

„Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen“

DBU- Vorhaben AZ 28722

Phase 1: 01.01.2012 – 31.12.2012

Phasen 2 u. 3: 01.07.2013 – 30.09.2015

**DBU, DWA, BMBF
Innovationsforum Wasserwirtschaft**

17./18. November 2015 in Osnabrück



Zukünftige Techniken (?) zur Entfernung von Arzneimittelrückständen aus Abwässern als nachgeschaltete Verfahren

Membran-Bioreaktoren

Ozonung

Aktivkohlefilter

Photooxidation



Konventionelle Kläranlage mit biologischer Reinigung (www.process.vogel.de)

Pulveraktivkohle

Anwendungsgebiete für bepflanzte Bodenfilter

Das Verfahren ist als Anwendung in Nachschaltung einer biologischen Reinigung vorgesehen!

dezentrale Kleinkläranlagen

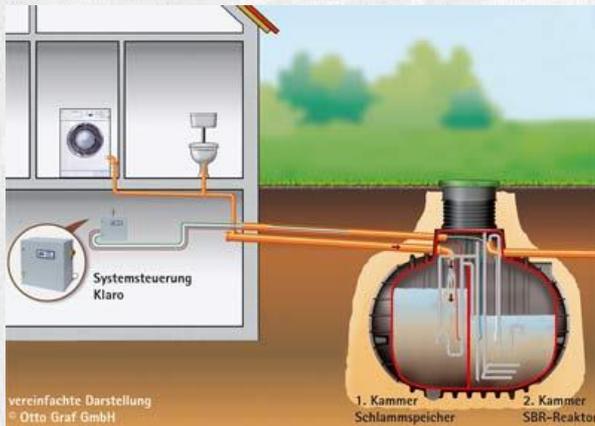
ca. 1,7 Millionen Anlagen in Deutschland
(Kapazität bis 50 EW)

ca. 5% der Bevölkerung

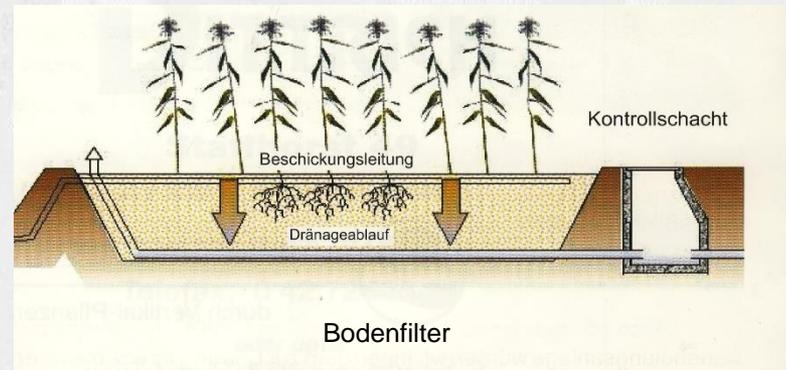


www.oberhausen-donau.de

kleinere kommunale Kläranlagen (GK 1 und 2)



