

# KARLSRUHER

---

ZUR INGENIEURBIOLOGIE

# BERICHTE

Heft 44

Chemische und biologische  
Gefährdung für Boden und  
Grundwasser durch undichte  
Abwasserkanäle

Pinglin An





Pinglin An

**Chemische und biologische Gefährdung für Boden und Grundwasser durch undichte Abwasserkanäle**

Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie  
Band 44

Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des  
Abwassers, Universität Karlsruhe (TH)

Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. J. Winter

# **Chemische und biologische Gefährdung für Boden und Grundwasser durch undichte Abwasserkanäle**

von  
Pinglin An



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, genehmigt von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), 2007  
Referenten: Prof. Dr. rer. nat. J. Winter, Prof. Dr.-Ing. E.h. H. H. Hahn, PhD

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008  
Print on Demand

ISSN: 0172-8709  
ISBN: 978-3-86644-210-8

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>I.</b>	<b>Danksagung</b>	V
<b>I.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	VI
<b>II.</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	XIII
<b>III.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	XV
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	
1.1	Allgemein	1
1.2	Zustand der Kanalisation in Deutschland	2
1.3	Ziele der durchgeführten Untersuchungen der DFG-Forschergruppe an der Universität Karlsruhe – Schwerpunkt des Institutes für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers	4
1.4	Chemische, biologische und physikalische Prozesse in Boden und Grundwasser.	6
1.4.1	Die energieliefernden Prozesse des organismischen Stoffwechsels	7
1.4.2	Stoffwechselforgänge unter aeroben Bedingungen	9
1.4.2.1	Oxidativer Endabbau von organischer Substanz (Mineralisierung)	9
1.4.2.2	Nitrifikation: Ammonium- und Nitritoxidation	10
1.4.3	Stoffwechselforgänge unter anaeroben Bedingungen	11
1.4.3.1	Methanisierung: Abbau von organischer Substanz unter Luftabschluss	12
1.4.3.2	Denitrifikation- Nitratreduktion	13
1.4.3.3	Desulfurikation- Sulfatreduktion	14
1.4.4	Geochemische Reaktionen und physikalische Prozesse	15
1.4.4.1	Sorption	17
1.4.4.2	Lösung und-Fällung	19
1.4.4.3	Redoxreaktion	20
1.4.4.4	Stofftransport und Filtration	23
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	
2.1	Analytische Methoden	26
2.1.1	CSB-Bestimmung	26
2.1.2	Ammonium-Bestimmung	27
2.1.3	TKN (Total Kjeldahl Stickstoff)-Bestimmung	28
2.1.4	Nitrat-Bestimmung	30
2.1.5	DIC/DOC-Bestimmung	31

# Inhaltsverzeichnis

---

2.1.6	SAK–Bestimmung (Spektraler Absorptionskoeffizient) .....	31
2.1.7	Sauerstoff, Kohlendioxid und Methan-Bestimmung .....	32
2.1.8	Atomabsorptionsspektrometrie zur Bestimmung von Schwermetallen .....	32
2.1.9	TS (Trockensubstanz)- und oTS (organische Trockensubstanz)– Bestimmung ...	36
2.1.10	pH und elektrische Leitfähigkeits-Bestimmung .....	37
2.1.11	Kohlenhydrat–Bestimmung .....	37
2.1.12	Anionen und Kationen-Bestimmung .....	38
2.1.13	Keimzahl- Bestimmung .....	44
2.2	Versuchsanlage .....	47
2.2.1	Simulation der Abwasserversickerung aus undichten Kanälen in Flussniederungen in der Bodensäule .....	47
2.2.2	Gesättigte und ungesättigte Bodensäulen .....	48
2.2.3	Die Bodensäulen mit Zulauf der verschiedenen Abwasserfraktionen .....	50
2.2.4	Gelöster Anteil des kommunalen Abwassers in den geschlossenen anaeroben und ungeschlossenen aeroben Säulen .....	51
2.2.5	Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen .....	52
2.2.5.1	Schüttelversuche zur Adsorption der Schwermetalle . .....	52
2.2.5.2	Batchversuch zur Adsorption von Schwermetallionen an Sand als Adsorbens ...	53
2.2.5.3	Schwermetalle in verschiedenen Bodensäulen .....	53
2.2.5.3.1	Schwermetalladsorption und -elution in geschlossenen und offenen Sandsäulen mit gelöster Fraktion des kommunalen Abwassers .....	54
2.2.5.3.2	Schwermetalladsorption und -elution in gesättigten und ungesättigten Sandsäulen .....	54
2.2.5.3.3	Schwermetalladsorption in einer neuer Sandsäule, in einer alten Sandsäule (mit Biofilm) und in einer Säule mit Schlammschicht (aus Schmutzdecke) .....	55
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	
3.1	Vergleich zweier ungesättigter Sandsäulen für wechselnde, stark voneinander abweichende Durchflussraten .....	56
3.1.1	Versickerung von kommunalem Abwasser in Sandsäulen mit unterschiedlichen Durchflussraten (Sickerstrecke: 1,25 m) .....	56
3.1.2	Umsetzungen des CSB und Stickstoff in den ungesättigten Sandsäulen mit unterschiedlichen Durchflussraten .....	60
3.1.3	pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in den ungesättigten Sandsäulen .....	65

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2	Vergleich des Sickerhaltens und des Abbaues organischer Komponenten in einer gesättigten Sandsäule mit dem in einer ungesättigten Sandsäule .....	67
3.2.1	Tracerversuche und hydraulische Charakteristik in den gesättigten und ungesättigten Sandsäulen .....	67
3.2.2	CSB, DOC und SAK <sub>254</sub> -Änderungen in der abwassergesättigten und ungesättigten Sandsäule .....	69
3.2.3	Stickstoff-Änderung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule .....	76
3.3	Vergleich der Versickerung von kommunalem Abwasser, der Partikelfraktion des Abwassers und des gelösten Anteils .....	79
3.3.1	Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und der hergestellten Abwasserfraktionen .....	79
3.3.2	Tracerversuch und hydraulische Charakteristik .....	86
3.3.3	Stickstoffbilanz des kommunalem Abwassers, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion durch Sandsäulen .....	88
3.3.4	Massenbilanz des CSB-Abbaus und-Rückhalts in Sandsäulen, durch die kommunales Abwasser, der gelöste Anteil und die Partikelfraktion von kommunalem Abwasser versickert wurden .....	91
3.3.5	Vergleich der Konzentration von Kohlenhydraten des Zulaufs und Ablaufs der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion, sowie des kommunalen Abwassers bei der Versickerung durch Sandsäulen .....	94
3.3.6	Methan, Sauerstoff und Kohlendioxid-Veränderungen im kommunalen Abwasser, in der Partikelfraktion und im gelösten Anteil des Abwassers in den Sandsäulen während der Versickerung .....	98
3.3.7	Keimzahlverteilung in den Sandsäulen während der Versickerung der gelösten Fraktion, der resuspendierten Partikelfraktion und von kommunalem Abwasser in einer Sandsäule .....	102
3.4	Vergleich der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser in einer geschlossenen und einer offenen Sandsäule .....	106
3.4.1	Vergleich der CSB, SAK <sub>254</sub> und DOC-Konzentration und Elimination während der Versickerung der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers in der geschlossenen und offenen Sandsäule .....	107
3.4.2	Vergleich von Stickstoffverbindungen in der gelösten Fraktion des Abwassers mit denen im Ablauf der geschlossenen und offenen Säule .....	110
3.4.3	Vergleich von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit des Zulaufs und	

# Inhaltsverzeichnis

---

	Ablaufs der geschlossenen und offenen Säule bei Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser .....	113
3.4.4	Vergleich der Anionen und Kationen in der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers mit den Ionenkonzentrationen im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäulen .....	117
3.4.5	Keimzahlverteilung in der geschlossenen und offenen Sandsäule nach der Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser .....	121
3.5	Vergleich der Stickstoffänderung im kommunalen Abwasser und im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers während der Abwasserversickerung bei Verwendung von Schläuchen aus Silikon- bzw. PVC-Gummi .....	123
3.6	Diskussion der Umsetzungen der organischen Stoffe und des Stickstoffs in den Sandsäulen .....	127
3.6.1	Umsetzungen der organischen Stoffe im CSB, DOC und SAK <sub>254</sub> in den verschiedenen Sandsäulen .....	128
3.6.2	Umsetzung von Stickstoff in den verschiedenen Sandsäulen .....	132
3.6.3	Verteilungen der Gesamtkeimzahlen in den verschiedenen Sandsäulen .....	134
3.7	Schwermetalle .....	136
3.7.1	Schüttelversuche zur Absorption der Schwermetalle .....	138
3.7.2	Batchversuch für Absorption von Schwermetallionen an Sand als Adsorbens ...	139
3.7.3	Schwermetalle in verschiedenen Sandsäulen .....	143
3.7.3.1	Schwermetalladsorption und -elution in geschlossenen und offenen Sandsäulen bei der Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser .....	143
3.7.3.2	Schwermetalladsorption und -elution in gesättigten und ungesättigten Sandsäulen .....	147
3.7.3.3	Schwermetalladsorption in einer neuen Sandsäule, einer alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule und in der Schlammschicht (Schmutzdecke) .....	151
3.7.4	Die Immobilisierung der Schwermetalle in der Sandsäule mit verschiedenen Zuläufen des kommunalen Abwassers .....	155
3.7.5	Diskussion der Immobilisierung der Schwermetalle mit Sand und Sandsäulen ...	158
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>163</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>166</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>174</b>

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Mitarbeiter am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers in der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Karlsruhe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Josef Winter für die Unterstützung, Betreuung und Beratung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E.h, H. H. Hahn, Ph.D. danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Meinen Dank möchte ich ferner Frau PD Dr. rer. nat. Claudia Gallert, Herr Dr. Jianmin Hua und den Mitarbeitern am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers der Universität Karlsruhe aussprechen.

