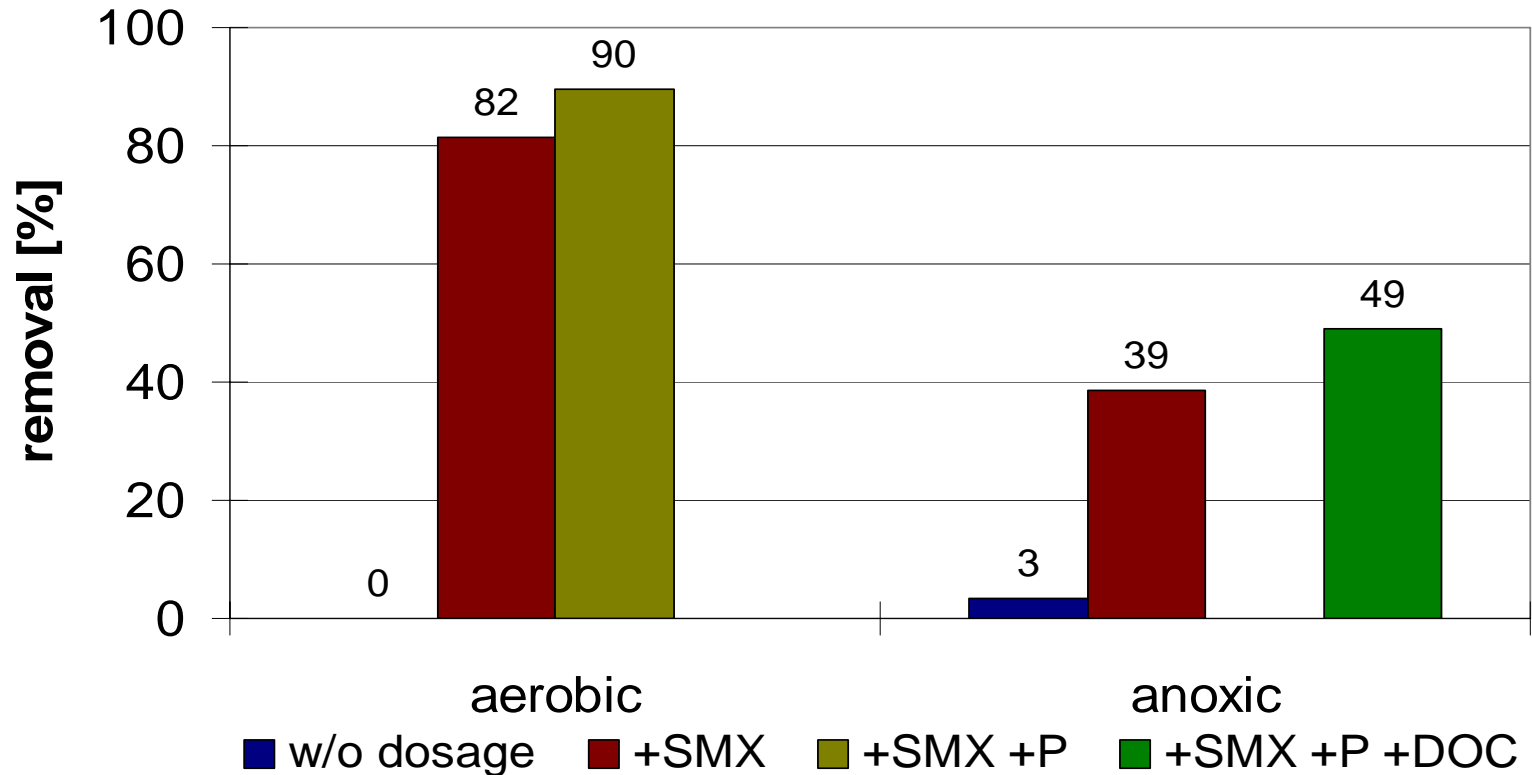
Abbau von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage



- 6 Bodensäulen, h = 2 m, d = 0,15 m
- T = 11 ±1 °C, vf = 0,13 m/d
- Technischer Sand 0,7 – 1,2 mm