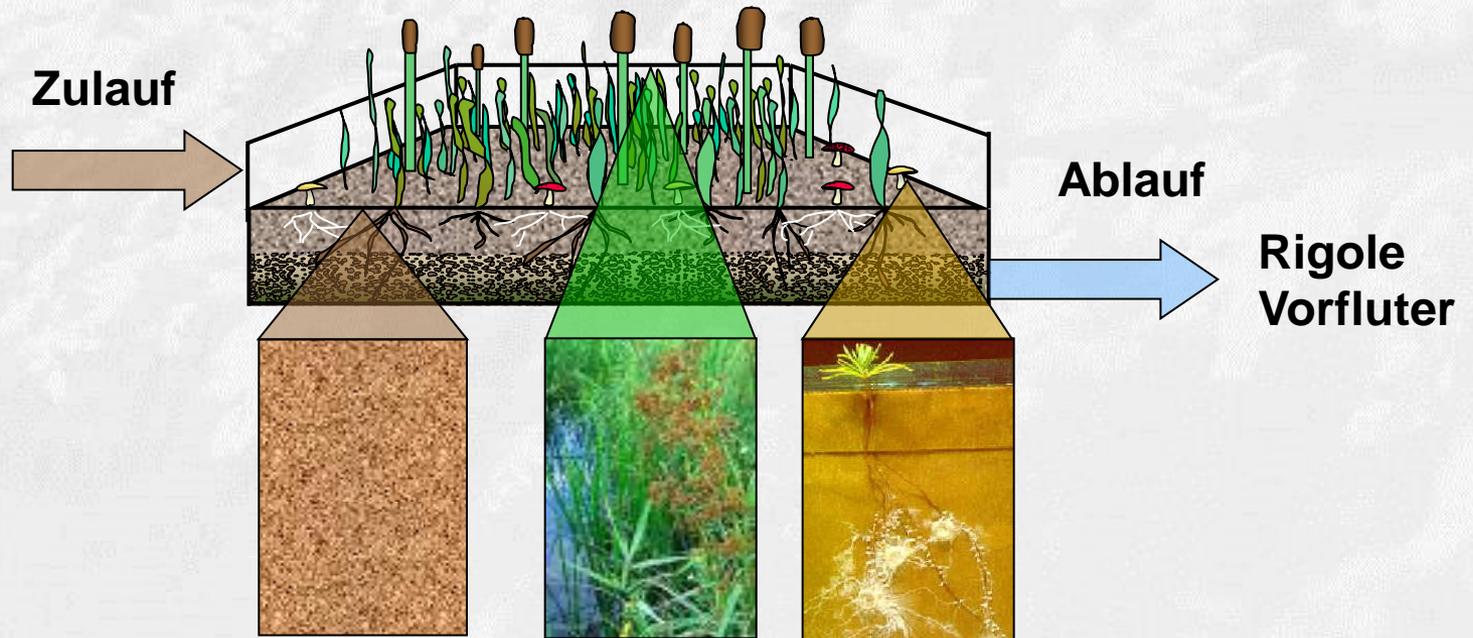
www.baulinks.de



Vorfluter

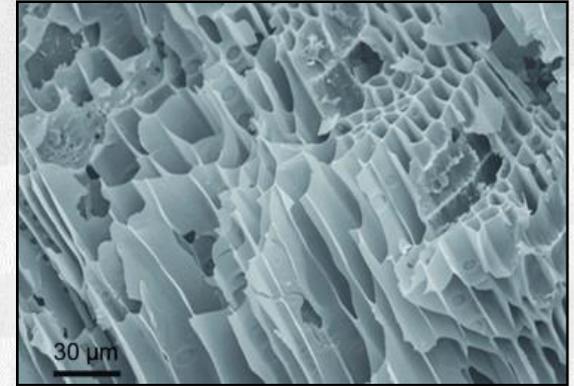
Wichtige Komponenten des Pflanzenfilterverfahrens

Bodenfilter mit Helophyten, Mykorrhizapilzen



Optimierung des Substrates durch Beigabe von Pflanzenkohle

Hergestellt durch Pyrolyse von Holzschredder besitzt die Holzkohle eine **dauerhafte Strukturstabilität**.



Die **hochporöse** Pflanzenkohle kann viel Wasser speichern und bietet Bakterien und Pilzen Siedlungsraum



Wurzeln und Wurzelhaare überwachsen die Oberfläche von Pflanzenkohle, es bilden sich **Kontaktzonen**

Die wesentlichen Vorteile!