Frau Renate Anschütz und Frau Rüdiger-Albers danke ich für die Unterstützung bei der chemischen Analytik und den bakteriellen Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Dipl. Chemiker Frederik Klöwer für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gibt meiner Frau, Qiao Gu und meinen Tochter, Qi An, die mit viel Geduld und Ermutigung meine Arbeit begleitet haben.

Pinglin An

Karlsruhe, 2007

## Abbildungsverzeichnis

---

- Abb.1.1: Abbau von komplexen organischen Verbindungen unter Luftabschluss durch das Zusammenwirken von unterschiedlichen fakultativ anaeroben Bakterien ( Janke 2002)
- Abb.1.2: Teilschritte der Denitrifikation nach Cypionka (1999)
- Abb.2.1: Eichkurve für die CSB-Analyse
- Abb.2.2: Eichkurve für die Ammoniumstickstoff-Analyse
- Abb.2.3: Eichkurve für die Nitratstickstoff-Analyse
- Abb.2.4: Hohlkatodenlampen als Lichtquelle in der AAS
- Abb.2.5: Eichkurve für die Kohlenhydrat –Analyse: Glucose
- Abb.2.6: Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems
- Abb.2.7: Schematisierte Schadstoffausbreitung aus defekten Abwasserkanälen – Simulation des Zentralbereiches in Bodensäulen
- Abb.2.8: Schema der ungesättigten Säule 4 und Säule 5
- Abb.2.9: Schema der gesättigten Säule 4 und der ungesättigten Säule 5
- Abb.2.10: Schema der Bodensäulen mit Zulauf der verschiedenen Abwasserfraktionen
- Abb.2.11: Schema der geschlossenen und oben offenen Bodensäulen mit Zulauf der gelösten Fraktion
- Abb.2.12: Versuchsanlage zur Schwermetallelimination mit einer neuen Sandsäule, einer eingefahrenen Sandsäule und einer Säule mit nur der Schlammschicht (Schmutzdecke, gesammelt von verschiedenen Säulen)
- Abb.3.1.1: Die Sickerrate der ungesättigten Sandsäulen 4 und 5
- Abb.3.1.2: Schichtaufbau in überstauten Sandsäulen. Nur die ersten cm des überstauten Abwassers sind aerob
- Abb.3.1.3: CSB-Konzentration des Zulaufs und Ablauf der Sandsäule 4 und 5
- Abb.3.1.4: CSB-Elimination in der Sandsäule 4 und 5, CSB-Konzentration des Zulaufs
- Abb.3.1.5: Stickstoff-Bilanzierung des Abwassers und des Sickerwassers in den ungesättigten Sandsäulen 4 und 5
- Abb.3.1.6: pH-Wert des Zulaufes und Ablaufes der Sandsäulen 4 und 5
- Abb.3.1.7: Elektrische Leitfähigkeit des Zulaufs und Ablaufs der ungesättigten Sandsäulen 4 und 5
- Abb.3.2.1: Sickerraten von kommunalem Abwasser durch eine gesättigte und ungesättigte Sandsäule
- Abb.3.2.2: Hydraulische Aufenthaltszeit bei der Versickerung von Abwasser in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.3: Vergleich des CSB im Zu- und Ablauf des Abwassers der gesättigten und ungesättigten Sandsäulen
- Abb.3.2.4: Mittelwert der CSB-Eliminationsleistung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule während einer Regenwetter- bzw. Trockenwetterperiode

- Abb.3.2.5: CSB-Elimination in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.6: Vergleich des SAK<sub>254</sub> im Zu- und Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.7: Vergleich der SAK<sub>254</sub>-Elimination in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.8: Vergleich des DOC im Zu- und Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.9: Vergleich der DOC-Elimination in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.10: Elimination von CSB<sub>gesamt</sub>, CSB<sub>gelöst</sub>, SAK<sub>254</sub>, DOC in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.11: Vergleich der Stickstoffanteile im Abwasser und im Sickerwasser der gesättigten und ungesättigten Sandsäule (25.09.2002 bis 28.08.2003)
- Abb.3.2.12: Vergleich des CSB und SAK<sub>254</sub> in Zulauf und Ablauf 4 und 4\* (siehe Abb. 2.9) der gesättigten Sandsäule
- Abb.3.2.13: Vergleich der drei wichtigsten Stickstoffkomponenten im Zulauf und Ablauf 4 und 4\* der gesättigten Sandsäule
- Abb.3.3.1: Für die Versickerungsexperimente verwendetes Abwasser (frisches kommunales Abwasser) und Abwasserfraktionen
- Abb.3.3.2: Für die Versickerungsexperimente verwendetes Abwasser und Abwasserfraktionen (kommunales Abwasser eine Woche später)
- Abb.3.3.3: CSB-Elimination aus kommunalem Rohabwasser (a), der löslichen (b) und der partikulären Fraktion (c) bei einer konstanten Versickerungsrate von 800 mL/d
- Abb.3.3.4: Korrelation von Gesamt-CSB und CSB-Elimination in mechanisch vorgereinigtem kommunalen Abwasser und in der Partikelfraktion von kommunalen Abwasser. Die lineare Regression ergibt die Gleichungen (1) und (2)
- Abb.3.3.5: Elution von KCl in Sandsäulen mit Leitungswasser, kommunalem Abwasser und der löslichen Fraktion von kommunalem Abwasser bei einer konstanten Sickerrate von 800 mL/d
- Abb.3.3.6: Durchschnittliche Aufenthaltszeit von KCl in Sandsäulen für Leitungswasser, kommunales Abwasser und die lösliche Fraktion von kommunalem Abwasser für verschiedene Auftragsmengen
- Abb.3.3.7: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule, die 40 Monate mit kommunalem Abwasser beschickt wurde
- Abb.3.3.8: Massenbilanz für CSB-Abbau und –Rückhalt in einer Sandsäule (1,1m), durch die das kommunale Abwasser versickert.
- Abb.3.3.9: Massenbilanz für CSB-Abbau und CSB-Rückhalt in einer Sandsäule, durch die 33 Monate die Partikelfraktion von kommunalem Abwasser versickert werde.

- Abb.3.3.10: Vergleich der Konzentration von Kohlenhydraten im Zulauf und Ablauf der Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und mit gesiebttem kommunalem Abwasser beschickt wurden
- Abb.3.3.11: Kohlenhydratelimination aus der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und aus kommunalem Abwasser in der Sandsäule
- Abb.3.3.12: CH<sub>4</sub>-, O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>- Änderung in einer Sandsäule bei der Versickerung von kommunalem Abwasser
- Abb.3.3.13: CH<sub>4</sub>-, O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Änderungen in einer Sandsäule bei der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser
- Abb.3.3.14: Gesamte aerobe Bakterien des Biofilms in den Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion bzw. mit kommunalem Abwasser beschickt wurden
- Abb.3.3.15: Gesamte anaerobe Bakterien des Biofilms in Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und mit kommunalem Abwasser drei Jahre lang beschickt wurden
- Abb.3.3.16: Verteilung von coliformen Keimen im Biofilm von Sandsäulen nach 3-jähriger Versickerung der gelösten Fraktion bzw. der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser bzw. von kommunalem Abwasser selbst
- Abb.3.3.17: Verteilung von *Escherichia coli* im Biofilm von Sandsäulen nach 3-jähriger Versickerung der gelösten Fraktion bzw. der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser bzw. von kommunalem Abwasser selbst
- Abb.3.4.1: CSB-Konzentration des Zulaufs (lösliche Fraktion von kommunalem Abwasser) und Ablaufs einer geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.2: SAK<sub>254</sub> im Zulauf und Ablauf einer geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.3: DOC-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf einer geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.4: Vergleich der CSB, SAK, DOC-Elimination aus der gelösten Fraktion des Abwassers nach der Versickerung in einer geschlossenen (anaeroben) und offenen (aeroben) Sandsäule
- Abb.3.4.5: Gehalt von Stickstoffverbindungen in der gelösten Fraktion des Abwassers und im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.6: Vergleich des pH-Wertes der gelösten Fraktion des Abwassers mit dem pH im Zulauf und Ablauf der geschlossen und offenen Sandsäule