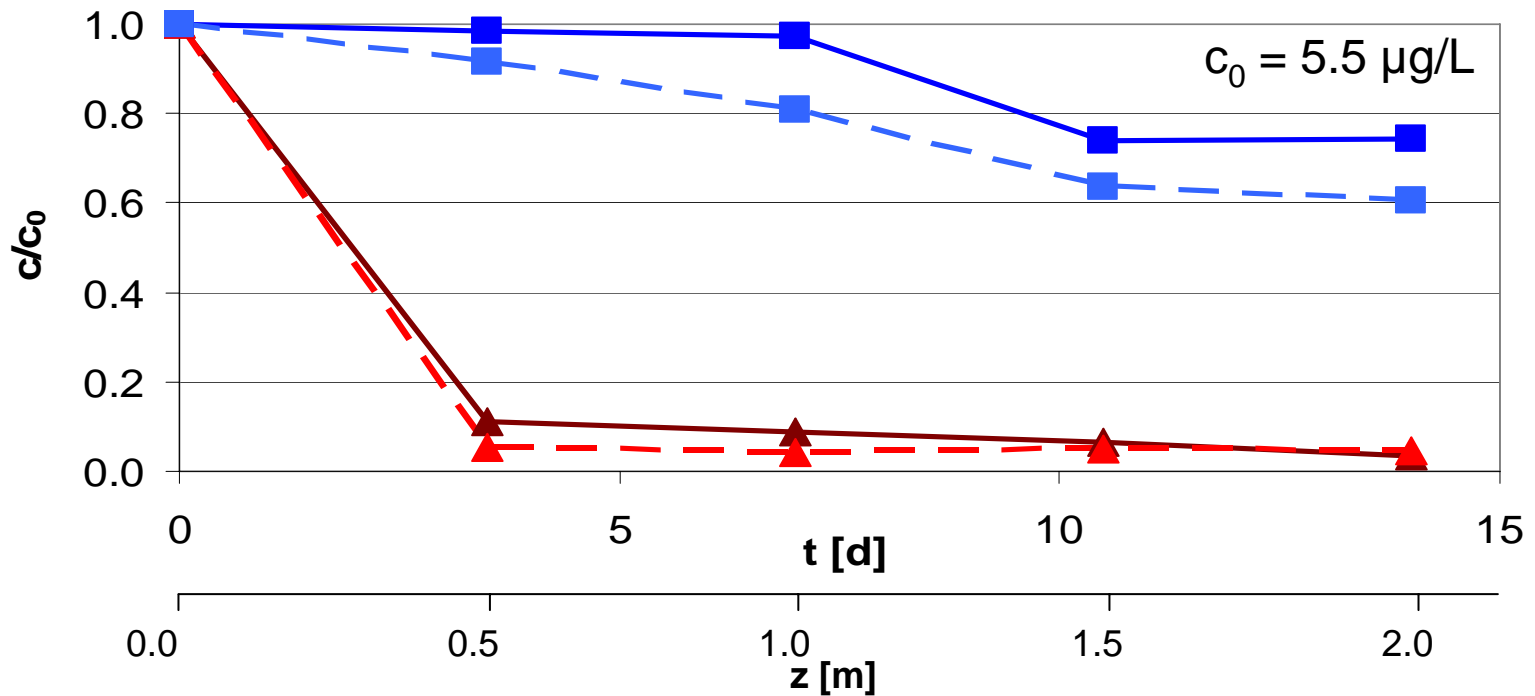
- Retentionszeit: 14 d
- Tegeler See Wasser (Berlin)
- DOC-Dos. (Stärke) = 0 – 15 mg/L
- SMX-Dosierung = 0 – 5,5 µg/L
- P-Dosierung = 0; 150 µg/L P

SMX-Entfernungsraten in der Bodenpassage ($c_0 = 0,24$ bzw. $5 \mu\text{g/L}$)