- Verbesserung des Wasserspeichervermögens
- Förderung der Ausbildung von Mykorrhiza
- Adsorption zahlreicher Schadstoffe, spezifische Oberfläche je Gramm PK beträgt bis zu 400 qm
- Förderung der Mikroflora
- Erhöhung der Bodendurchlüftung

Abbildungen: delinat.com, ithaka-journal.net, pflanzenforschung.de

Eliminierung von Arzneimittelrückständen aus Klärwerksabläufen; Verfahrensprinzip

Filterpflanzen

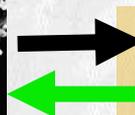


Mykorrhiza

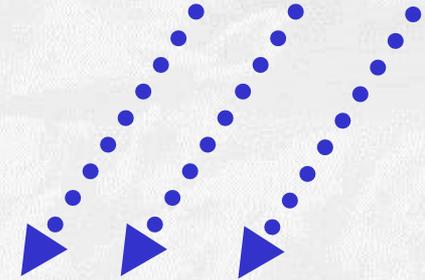
Nährstoffe, Wasser,
Schutz



Kohlenhydrate



Arzneirückstände



Filtration

Retention (Verweildauer!)

Schadstoff

Rückhalt /
Sorption

Abbau

Mikroorganismen

Sandfilter mit Pflanzenkohle

Untersuchtes Arzneiwirkstoffspektrum

Carbamazepin

Einsatzbereich: Antiepileptikum und Stimmungsaufhellung, ubiquitär in der Umwelt, gute Mobilität, persistent und biologisch schwer abbaubar, Carbamazepin-10,11-epoxid, trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin), UQN in Vorbereitung

Diclofenac

Einsatzbereich: Schmerzmittel bei rheumatischen Erkrankungen, persistent, sorbiert leicht an Sediment, also auch für Bindung an Filtersubstraten interessant, (Metabolit z. B. Hydroxydiclofenac), UQN in Vorbereitung

Sulfamethoxazol

Antibiotika aus der Gruppe der Sulfonamide, ubiquitär in der Umwelt, (Metabolit, z. B. N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol), UQN in Vorbereitung

Ciprofloxacin

Antibiotika aus der Gruppe der Fluorchinolone mit breitem Anwendungsspektrum, bisher wenig untersucht

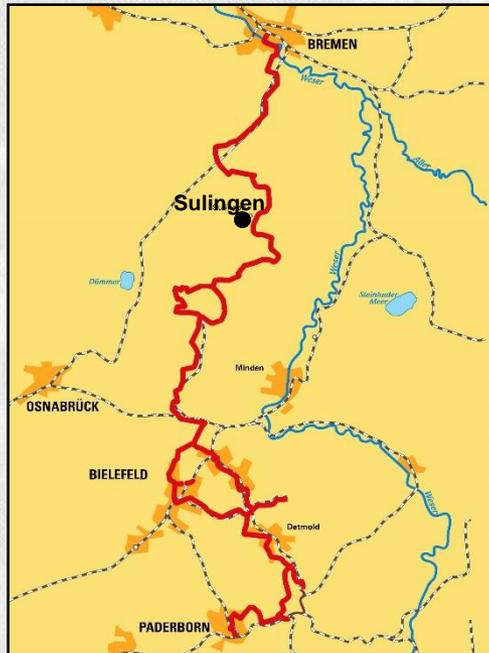
17- α -Ethinylestradiol

Einsatzbereich: Empfängnisverhütung, zur Therapie bei Wechseljahrsbeschwerden, wird oft nachgewiesen (auch in Grund- und Trinkwasser), im Wasser in sehr niedrigen Konzentrationen hormonell wirksam (unter 1 ng/l), UQN in Vorbereitung

Untersuchte gewässertypische Standardparameter

CSB, BSB₅, TOC, Nitrat, Ammonium, Phosphat, Temperatur, O₂-Gehalt usw.