- Abb.3.4.7: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der gelösten Fraktion des Abwassers mit der im Zulauf und Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.8: Sulfat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.9: Phosphat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Abb.3.4.10: Kultivierbare Gesamtpopulation aerober Bakterien (einschließlich von denitrifizierten Bakterien) in der geschlossenen Sandsäule nach 45 Monaten und in der offenen Sandsäule nach 21 Monaten Versickerzeit der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser
- Abb.3.4.11: Kultivierbare Gesamtpopulation anaerober Bakterien in der geschlossenen Sandsäule nach 45 Monaten und in der offenen Sandsäule nach 21 Monaten Versickerzeit der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser
- Abb.3.5.1: Schema des Zulaufs von kommunalem Abwasser und des gelösten Anteils des kommunalen Abwassers in die Sandsäulen. Die Schlauchverbindungen waren aus Silikon- bzw. PVC-Schläuchen.
- Abb.3.5.2: Stickstoff-Bilanzierung der Versickerung von kommunalem Abwasser nach Zuleitung mit Silikon- und PVC-Schläuchen
- Abb.3.5.3: Stickstoff-Bilanzierung der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser nach Zuleitung mit Silikon- und PVC-Schläuchen von kommunalem Abwasser nach Zuleitung mit Silikon- und PVC-Schläuchen
- Abb.3.5.4: CSB-Elimination beim Auftrag des kommunalen Abwassers, bzw. des gelösten Anteils (als Zulauf-2 bezeichnet) und im Ablauf bei Verwendung von PVC Schläuchen
- Abb.3.7.1: Adsorptionsisothermen für die Schwermetalle Kupfer, Chrom, Eisen und Mangan
- Abb.3.7.2: Cr-Adsorption an Sand mit Milliporewasser und dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers bei aerober und anaerober Inkubation (Zahlenwerte in der Regende: Konzentrationen in mg/l)
- Abb.3.7.3: Änderung des pH-Wertes in Schwermetalle- Lösungen in Milliporewasser und dem gelösten Anteil von kommunalen Abwasser während der Adsorption an Sand unter aeroben und anaeroben Bedingungen
- Abb.3.7.4: Schwermetallkonzentration des Sickerwassers in der offenen Sandsäule
- Abb.3.7.5: Schwermetallkonzentration des Sickerwassers in der geschlossenen Sandsäule
- Abb.3.7.6: pH-Wert des Zu- und Ablaufs der offenen und geschlossenen Sandsäule

## Abbildungsverzeichnis

---

- Abb.3.7.7: Bilanz der Schwermetalle in den geschlossenen und offenen Sandsäulen nach 38 Tagen
- Abb.3.7.8: Schwermetall-Ablaufkonzentrationen in der ungesättigten Säule (Aufgabe von je 100 mg pro Schwermetallspecies)
- Abb.3.7.9: Schwermetall-Ablaufkonzentration in der gesättigten Säule (Aufgabe von je 100 mg/L pro Schwermetallspecies)
- Abb.3.7.10: Bilanz des Schwermetallrückhaltes in der gesättigten und ungesättigten Bodensäule nach Auftrag von je 100 mg/L Schwermetallionen (6 unterschiedliche Schwermetalle) nach 43 Tagen Elution
- Abb.3.7.11: pH-Wert -Änderung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule nach Auftrag von je 100 mg/L Schwermetallionen (6 unterschiedliche Schwermetalle)
- Abb.3.7.12: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S12 (neue Sandsäule) nach einmaliger Dotierung
- Abb.3.7.13: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S13 (alte Sandsäule, mit Biofilm bewachsen) nach einmaliger Dotierung
- Abb.3.7.14: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S14 (Schlammschicht) nach einmaliger Dotierung
- Abb.3.7.15: Bilanzierung der Schwermetalle in der neuen Sandsäule, der alten Sandsäule und der Schlammschicht
- Abb.3.7.16: pH-Wert Änderung im Ablauf der neuen Sandsäule, der alten Sandsäule und der Säule mit der Schlammschicht nach Zugabe der Schwermetalllösungen.
- Abb.3.7.17: Rückhalt von Schwermetallen in einer gesättigten und einer ungesättigten Sandsäule bei Versickerung von kommunalem Abwasser
- Abb.3.7.18: Adsorption von Schwermetallen in den Sandsäulen, in denen die Partikelfraktion, die gelöste Fraktion von kommunalem Abwasser und mechanisch gereinigtes kommunales Abwasser versickert wurden.
- Anlage 3.1.1: Vergleich der  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs von Sandsäule 4 und Sandsäule 5
- Anlage 3.1.2: Vergleich der  $\text{NO}_3\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs von Sandsäule 4 und Sandsäule 5
- Anlage 3.2.1: Vergleich der TKN-Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und einer ungesättigten Sandsäule
- Anlage 3.2.2: Vergleich der  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Anlage 3.2.3: Vergleich der  $\text{NO}_3\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und ungesättigten Sandsäule

- Anlage 3.3.1: Vergleich der Ammonium Konzentration des Zu- und Ablaufs von Sandsäulen kommunalem Abwasser, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion  
Zu-6: Zulauf Partikelfraktion  
Zu-9: Zulauf kommunales Abwasser  
Zu-10: Zulauf gelöster Anteil des kommunalen Abwassers
- Anlage 3.3.2: Vergleich der Nitrat-Konzentration des Ablaufs von Sandsäulen, durch die kommunales Abwasser, der gelöste Anteil und die Partikelfraktion versickert wurden
- Anlage 3.3.3: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule, die 40 Monate mit dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers beschickt wurde
- Anlage 3.3.4: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule die 33 Monate mit der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser beschickt wurde
- Anlage 3.3.5: CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> Änderungen in der Sandsäule in verschiedenen Tiefen während der Versickerung der Partikelfraktion
- Anlage 3.4.1: Durchflussrate der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.2: Hydrogenkarbonat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.3: Calcium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.4: Magnesium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.5: Natrium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.6: Kalium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.7: Ammonium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.8: Nitrat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.4.9: Chlorid Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule
- Anlage 3.7.1: Adsorptionsisothermen für die Schwermetalle Nickel, Kobalt und Zink
- Anlage 3.7.2: Cu-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelösten Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.3: Fe-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen

## Abbildungsverzeichnis

---

- Anlage 3.7.3.1: Ablaufkonzentration in den ungesättigten Säule bei 50 mg/L Anteil der aufgeführten Schwermetalle im Säulenzulauf
- Anlage 3.7.3.2: Ablaufkonzentration in den gesättigten Säule bei 50 mg/L Anteil der aufgeführten Schwermetalle im Säulenzulauf
- Anlage 3.7.3.3: Rückhaltevermögen von Schwermetallionen in den gesättigten und ungesättigten Bodensäulen (50mg/L eines jeden Schwermetalls)
- Anlage 3.7.3.4: pH-Wert Veränderung in den gesättigten und ungesättigten Bodensäulen nach Versickerung von Schwermetallösungen mit je 50 mg/L der in Abb. 3.7.3.3 aufgeführten Schwermetalle
- Anlage 3.7.4: Mn-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.5: Ni-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.6: Co-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.7: Cd-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.8: Pb-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen
- Anlage 3.7.9: Zn-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen

## Tabellenverzeichnis

---

- Tabelle 1.1: Zustand der Kanalisation (1); (Angaben nach Berger et al. 2002)
- Tabelle 1.2: Zustand der Kanalisation (2); (Angabe nach Berger et al. 2002)
- Tabelle 1.3: Relative Bindungsstärke von Schwermetallen an verschiedene Sorbenten (nach Bunzl et al. 1976)
- Tabelle 1.4: Wichtige Reduktionsreaktionen im Boden mit Potentialbereichen (nach Bohn et al. 1985)
- Tabelle 2.1: Arbeitsbereiche des Analysenverfahrens
- Tabelle 2.2: Einwaage und Vorbehandlung der Reagenzien für Stammlösungen
- Tabelle 2.3: Arbeitsbereiche des Analysenverfahrens
- Tabelle 2.4: Einwaage und Vorbehandlung der Reagenzien für Stammlösungen
- Tabelle 2.5: Schwankungsbreite der Zusammensetzung des Abwassers aus Trocken- und Regenwetterperioden
- Tabelle 3.1.1: Mittelwert der Sickerraten in drei Zeitbereichen
- Tabelle 3.1.2: Mittelwert der CSB-Elimination für drei verschiedene Bereiche von Durchflussraten
- Tabelle 3.1.3: Stickstoff-Bilanzierung in der ungesättigten Sandsäule 4 und 5
- Tabelle 3.2.1: Hydraulische Aufenthaltszeit bei der Versickerung von Abwasser in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule
- Tabelle 3.2.2: Verhältnis der CSB, DOC, SAK<sub>254</sub>, des Zulaüfs<sub>gelöst</sub>, und des Ablaufs in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule
- Tabelle 3.2.3: Stickstoff-Bilanzierung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule (25.09.2002 bis 28.08.2003)
- Tabelle 3.3.1: Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und von Abwasserfraktionen (Hua et al. 2004)
- Tabelle 3.3.2: Restverschmutzung des Säulenablaufes und Effizienz der Elimination, C/N/P- Restverschmutzung im Ablauf der Sandsäulen
- Tabelle 3.3.3: Stickstoff- Bilanzierung für die Versickerung des kommunalen Abwassers, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion in Sandsäulen nach 33 und 40 Monaten Betriebszeit
- Tabelle 3.4.1: Stickstoff-Bilanzierung in der geschlossenen und offenen Sandsäule nach Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser
- Tabelle 3.4.2: Gashaushalt in verschiedenen Tiefen in der geschlossenen Sandsäule
- Tabelle 3.4.3: Gashaushalt in verschiedenen Tiefen in der offenen Sandsäule
- Tabelle 3.4.4: pH, Leitfähigkeit (Lf), Kationen und Anionen der gelösten Fraktion des Abwassers verglichen mit dem Ablauf aus der geschlossenen und offenen Sandsäule (01.09.2005 – 03.11.2005)

Tabelle 3.7.1: Schwermetallkonzentration des Zulaufs und Ablaufs und % Rückhalt in der Sandsäule, mit der Partikelfraktion, der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser und mit mechanisch vorgereinigtem kommunalen Abwasser.