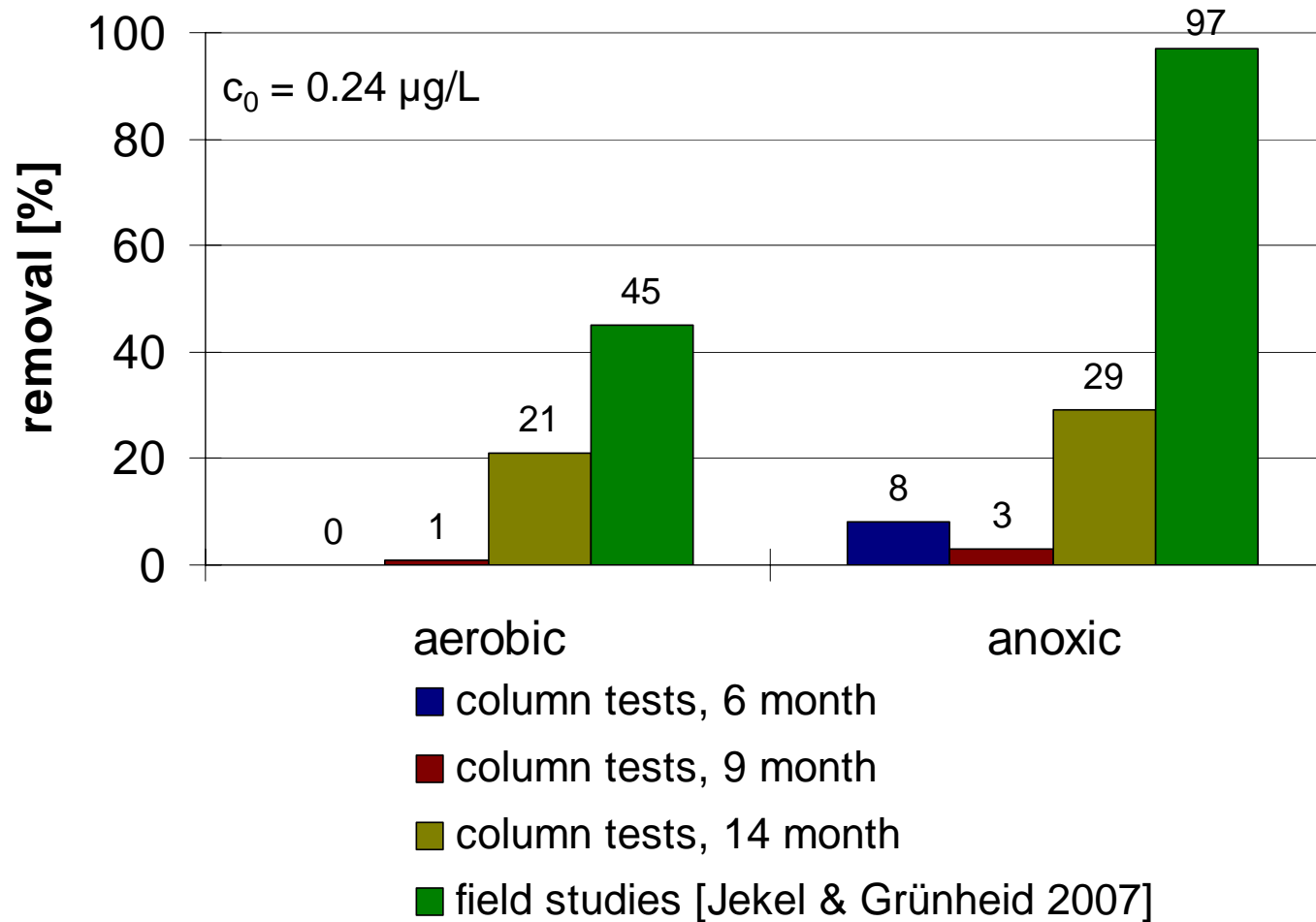


- gesteigerte Entfernung bei höheren SMX-Konzentrationen
- Aerober Abbau wesentlich besser als anoxischer bei $\text{SMX}_0 = 5 \mu\text{g/L}$
- NOM beeinflussen die SMX-Entfernung (Cometabolismus?)

Kinetik der SMX-Entfernung



SMX-Entfernung – Zeit-Effekte durch Adaption ?



Schlussfolgerungen

- Der Redoxzustand hat einen stärkeren Einfluss auf den Abbau von DOC und Spurenstoffen als die Verweilzeit im Untergrund
- Aerobe Bodenpassagen lassen kürzere Verweilzeiten um 1 Monat zu, während unter reduzierenden Bedingungen bis 6 Monate erforderlich scheinen.
- Im Eisen/Mangan-Puffer kommt es zu Dehalogenierungen der Spurenstoffe wie RKMs, jedoch kaum unter anoxischen Bedingungen
- Es gibt Hinweise auf eine parallele Abbaukinetik von Polysacchariden und einigen Spurenstoffen (aerob): Co-Metabolismus?
- Die Polysaccharidfraktion ist aerob sehr schnell, anoxisch um Größenordnungen langsamer abbaubar
- Adaptionszeiten können sehr lang sein. Die Übertragung von Laborsäulen auf die Feldstandorte ist daher unsicher.

Danksagung

**Wir danken den Berliner Wasserbetrieben
und Veolia Wasser für die
Finanzierung des NASRI-Projektes und dem
KompetenzZentrum Wasser Berlin für die Koordination**

Fragen...??