Der Standort der Filterversuchsanlage befindet sich auf dem Gelände der Kläranlage in Sulingen



www.bahnradrouten.de

Im Landkreis Diepholz
Einwohnerzahl ca. 13.000
Kreiskrankenhaus
Industriestandort für
Galvanisierung, Lloyd



www.wv-sl.de

**Standort der Versuchsanlage auf der
Landzunge im Schönungsteich**

**Beschickung mit Wasser aus dem
Ablaufschacht des Nachklärbeckens**

IBC-Tanks wurden zu Testlysimetern umgebaut

Standort der Anlage: in der Nähe Ablauf
Nachklärbecken, Beschickung erfolgt über Pumpe
im Ablaufschacht

IBC-Tank Container aus PE-HD auf Palette in Gitterbox
(Alu oder Stahlrohr),
Tankdeckel wurde entfernt, anschließend Befüllung und
Bepflanzung

Variantenversuche von März – Dezember,
getestet wurden 5 Varianten mit unterschiedlicher
Substratausstattung und unterschiedlicher
Bepflanzung

Bewässerungsbetrieb
hydraulische Befruchtung: Regelbetrieb 70-80 Liter
pro Tag auf drei Gaben verteilt

Das **Untersuchungsspektrum** umfasste Wasser-
und Substratproben



Lysimeterversuch: Ermittelte Konzentrationen der Arzneiwirkstoffe im Wasser

Substanz		Datum Probennahme					
		07.12	09.12	09.13	11.13	06.14	08.14
CBZ	Z	3,20	2,00	0,98	0,86	2,75	0,61
	1	3,70	1,40	0,83	0,79	4,02	0,71
	3	< 0,05	< 0,05	<0,025	<0,025	0,20*	0,20*
CBZ-EP	Z	0,42	2,00	0,05	0,05	0,22	0,67
	1	< 0,05	0,90	<0,025	<0,025	0,38	0,23
	3	< 0,05	< 0,05	<0,025	<0,025	0,15	0,04
DIC	Z	3,30	1,00	5,30	4,60	4,05	2,17
	1	1,50	0,52	4,40	3,90	0,26	0,60
	3	< 0,05	< 0,05	0,37	0,41	0,41*	0,37*
4'H-DIC	Z	6,70	0,95	0,46	0,057	<0,025	<0,025
	1	1,20	0,35	0,21	0,19	<0,025	<0,025
	3	0,13	< 0,05	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 bzw. 0,025 µg/l, Z = Zulauf							

Lysimeterversuch: Ermittelte Konzentrationen der Arzneiwirkstoffe im Wasser

Substanz		Datum Probennahme					
		07.12	09.12	09.13	11.13	06.14	09.14
SMX	Z	3,30	1,80	0,29	0,18	0,49	0,25
	1	2,10	0,12	0,05	0,09	0,73	0,99
	3	< 0,05	< 0,05	0,10	<0,025	0,10	0,49
N4-A-SMX	Z	0,76	1,70	<0,025	<0,025	0,09	<0,025
	1	0,85	< 0,05	<0,025	<0,025	0,04	<0,025
	3	< 0,05	< 0,05	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Cip	Z	0,05	0,18	0,03	0,05	0,08	<0,025
	1	< 0,05	< 0,05	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
	3	< 0,05	< 0,05	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 bzw. 0,025 µg/l, Z = Zulauf							

Variante 3 als Filterversuchsanlage seit August 2013 im Praxistest



Testlysimeter 3 (favorisierte Variante) mit 15 Vol.% Pflanzenkohle als Filter (15 m²) ganzjährig im Praxistest

Bewässerungsbetrieb: hydraulische Befruchtung im Regelbetrieb ca. 100 l/m² täglich auf drei Gaben verteilt

Das **Untersuchungsspektrum** umfasste sowohl Wasserproben (monatliche Entnahme) als auch Substratproben

Gemessene Wirkstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Filteranlage