**Abkürzungsverzeichnis**

AMP	Adenosinmonophosphat
APS	Adenosinphosphosulfat
ATP	Adenosintriphosphat
ASS	Atom-Absorptions-Spektrometrie
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen
CSBgesamt	Chemischer Sauerstoffbedarf einer homogenisierten Probe
CSBgelöst	Chemischer Sauerstoffbedarf des gelösten Anteils einer
Probe	
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
DNS	Desoxyribonucleinsäure
DOC	Gelöster Kohlenstoff
EPS	Extrazellulären polymeren Substanz
GC	Gaschromatographie
GKZ	Gesamtkeimzahl
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit
IC	Ionenchromatographie
KBE	Kolonie bildende Einheit
NOM	natürliche organische Substanzen
OTS	organische Tockensubstanz
Pi	Phosphat
PPi	Pyrophosphat
RNS	Ribonucleinsäure
SAK <sub>254</sub>	Spektraler Adsorption Koeffizient bei 254 nm
TKN	Gesamter Kjeldahl Stickstoff
TS	Trockensubstanz

Synonyme  
Durchflussrate

- = Sickerrate in offenen Sandsäulen
- = Zwangssickerrate in geschlossenen Sandsäulen
- = Durchlauf



# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemein

Wasser ist eines der vier Grundelemente. Es ist ein wesentlicher Bestandteil der Natur. Rund 70 % der Erdoberfläche sind von Wasser bedeckt. Insgesamt beträgt die Menge an Wasser, die sich auf der Erde befindet etwa  $1,38 \times 10^9$  km<sup>3</sup>. Allerdings sind hiervon nur ca. 2,6 % Süßwasser bzw. 36 Millionen km<sup>3</sup>. Ca. 77 % des Süßwassers ist in Gletschern und Polareis festgelegt. Hieraus ergibt sich, dass nur 0,3 % des gesamten Wassers innerhalb eines mobilen Kreislaufes in Flüssen, Seen und dem Grundwasser zur Verfügung stehen (Fuchs und Hahn 2000, Svoboda 2002).

In Deutschland wird der Trinkwasserbedarf bis zu 72 % aus Grundwasser gedeckt, wobei bereits 10 bis 15 % der nutzbaren Grundwasservorkommen als anthropogen belastet gelten (Toussaint 1995). Die chemische Beschaffenheit des Grundwassers (Mineralstoffgehalt) wird zum einen durch Lösungsprozesse im Aquifer und somit von der geologischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters bestimmt, zum anderen werden auch Stoffe (z.B. Schadstoffe) durch das Niederschlags- und Sickerwasser in den Grundwasserleiter eingetragen. Vor allem oberflächennahe Grundwässer in ländlichen Räumen weisen oftmals großflächige Belastungen mit Nitrat und Pestiziden auf. Lokal können Schadstoffbelastungen des Grundwassers durch Altablagerungen in der ungesättigten Bodenzone eintreten.

Neben den flächenhaften Einträgen von Schadstoffen in den Untergrund über die Landwirtschaft kann auch die Exfiltration des Abwassers aus schadhafter Kanalisation ein wesentliches Gefährdungspotential für das Grundwasser darstellen. Häusliche, gewerbliche oder industrielle Abwässer werden über die Kanalisation den Kläranlagen zugeführt. Aufgrund von mechanischem Verschleiß (ungeeignete Werkstoffe, Abrieb und Kavitation, Rohrbrüchen bei zu hohen Auflasten, etc.), chemisch-physikalischen Prozessen (Korrosion)

und mikrobiologischen Vorgängen (biogene Schwefelsäure-Korrosion) treten Schäden in den Abwasserkanälen auf, die zu Leckagen führen.

### **1.2 Zustand der Kanalisation in Deutschland**

Aus Umfragen der ATV von 2001 bzw. der DWA von 2004 (Berger et al. 2002, Berger und Lohhaus 2005), an denen sich 162 Kommunen und Abwasserverbände in Deutschland beteiligten, liegt aktuelles Datenmaterial zur Altersverteilung, zum Rohrmaterial, zu den Kanalschäden und Zustandsklassen der Abwasserkanäle vor, aus dem der erforderliche Sanierungsbedarf abgeleitet werden kann. Die Kanallängen werden für die öffentliche Kanalisation mit insgesamt 445.728 km veranschlagt, wobei auf die Mischwasserkanäle (MW) 226.532 km, Schmutzwasserkanäle (SW) 134.312 km und Regenwasserkanäle (RW) 84.887 km entfallen. Der Anteil der Grundstücksentwässerungsleitungen, die MW-, SW- und RW- Kanäle nicht einschließen, ist mit ca. 1.500.000 km mehr als dreimal so hoch.

Die Altersverteilung weist aus, dass über 65 % der erdverlegten Rohrleitungen in den letzten 50 Jahren gebaut wurden, aber auch noch Kanäle genutzt werden, die älter als 100 Jahre sind (Tabelle 1.1). Die statistische Auswertung der Kanalschäden verdeutlicht, dass schadhafte Anschlüsse (27 %) und Risse (19 %) überwiegen und Korrosionsschäden, Lageabweichungen, Hindernisse, Wurzeleinwuchs und undichte Muffen mit etwa gleichem Anteil von 7 bis 10 % folgen (Tabelle 1.2). Die Auswertung der Zustandsklassen ZK 0 bis ZK 4 lässt einen langfristigen Handlungsbedarf (für ZK 4) bei ca. 70 % der Schäden erkennen. Sofortiger Handlungsbedarf für die ZK0 und ZK1 besteht für 7 % der Kanalschäden, kurzfristiger (ZK 2) und mittelfristiger (ZK 3) Handlungsbedarf besteht für 24 % der untersuchten Kanallängen und erfordert Kostenaufwendungen von ca. 45 Mrd. Euro (Ulrich 2004).

## Einleitung

Tabelle 1.1: Zustand der Kanalisation (1); (Angaben nach Berger et al. 2002)

<b>Altersverteilung</b>		<b>Rohrmaterial</b>	
• Unbekannt	6 %	• sonstige	1,5 %
• > 100 a	4 %	• Guss/Stahl	1,5 %
• 76 bis 100 a	14 %	• Kunststoff	2,0 %
• 51 bis 75 a	10 %	• Mauerwerk	3,0 %
• 26 bis 50 a	36 %	• Faserzement	2,0 %
• 0 bis 25 a	30 %	• Beton/Stahlbeton	46,5 %
		• Steinzeug	43,5 %

Tabelle 1.2: Zustand der Kanalisation (2) (Angabe nach Berger et al. 2002)

<b>Kanalschäden</b>		<b>Zustandsklassen</b>	
• Sonstige	11 %	• ZK0 + ZK1	7 %
• Korrosion	7 %		sofortiger Handlungsbedarf
• Lageabweichung	10 %	• ZK 2	10 %
• Hindernis	9 %		kurzfristiger Handlungsbedarf
• Wurzel	7 %	• ZK 3	14 %
• Schadhafter Anschluss	27 %		mittelfristiger Handlungsbedarf
• Riss	19 %	• ZK 4	69 %
• Undichte Muffe	10 %		kein Handlungsbedarf

Nach einer Hochrechnung versickern in der Bundesrepublik jährlich mehrere 100 Mill. m<sup>3</sup> Abwasser aus beschädigten Kanalisationssystemen. Das entspricht einem aus den Kanälen in den Untergrund entweichenden Anteil von ca. 5-25 % der gesamten Abwassermenge (Eiswirth 1995). Durch schadhafte öffentliche Kanalisationen versickern große Mengen Abwasser in

den Untergrund und können auf diese Weise Boden und Grundwasser gefährden (Dohmann und Hausmann 1996).

Neben dem Aufzeigen der Gefahren, die aus der Abwasserversickerung resultieren, vor allem der unkontrollierten und nicht sachgemäßen Versickerung, darf die Fähigkeit des Bodens zu sehr komplexen und weitgehenden Reinigungsmechanismen nicht aus der Betrachtung heraus genommen werden. Unter der Abwasserversickerung ist das Einsickern (Infiltration) und Durchsickern von Abwasser in bzw. durch den Porenraum eines Lockergesteinkörpers zu verstehen. Nach überwiegend vertikaler Passage des Abwassers durch den ungesättigten Sickerraum (Untergrund verschiedenen geologischen Aufbaus) wird die Grundwasseroberfläche erreicht.

### **1.3 Ziele der durchgeführten Untersuchungen der DFG-Forschergruppe an der Universität Karlsruhe – Schwerpunkt des Institutes für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers**

Ziel unserer Untersuchungen war es, den Abbau bzw. die Immobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen des Abwassers vom undichten Abwasserkanal bis zum Grundwasserspiegel durch biologische und chemische Umsetzungen aufzuzeigen und zu quantifizieren. Für unterschiedliche Reaktionsbedingungen sollen die gasförmigen und gelösten Reaktionsprodukte, die Biomasse und die gelösten und nicht gelösten Masseanteile im nicht abbaubaren Anteil des Ablaufes quantifiziert werden. Dazu werden die Bedingungen, die im Untergrund vorherrschen in Säulenversuchen für die Länge der Sickerstrecke simuliert und abschnittsweise in Zonen eingeteilt und in deutlich weiteren Grenzen, als dies mit dem gemeinsam betriebenen „schadhafen“ Modellabwasserkanal in der Kläranlage Neureut möglich ist, variiert. Unter anderem soll das Verhalten bei Stresssituationen (starke Substratlimitierung, Substratüberlastung, Hemmwirkungen durch Schwermetallionen, Sulfat/Sulfid oder

chlororganische Verbindungen, pH-Schwankungen etc.) bezüglich biologischer/chemischer/physikalisch-adsorptiver Reaktionsanteile und deren Auswirkung auf mögliche Belastungen des Grundwassers untersucht werden. Bei gleichbleibender Sauerstoffverfügbarkeit im Untergrund stellen sich bei der Mineralisierung der organischen Substanzen des Abwassers mit der Entfernung von der Abwasseraustrittsstelle unterschiedliche Sauerstoffsättigungsgrade ein.

In den kontinuierlichen Versuchsansätzen soll nach Abschluss der aeroben Versuche die Veränderung der Abbaueigenschaften und der Biomassekonzentration beim Übergang von aeroben zu anaeroben Kulturbedingungen untersucht werden.

Als ein praxisrelevanter Parameter soll in den Säulenversuchen die sich ändernde Wasser-, Salz- und Schwermetallionenmobilität bestimmt werden, da dadurch die Aufenthaltszeit von organischen und anorganischen Verunreinigungen und deren Umsatzgrad im Untergrund wesentlich mitbestimmt wird.

1) Um den Abbau der Stoffe bei hohem und niedrigem Grundwasserspiegel zu ermitteln, benutzten wir *zwei parallele Säulen ( je 1,25 m )*. Eine davon wird mit Abwasser gesättigt (überstaut) betrieben, die andere ungesättigt zum Vergleich mitgeführt.

2) Um den Abbau der gelösten Fraktion in kommunalem Abwasser mit dem unbehandelten Abwasser und der Partikelfraktion zu vergleichen, bauten wir *drei parallele Säulen ( je 1,1 m lang )*, die mit dem kommunalem Abwasser, der Partikelfraktion und dem gelösten Anteil beschickt wurden.

3) Um den Abbau der gelösten Fraktion in kommunalem Abwasser unter geschlossenen (strikt anaeroben) und ungeschlossenen (aeroben) Bedingungen zu vergleichen, bauten wir *zwei parallele Säulen auf ( je 1,1 m lang )*, die beide mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt wurden .

4) Die Sorptionsisothermen bei verschiedenen Randbedingungen sollten in Batch-Versuchen verglichen werden. Eine Bilanzierung der Schwermetalle in den verschiedenen Bodensäulen sollte vorgenommen werden.

### **1.4 Chemische, biologische und physikalische Prozesse in Boden und Grundwasser**

Die hohen Leitungsverluste in Abwasserkanälen und das Eindringen von Abwasser in den gesättigten und ungesättigten Untergrund bergen die Gefahr der Grundwasserverunreinigung (Dohmann 1999). Abwasser aus undichten Kanälen versickert in den Boden. Die Inhaltsstoffe im Abwasser werden im Boden physikalisch-adsorptiv zurückgehalten und/oder durch geochemische Reaktionen, chemische und biochemische Prozesse transformiert bzw. abgebaut. Die Elimination von Belastungsstoffen im Boden beruht auf verschiedenen Wirkungsmechanismen und ist Arbeitsgebiet mehrerer Wissenschaftszweige. Erkenntnisse zum Transportverhalten von Schadstoffen im Boden entstammen hauptsächlich Untersuchungen zur Grundwasserkontamination und Grundwasseranreicherung (Rettinger 1991). Der Boden hat nur eine beschränkte Kapazität der Selbstreinigung. Wenn zu viel Abwasser in den Boden eindringt gelangen die Verschmutzungen, oder Zwischenprodukte davon, wenn sie nicht voll biologisch abbaubar, nicht adsorbierbar und nicht immobilisierbar sind, ins Grundwasser und führen zu einer anthropogenen Belastung des Grundwassers.

Beim Eindringen von Abwasser in den Untergrund finden Stoffübergänge zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Matrix statt. Die Mechanismen dieser Übergänge setzen sich aus einer Reihe sehr unterschiedlicher, voneinander abhängiger und teilweise auch gegenläufiger physikalischer, chemischer und biologischer Vorgänge zusammen. Grundsätzlich muss zwischen der ungesättigten und gesättigten Zone des Untergrundes unterschieden werden, in denen die Reaktionen unterschiedlich intensiv

ablaufen und wobei zwischen abiotischen und biotischen Veränderungen differenziert werden muss (Dott 1989).

Schadstoffe werden im gesättigten und ungesättigten Boden in gelöster oder partikulärer Form mit dem Abwasser bzw. Grundwasser transportiert, wobei ihre Konzentration von verschiedenen Regelmechanismen in den verschiedenen Bodenzonen abhängt, die nach Mattheß (1984) folgendermaßen zusammengefasst werden können.

- 1) Biochemische Prozesse: Biochemischer Abbau organischer Verbindungen, Oxidation/Reduktion von anorganischen Verbindungen, Zellsynthese.
- 2) Geochemische Reaktionen: Lösung/Ausfällung, Säure – Base – Reaktionen. Oxidation – Reduktion, Komplexbildung, Adsorption – Desorption.
- 3) Physikalische Prozesse: Transportphänomene, Advektion, Dispersion, Diffusion, Filtration und Gasbewegung.

Der Abbau von Schadstoffen im Boden ist durch biologische, chemische und physikalische Prozesse miteinander gekoppelt. Bei den geochemischen Prozessen handelt es sich vorwiegend um umkehrbare Gleichgewichtsreaktionen, die zu keinem dauerhaften Schadstoffentzug aus der wässrigen Phase führen. Nur die Fällung, die als Folge einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes eintritt, kann bei konstanten Konzentrationen einen kontinuierlichen Stoffrückhalt bewirken. Sind Fällungsvorgänge gekoppelt mit mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen, dann stellen gleichbleibende Milieubedingungen die Voraussetzung für die Stabilität des Fällungsproduktes dar ( Rettinger 1991).

### **1.4.1 Die energieliefernden Prozesse des organismischen Stoffwechsels**

Die Erhaltung und insbesondere die Neubildung (Vermehrung) von Organismen, also der Aufbau von Zellsubstanz und die Differenzierung von Zell- u. Organismenstrukturen, erfordern als endergonische Prozesse die

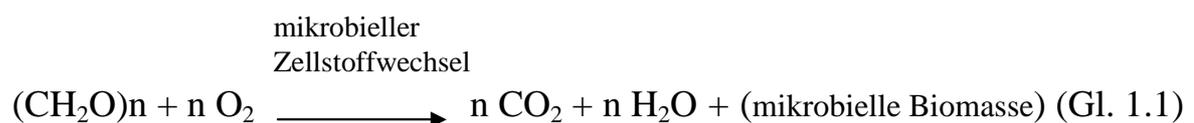
Zufuhr von Energie. Chemotrophe Organismen nutzen als Energiequelle exergonische biochemische Stoffumsetzungen. Häufig sind dies Redoxreaktionen zweier Ausgangsstoffe, d.h. Umsetzungen, bei denen ein Partner (Elektronendonator) oxidiert wird, der andere (Elektronenakzeptor) reduziert wird. Mikroorganismen mit einem derartigen Energiestoffwechsel werden oxidative Mikroorganismen genannt. Andererseits können auch Umsetzungen von organischen Stoffen als Energiequelle lediglich intermediär Redoxreaktionen durchlaufen (DVWK-Schriften Nr. 80, 1988). Zwischen Energie- und Baustoffwechsel besteht ein wichtiger Zusammenhang. Im Energiestoffwechsel wird ATP aus ADP (Adenosindiphosphat) und anorganischem Phosphat ( $P_i$ ) gebildet, wobei die dafür erforderliche Energie aus exergonen (energieliefernden) Prozessen stammt. Im Baustoffwechsel wird die im ATP zwischengespeicherte Energie wieder verbraucht, um körperfremde in körpereigene Stoffe umzuwandeln. Außerdem wird Energie auch noch für andere Prozesse, so z. B. für die Fortbewegung durch Flagellen oder den Transport von Stoffen über die Zellmembran, benötigt. Dem ATP kommt eine zentrale Rolle im gesamten Stoffwechsel zu (Ottow und Bidlingmaier 1997). Um ihren körperlichen Zustand zu erhalten und um den Fortbestand ihrer Art durch Fortpflanzung zu gewährleisten, müssen Organismen Energie aufwenden. Diese zum Erhalt des Lebenszustandes nötige Energie bezieht der Organismus aus dem Energiestoffwechsel, in dem eine gesteuerte Umsetzung von Stoffen innerhalb des Organismus stattfindet. Die dabei umgesetzten Stoffe sind Naturstoffe oder Abfallstoffe, die der Organismus gelöst aus seiner wässrigen Umgebung aufnimmt. Diese Lebensweise entspricht einer chemoorganotrophen Ernährungsweise, da als Energiequelle eine organische Substanz dient. Daneben gibt es eine weitere, ebenfalls für die Abwasserreinigung wichtige Gruppe von Bakterien, die chemolithoautotrophen Organismen, Nitrifikanten, die für die Oxidation von  $NH_3/NH_4^+$  verantwortlich sind. Für heterotrophe Organismen stellt organische

Substanz im Boden die Lebensgrundlage dar (Beck 1968), die autotrophen Nitrifikanten nutzen  $\text{CO}_2$  für das Wachstum. In der belebten Bodenzone führt die Zufuhr organischen Materials zu einer Vermehrung der suspendierten bzw. der an Mineralien immobilisierten Bodenorganismen beziehungsweise ihrer mikrobiellen Aktivität (Blume, 1990). Immobilisierte Bakterien in Biofilmen bestehen aus aktiven Mikroorganismen und toter organischer Substanz, die als extrazelluläre, polymere Substanzen (EPS) beschrieben werden (Wilderer and Characklis 1989). Durch Konzentrationsgradienten entsteht eine räumliche Heterogenität, die innerhalb des Biofilms zur Koexistenz von aeroben und anaeroben Milieubedingungen führen kann (Rettinger 1991).