Probennahme	CBZ		CBZ-10-11		Dic		4'Hydro-Dic	
	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
Okt. 2013	0,471	0,043	0,040	< 0,025	8,591	0,663	0,930	< 0,025
Nov. 2013	0,582	0,062	0,080	< 0,025	10,116	0,148	1,486	< 0,025
Dez. 2013	0,510	0,090	0,036	< 0,025	7,525	0,693	6,084	0,067
Jan. 2014	0,442	0,077	0,151	< 0,025	10,626	0,212	1,797	< 0,025
Feb. 2014	0,630	0,070	0,080	< 0,025	3,690	0,420	0,620	0,081
März 2014	0,505	0,080	0,069	< 0,025	2,170	0,567	0,475	0,193
April 2014	0,570	0,060	0,099	0,025	1,850	0,380	0,550	0,193
Juni 2014	2,75	1,30	0,22	0,09	4,05	0,58	< 0,025	< 0,025
Juli 2014	0,78	0,35	0,22	< 0,025	4,15	0,18	< 0,025	< 0,025
Aug. 2014	0,608	0,222	0,263	< 0,025	1,893	0,441	< 0,025	< 0,025
Sept. 2014	0,709	0,169	0,185	< 0,025	4,297	0,186	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

Gemessene Wirkstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Filteranlage

Probennahme	SMX		N4-A-SMX		Cipro	
	Z	A	Z	A	Z	A
Okt. 2013	0,525	0,058	< 0,025	< 0,025	0,120	< 0,025
Nov. 2013	0,830	0,148	< 0,025	< 0,025	0,173	< 0,025
Dez. 2013	0,516	0,158	< 0,025	< 0,025	0,138	< 0,025
Jan. 2014	0,216	0,145	< 0,025	< 0,025	0,120	< 0,025
Feb. 2014	0,660	0,082	< 0,025	< 0,025	0,140	< 0,025
März 2014	0,839	0,042	< 0,025	< 0,025	0,117	< 0,025
April 2014	0,745	0,090	< 0,025	< 0,025	0,098	< 0,025
Juni 2014	0,49	0,09	0,09	< 0,025	0,081	< 0,025
Juli 2014	0,12	0,07	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Aug. 2014	0,221	0,060	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Sept. 2014	0,127	0,037	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

Veränderung typischer Abwasserparameter

Lysimeteranlage

Parameter	Zulauf	Variante 1	Variante 3	Variante 4
pH-Wert	6,9	6,9	7,2	7,1
O ₂ -Gehalt mg/l	3	7	7	7
Temp. °C	17	13	13	13
AFS mg/l	5	< 1	< 1	< 1
TOC mg/l	10,5	- 30%	- 50%	- 60%
CSB mg/l	30	- 30%	- 60%	- 70%
BSB ₅ mg/l	3	- 30%	- 70%	- 80%
Ammonium-N mg/l	0,15	- 90%	- 90%	- 90%
Nitrat-N mg/l	3	- 90%	- 90%	- 90%
Phosphat-P mg/l	0,5	- 90%	- 90%	- 90%

Filteranlage

Parameter	Zulauf	Ablauf
pH-Wert	6,9	7,3
O ₂ -Gehalt mg/l	3	7
Temp. °C	15	13
AFS mg/l	6	1
TOC mg/l	10,9	- 40%
CSB mg/l	32	- 40%
BSB ₅ mg/l	2,6	- 50%
Ammonium-N mg/l	0,2	- 70%
Nitrat-N mg/l	3,5	- 60%
Phosphat-P mg/l	0,5	- 60%

Kleinskalige Säulenversuche im Labor

Dotierungsversuche (Dauer 4 – 6 Monate) mit
Arzneimittelwirkstoffen simulieren den Filterbetrieb im
Zeitraffer

Erkenntnisgewinn zum Adsorptionsvermögen und zur
Lebensdauer der Filter

Hinweise über mögliche Abbauewege/ Metaboliten

Es wurden 3 Varianten getestet (alle unbepflanzt):

Säule 1 (Filtervariante 1): mit 100% Filtersand

Säule 2 (Filtervariante 3): mit 15% Pflanzenkohle und 85% Sand

Säule 3 (Filtervariante 4): mit 30% Pflanzenkohle und 70% Sand

Dotierung mit Arzneiwirkstoffen

Je Säule wurde eine rechnerisch ermittelte 20-Jahresfracht dotiert: in
vier Chargen innerhalb von zwei Wochen:

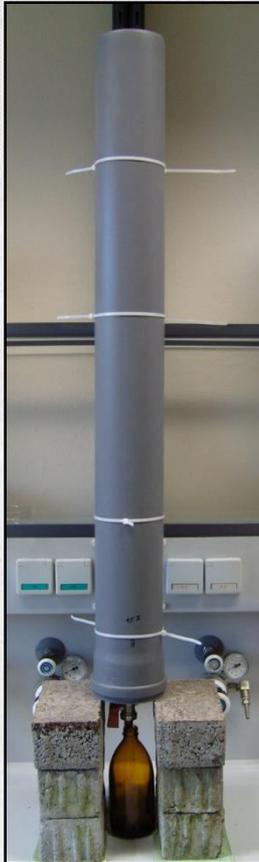
Diclofenac	50 mg	CBZ	16 mg
SMX	10 mg	CIP	4 mg
Hormon	8 µg		

Beaufschlagung mit Wasser entsprechend einer Größenordnung von
80 Liter/m² und Tag (3 Gaben täglich)

Beprobung:

Eluate von allen Betriebsphasen

Substrate nach Versuchsende, Entnahme schichtbezogen



KG-Rohr aus PP

gefördert durch

Arzneistoffe in den Filtereluaten nach Dotierung einer 20-Jahresfracht

Arzneiwirkstoff bzw. Metabolit	Säule 1 100% Sand	Säule 2 15% P.K. als Zugabe	Säule 3 30% P.K. als Zugabe
Ciprofloxacin	< 5%	< 1%	< 1%
Sulamethoxazol	> 90%	< 5%	< 1%
Ace-SMX	30%	< 1%	< 1%
Carbamazepin	> 80%	15%	5%
CBZ-epoxid	30%	< 1%	< 1%
dihydroxy-CBZ	30%	< 1%	< 1%
Diclofenac	> 90%	< 5%	< 2%
4'-hydroxy-Diclofenac	20%	< 1%	< 1%
17- α -Ethinylestradiol	> 90%	< 1%	< 1%

Folgerung: Pflanzenkohlebeigabe sorgt für ein hohes Rückhaltevermögen!

Filterexperimente: gewonnene Erkenntnisse

Konzentrationen von Arzneiwirkstoffen in den Filtervarianten ohne Pflanzenkohle oft deutlich nachzuweisen, z. T. mit nur geringer Reduktion gegenüber Zulaufbelastungen

Konzentrationen von Arzneiwirkstoffen in den Abläufen der Filtervarianten mit Pflanzenkohle liegen oft unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 bzw. 0,025 µg/l und blieben damit meistens unterhalb der Grenze potentieller UQN

Bepflanzte Bodenfilter mit P.K.-Ausstattung können Arzneiwirkstoffe wirksam zurückhalten. Möglicherweise befinden wir uns bei einer Zugabe von 15% Pflanzenkohle in einem „Grenzbereich“, so dass bei besonderen Anforderungen (z. B. Altenpflegeheime usw.) die Beigabe ggf. auf beispielsweise 20 Vol% Pflanzenkohle erhöht werden sollte. Flexibilität ist gegeben.

Möglicherweise ist ein positiver Einfluss der Pflanzen auf die Reinigungsleistung zu erkennen (bisher nicht eindeutig bei AWS aber schon bei Nährstoffen!)

Hormonkonzentrationen (EE2) sind schwer zu bestimmen bzw. zu quantifizieren (< 0,1 ng/l Bestimmungsgrenzen), z.T. waren im Zulauf vereinzelt Spuren zu erkennen, in den Filterabläufen blieben die Konzentrationen < B. G.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Ingo Dobner

e-mail: dobner@uni-bremen.de

Tel: 0421-218-63357

Antje Siol

e-mail: asiol@uni-bremen.de

Tel: 0421-218-63309

Jürgen Warrelmann (Projektleitung)

e-mail: jwa@uni-bremen.de

Tel: 0421-218-63304