### **1.4.2 Stoffwechselfvorgänge unter aeroben Bedingungen**

#### **1.4.2.1 Oxidativer Endabbau von organischer Substanz (Mineralisierung)**

Der mikrobielle Totalabbau organischer Substanz bis zu Kohlendioxid und Wasser basiert auf Respiration (Atmung) und erfolgt typischerweise unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff aus der Luft oder von chemisch gebundenem Sauerstoff, z.B. in Form von Nitrat. Die Sulfatatmung (Sulfatreduktion) verläuft unter strikt anaeroben Bedingungen. Der jeweilige Gesamtprozess ist exergon und wird meist von der individuellen heterotrophen Mikrobienzelle realisiert. Er entspricht einer „kalten (biologischen) Verbrennung“ des jeweiligen Substrats und läuft nach folgender summarischer Reaktionsgleichung ab: GL 1.1 (Janke 2002):



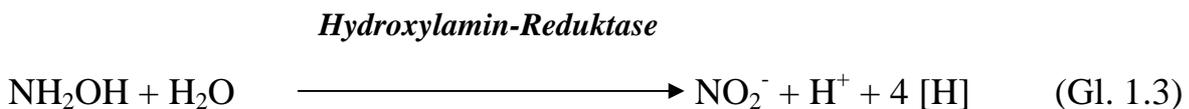
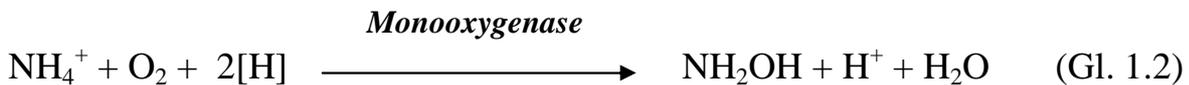
Makromolekulare organische Naturstoffe können von der heterotrophen Mikrobienzelle nur dann als Kohlstoff- und Energiequelle genutzt werden, wenn sie zuvor im Außenmedium durch Hydrolyse in die entsprechenden löslichen oligomeren oder monomeren Bausteine aufgespaltet worden sind.

### 1.4.2.2 Nitrifikation: Ammonium- und Nitritoxidation

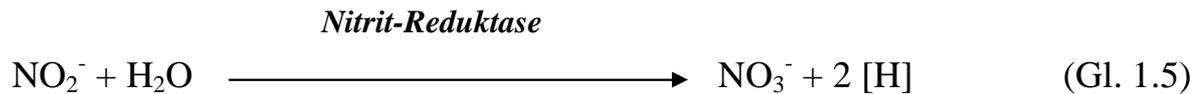
Unter Nitrifikation wird die biologische Umwandlung von reduzierten N-Verbindungen zu Nitrit und Nitrat verstanden. Die wichtigsten an diesem Prozess beteiligten Mikroorganismen-Gruppen sind die zur Familie der Nitrobacteriaceae gehörenden Ammonium-oxidierenden und die Nitrit-oxidierenden Bakterien (Watson 1974, Bock 1988). Die Nitrobacteriaceae besitzen eine Gram-negative Zellwand und sind lithoautotroph. Aus der Oxidation anorganischer Stickstoff-Verbindungen gewinnen sie Energie. CO<sub>2</sub> dient ihnen als einzige Kohlenstoff-Quelle zur Produktion von Zellbestandteilen (Wood 1986).

Nach Janke (2002) unterscheidet man bei den autotrophen Nitrifikanten zwischen folgenden zwei Gruppen von Bakterien:

**Ammonium-Oxidierer** (z.B. *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosolobus multiformis* und z.B. *Nitrosococcus oceanus*). Sie gewinnen ihre Energie durch Oxidation von Ammonium über Hydroxylamin zu Nitrit



Nitrit-Oxidierer (z.B. *Nitrobacter winogradskyi* und *Nitrococcus mobilis*). Sie gewinnen ihre Energie durch Oxidation von Nitrit zu Nitrat



Die Nitritation (resp. Ammonium-Oxidation) wird durch eine Monooxygenasereaktion (direkte Inkorporation eines O-Atoms aus molekularem Sauerstoff) eingeleitet. Dagegen stammt der Sauerstoff bei der Nitrifikation (resp. Nitrit-Oxidation) aus einem Wassermolekül. Da die Ammonium-Oxidierer den Nitrit-Oxidierern das zur Energiegewinnung benötigte Substrat liefern, sind beide Bakteriengruppen obligat aufeinander angewiesen.

Lange Zeit galten die Nitrifikanten als obligat chemolithoautotroph. Vertreter beider Gruppen sind jedoch nach neueren Untersuchungen auch in der Lage, organische Verbindungen zu assimilieren. Einfache Substrate wie Formiat, Acetat und Pyruvat können in geringem Umfang assimiliert werden (Krümmel et al. 1982, Bock 1976). Das Temperatur-Optimum liegt bei etwa 30° C und das pH-Optimum bei 7,8. Der minimale und maximale Wert liegt bei etwa 6,0 bzw. 9,0. Der pH-Wert beeinflusst auch das Konzentrationsverhältnis von NH<sub>3</sub> /NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Freies NH<sub>3</sub> ist wahrscheinlich das wirkliche Substrat der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Oxidierer (Wood 1986). Die Generationszeit der autotrophen Nitrifikanten liegt im Optimum bei etwa 7 Stunden, kann sich jedoch bei ungünstigen Milieubedingungen hin zu Tagen und sogar Wochen verschieben (Janke 2002).

### 1.4.3 Stoffwechselforgänge unter anaeroben Bedingungen

Der anaerobe Abbau der typischen C-Substrate des Abwassers (Kohlenhydrate, Proteine, Fette) unterscheidet sich von aeroben Abbauwegen dahingehend, dass molekularer Sauerstoff nicht als Endakzeptor für Reduktionsäquivalente zur Verfügung steht. Der unter anaeroben

Bedingungen vom Substrat abgespaltene Wasserstoff muss daher entweder auf organische Verbindungen übertragen werden (Gärung), auf in gebundener Form vorliegenden Sauerstoff (anaerobe Atmung) oder aber molekular freigesetzt werden (Franz 2000).

### 1.4.3.1 Methanisierung: Abbau von organischer Substanz unter Luftabschluss

Im Gegensatz zur Mineralisierung organischer Substanzen durch oxidativen Endabbau ist der anaerobe Abbau komplexer organischer Naturstoffe an das Zusammenwirken unterschiedlicher Bakterienarten gebunden, von denen jede Art eine ganz bestimmte Teilleistung zu erbringen hat (Abbildung 1.1).

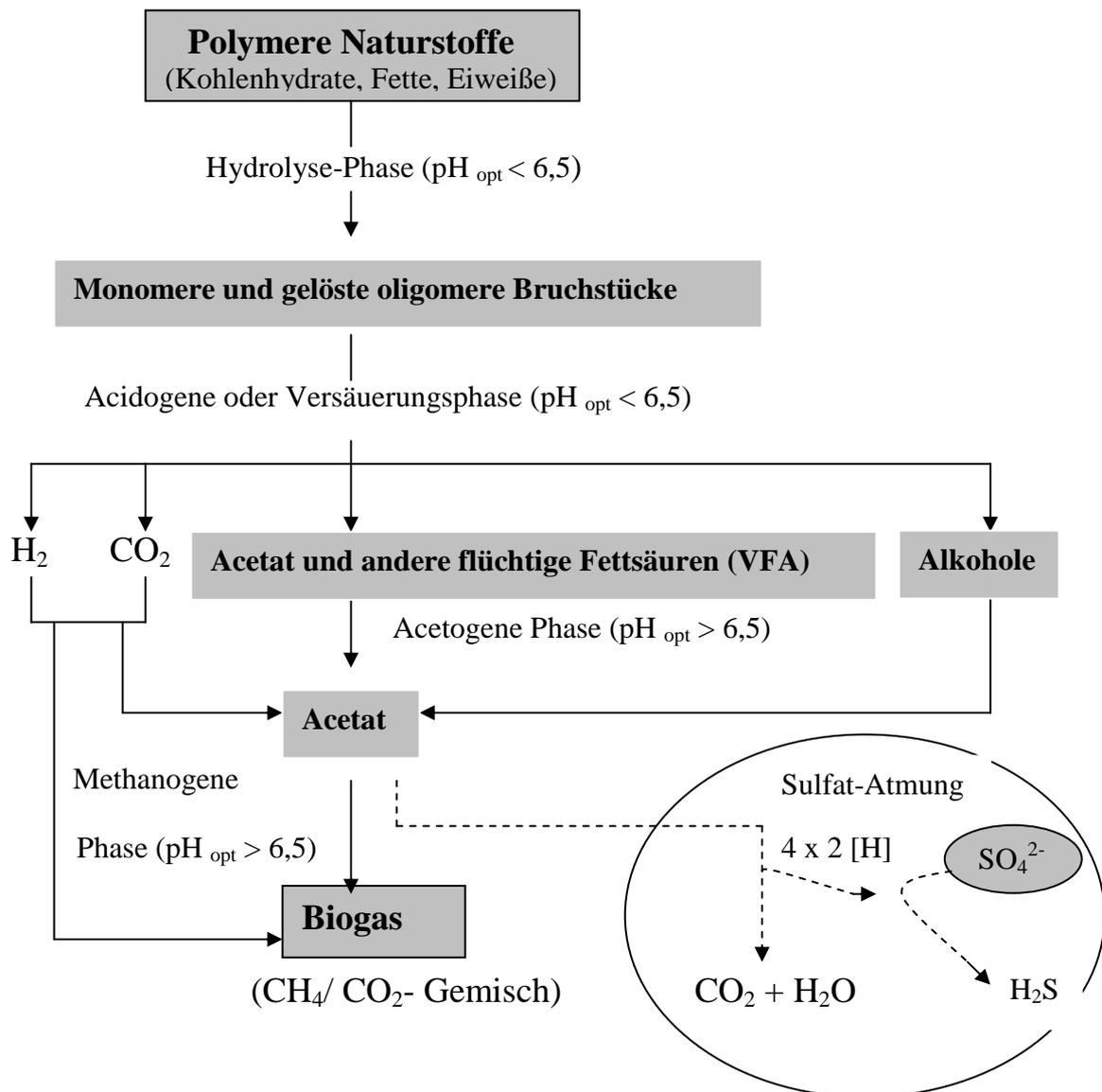
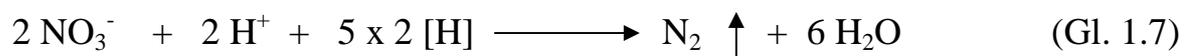


Abbildung 1.1: Abbau von komplexen organischen Verbindungen unter Luftabschluss durch das Zusammenwirken von unterschiedlichen fakultativ anaeroben Bakterien ( Janke 2002).

### 1.4.3.2 Denitrifikation- Nitratreduktion

Von den Prozessen der Nitratreduktion hat die Denitrifikation die wohl größte Bedeutung beim N-Umsatz in der Natur. Die Fähigkeit zur Denitrifikation ist nicht auf einen besonderen Stoffwechseltyp von Bakterien beschränkt. Obligate Anaerobier wurden bisher nur bei den nitratammonifizierenden Bakterien nachgewiesen (Klemme 1981). Als solche bezeichnet man die Reduktion von Nitrat über N<sub>2</sub>O (Lachgas) bis hin zu Distickstoff durch *Pseudomonas*-Arten und andere fakultativ anaerobe Bakterien gemäß folgender summarischer Reaktionsgleichung (Janke 2002):



Wie Abbildung (1.2) zeigt, wird jeder Schritt der Denitrifikation von einem spezifischen Enzym katalysiert. Die Nitrat-Reduktase ist für den ersten Schritte vom Nitrat zum Nitrit zuständig. Durch die Nitrit-Reduktase erfolgt die weitere Reaktion zu Stickstoffoxid (NO); dieses wird durch die NO-Reduktase zu Distickstoffoxid (Lachgas, N<sub>2</sub>O) reduziert. Der letzte Schritt wird von der N<sub>2</sub>O-Reduktase katalysiert. Als Endprodukt entsteht molekularer Stickstoff.

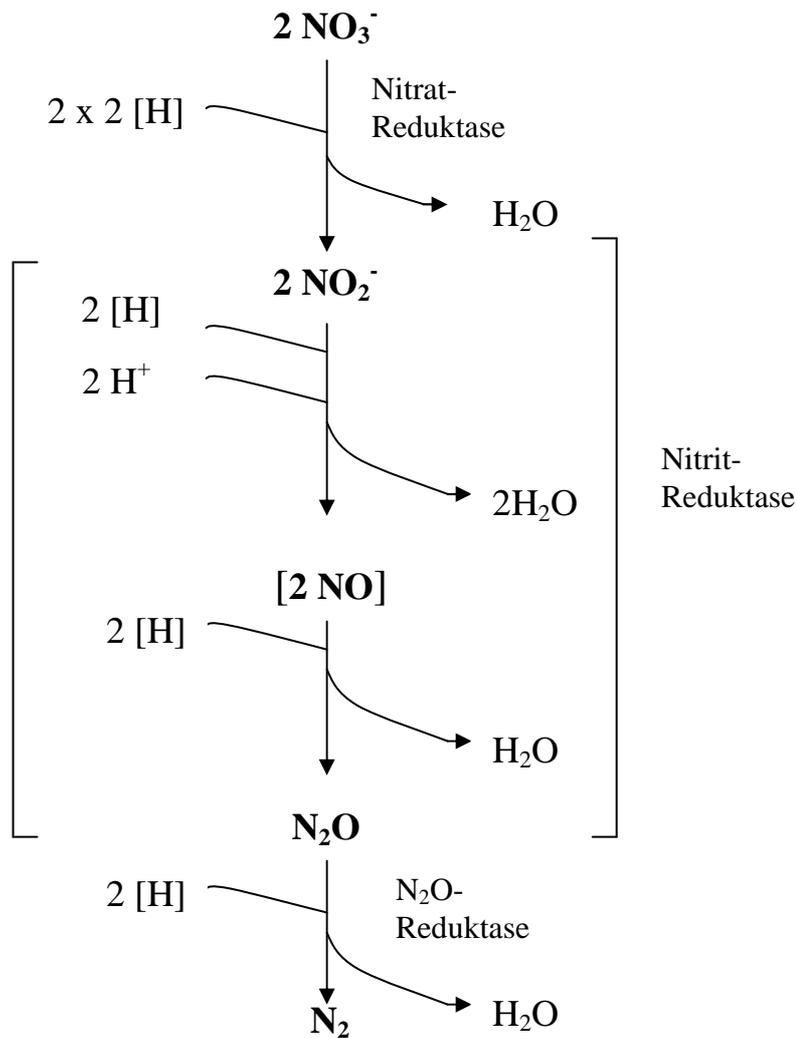
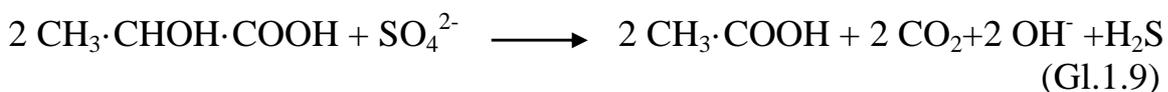


Abbildung 1.2: Teilschritte der Denitrifikation nach Cypionka (1999)

### 1.4.3.3 Desulfurikation- Sulfatreduktion

Einige obligat anaerobe Bakterien sind in der Lage, unter anaeroben Bedingungen mit Sulfat als Oxidans (Elektronenakzeptor) einen oxidativen Energiestoffwechsel zu betreiben. Oxidierbare Stoffe - organische Stoffe und molekularer Wasserstoff - werden mit Sulfat vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder unvollständig (z.B. Laktat zu Acetat,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ ) oxidiert. Sulfat wird dabei zu Sulfid reduziert (DVWK-Schriften Nr. 80, 1988). Die Reaktion verläuft wie in den nachfolgenden Gleichungen 1.9 – 1.11 dargestellt:





Interessant bei der Sulfatreduktion ist, dass das Sulfatanion aufgrund seiner Symmetrie und aufgrund des sehr negativen Standardredoxpotentials des Paares  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  von  $-516 \text{ mV}$  zunächst aktiviert werden muss. Dies geschieht unter Hydrolyse von ATP zu Pyrophosphat. An das verbleibende AMP wird das Sulfat in einer energiereichen Säureanhydridbindung gebunden. Es wird APS (Adenosinphosphosulfat) gebildet. Dieses wird unter Abspaltung von AMP zu Sulfit reduziert, welches dann weiter zu  $\text{H}_2\text{S}$  bzw. Sulfid reduziert wird (Ottow und Bidlingmaier 1997).

#### 1.4.4 Geochemische Reaktionen und physikalische Prozesse

Die meisten Schadstoffe, die ins Grundwasser gelangen, erfahren dort chemische Umsetzungen wie Adsorption, Fällung, Komplexierung und Abbau. Ansätze zur Beschreibung des Transportverhaltens dieser Stoffe unter Vernachlässigung der Umsetzung sind nur brauchbar, falls der Zeitmaßstab der Reaktion sehr groß im Vergleich zum Zeitmaßstab des physikalischen Transportgeschehens ist (Kinzelbach 1992). Säure-Base-Reaktionen sind in Wechselwirkung mit Lösungs-Fällungs-Prozessen erheblich an der Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers beteiligt. Untersuchungsgegenstand der Hydrogeochemie sind chemische Prozesse, die Vorkommen, Verteilung und Verhalten aquatischer Spezies im Wasser steuern. Unter aquatischen Spezies versteht man alle im Wasser gelösten anorganischen und organischen Bestandteile.

Dies können einerseits freie Kationen und Anionen *senso stricto*, wie z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{F}^-$  sein, andererseits Verbindungen verschiedener Elemente, also Komplexe. Laufen hydrogeochemische Reaktionen innerhalb einer einzigen Phase ab, spricht man von homogenen Reaktionen, während heterogene Reaktionen zwischen den Phasen Gas -

Wasser, Wasser - Mineral oder Gas - Mineral stattfinden. Geschlossene Systeme können im Gegensatz zu offenen Systemen nur Energie, nicht aber Materie mit ihrer Umgebung austauschen (Merkel 2002).

Die chemische Beschaffenheit des Grundwassers wird zum einen durch den Stoffeintrag an der Geländeoberfläche und zum anderen durch das Zusammenwirken von physikochemischen, chemischen und biochemischen Prozessen im Untergrund geprägt. Hier regeln folgende Prozesse die Zusammensetzung der Porenlösung (Matthess 1973, Obermann 1982, Salomons and Förstner 1984, Leuchs et al. 1988):

- 1) **Sorption**, zu der Adsorption bzw. Kopräzipitation, die Chemisorption und Ionenaustausch gehören. Als Sorbenten wirken vor allem Tonminerale, organische Verbindungen (Huminstoffe, bakterielle Schleime) sowie Hydroxide und Oxihydrate von Eisen, Mangan und Aluminium.
- 2) **Lösung und Fällung**. Lösung und Fällung können als reversible, heterogene Reaktion mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden. Reversible Gleichgewichtsreaktionen innerhalb der gelösten Phase sind Komplexbildung (z. B. Metallhumate), Ionenassoziation (z. B.  $\text{CaHCO}_3^+$ ) und Redoxreaktion (z. B.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ).
- 3) **Redoxreaktionen**. Bei Redoxreaktionen werden Elektronen von einem Elektronendonator (dem Reduktionsmittel) auf einen Elektronakzeptor (das Oxidationsmittel) übertragen. Die Abgabe von Elektronen (Aufnahme von Sauerstoff) wird als Oxidation, die Aufnahme von Elektronen (Abgabe von Sauerstoff) als Reduktion bezeichnet. Die Halbreaktionen, Oxidation und Reduktion, müssen immer miteinander gekoppelt ablaufen. Die meisten im Boden ablaufenden Redoxreaktionen sind mikrobieller Natur. Es gibt aber auch geochemische Redoxreaktionen.
- 4) **Filtration und Stofftransport**. Die Filtration von suspendierten Teilchen (Bakterien, Schwebstoffe, Eisenhydroxide etc.) durch das Filtermedium Boden bzw. selektive Filtration von Ionen durch eingelagerte Tonkörper und

Sand. Der Stofftransport in der ungesättigten Zone setzt sich wie im Grundwasserbereich aus Konvektion, Dispersion und Diffusion zusammen.

### **1.4.4.1 Sorption**

Unter dem Begriff Sorption werden Matrixsorption und Oberflächensorption zusammengefasst. Matrixsorption ist der relativ unspezifische Ein- und Austrag von Wasserinhaltsstoffen in die poröse Matrix eines Gesteins. Unter Oberflächensorption versteht man dagegen die Anlagerung von Atomen oder Moleküle gelöster Stoffe, Gase oder Dämpfe an einer Phasengrenze (Merkel 2002). Bei Sorptionsreaktionen werden gasförmige oder gelöste Stoffe durch Anlagerung an der festen Matrix dem Transportmedium Wasser entzogen. Die Intensitäten dieser Bindungen sind sehr unterschiedlich und reichen von der physikalischen van der Waals-Bindung mit Enthalpien unter 50 kJ/Mol bis zur chemischen Bindung mit Enthalpien über 500 kJ/Mol (Luckner and Schestakow 1986). Die Charakterisierung von Feststoffeigenschaften als „hydrophob“ oder „hydrophil“ hängt sehr eng mit dem Begriff der Sorption zusammen. Hydrophobe Stoffe besitzen im Gegensatz zu hydrophilen Substanzen keine freien Valenzen an den Oberflächen. Aussagen über adsorptionsbedingte Reinigungseffekte sind durch Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten möglich.

Während die Adsorptionsgleichgewichte von Einzelsubstanzen relativ einfach beschrieben werden können und dazu bereits ein Reihe von Methoden vorgeschlagen worden sind, bereitet die Berechnung bei Vielstoffgemischen, wie sie bei den in der Praxis zu behandelnden Wässern fast immer vorliegen, bis vor kurzem große Schwierigkeiten (Sontheimer et al. 1985). Die Beschreibung dieser Gleichgewichte zwischen der Sorptivkonzentration in der Lösung und der Beladung des Adsorbens erfolgt mit Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR, FREUNDLICH oder HENRY. Veränderungen dieser Gleichgewichte können zur Desorption und somit zur Remobilisierung führen.

## Einleitung

---

Beim Ionenaustauscher, einer Spezialform der chemischen Sorption werden gelöste und sorbierte Ionen in äquivalenten Mengen ausgetauscht (Rettinger 1991).

In der Regel werden die meisten Umweltchemikalien (ausgenommen die relativ gut löslichen, aliphatischen und ionischen Substanzen) rasch und weitgehend an der organischen Substanz, an Tonkolloiden und an Sesquioxiden (amorphen und kristallinen Hydroxiden von Al und Fe) sorbiert, wobei sich eine Gleichgewichtskonzentration mit der Bodenlösung einstellt. Dabei zeigen Wirkstoffe mit relativ hoher Lösungswärme und geringer Löslichkeit oder Polarität die höchste Sorptionsaffinität. Je höher die spezifische Oberfläche der Bodenkolloide (Huminstoffe >> Tonminerale >> Hydroxide von Si, Al, Fe) ist, desto rascher und vollständiger verläuft in der Regel die Immobilisierung (Ottow und Bidlingmaier 1997).

Zudem hängt die Bindungsstärke vom jeweiligen Sorbenten ab, wie Tabelle 1.3 am Beispiel von Schwermetallen zeigt.

Tabelle 1.3 Relative Bindungsstärke von Schwermetallen an verschiedene Sorbenten (nach Bunzl et al. 1976)

Substanz	Relativ Bindungsstärke
Tonminerale, Zeolithe	Cu> Pb> Ni> Zn> Hg> Cd
Fe, Mn- Oxide und Hydroxide	Pb> Cr= Cu> Zn > Ni> Cd> Co> Mn
Organika (generell)	Pb< Cu> Ni> Co> Cd> Zn= Fe> Mn
Humins- und Fulvinsäuren	Pb> Cu= Zn= Fe
Torf	Cu> Pb> Zn> Cd
Zersetzter Torf	Cu> Cd> Zn> Pb> Mn

Je nach Menge und elementspezifischen Eigenschaften bestimmen Adsorptions- Desorptions- und Lösungs-Fällungsprozesse, in Abhängigkeit von den sehr unterschiedlichen Eigenschaften der Böden die Verteilung der

Metalle zwischen in der Feststoffphase gebundenen und gelösten Anteilen (Blume 1990).

Bei Bodenkolloiden die vorwiegend negative Ladungen aufweisen, ist der Kationenaustausch in der Praxis bedeutender als der Anionenaustausch (Bohn 1985). In der Bodenlösung können ionare und ungeladene, anorganische bzw. organische Komplexe der einzelnen Metalle vorliegen. Zu welchen Anteilen sie zwischen den möglichen Bindungsformen an den Oberflächen von Bodenkolloiden und in der Bodenlösung verteilt sind, ist von den physikochemischen Eigenschaften des Stoffbestandes der Böden und elementspezifischen chemischen Eigenschaften der Metalle abhängig (Blume 1990).

### **1.4.4.2 Lösung und Fällung**

Allgemein ist die Löslichkeit eines Minerals definiert als die Masse des Minerals, die in einem Einheitsvolumen eines Lösemittels unter Standardbedingungen maximal gelöst werden kann. Das Löslichkeitsprodukt ist abhängig vom Mineral, dem Lösemittel, der Verweilzeit, dem Druck bzw. Partialdruck, der Temperatur, von pH,  $E_H$  und davon, welche Ionen bereits im Wasser gelöst sind und inwieweit diese Ionen untereinander Komplexe gebildet haben (Merkel 2002). Wird schließlich das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung in Abhängigkeit der variablen Milieubedingungen überschritten, fallen Verbindungen aus. Hierbei kann es zur Mitfällung anderer Ionen kommen, die vor allem bei den Schwermetallen von Bedeutung ist (Rettinger 1991). Das Lösungsverhalten von Kationen wird durch Komplexierung mit anorganischen und organischen Liganden verändert, wobei die Bindung von elektrostatisch bis kovalent reichen kann (Stumm and Morgan 1981).

An anorganischen Liganden sind z. B.  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , und  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  zu nennen. Sehr vielfältig sind organische Liganden, die von einfachen organischen Säuren (z.B. Essigsäure) bis zu Makromolekülen (z.B.

Kohlenhydrate) reichen. Organische Komplexbildner treten natürlich auf, wie beispielsweise Huminsäuren, oder sind anthropogenen Ursprungs, wie der Waschmittelzusatz Nitrilotriessigsäure (NTA) (Stumm and Morgan 1981).

Ein Komplex ist definiert als eine Verbindung (Koordination) eines positiv geladenen Teils mit einem negativ geladenen Teil, dem Liganden. Der positive Teil des Komplexes ist in der Regel ein Metallion oder Wasserstoff, kann aber auch ein anderer positiv geladener Komplex sein. Liganden sind Moleküle, die mindestens ein freies Elektronenpaar aufweisen (Basen). Die Komplexbindung kann elektrostatisch, kovalent oder eine Kombination aus beiden sein. Elektrostatisch gebundene Komplexe, bei denen Metallatom und Ligand durch ein oder mehrere Wasserstoffmoleküle getrennt sind, nennt man auch außersphärische Komplexe (Merkel 2002).

### 1.4.4.3 Redoxreaktion

Redoxreaktionen können als Differenz der elektrischen Spannung von Oxidations- und Reduktionsreaktionen im Boden gemessen werden. Diese Spannungsdifferenz ist das Redoxpotential  $E$  (V oder mV). Die Tendenz einer bestimmten Substanz, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen, wird durch das Standardpotential  $E_0$  (V oder mV) dargestellt (bezogen auf das Standardpotential der Normalwasserstoffelektrode, das gleich Null gesetzt wird).

Die Formel nach **Nernst** beschreibt die Abhängigkeit des Redoxpotential  $E$  von der Aktivität der oxidierten und reduzierten Form des Redoxpaares. Sie ist eine Messgröße für den Elektronendruck

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log (a_{\text{ox}})/(a_{\text{red}}) \quad (\text{Gl. 1-12})$$

## Einleitung

---

$E$  = Redoxpotential (V)

$E_0$  = Standardpotential (V)

$n$  = Anzahl der Elektronen

$a_{\text{ox}}$  = Aktivität der oxidierten Stufe

$a_{\text{red}}$  = Aktivität der reduzierten Stufe

Oxidierte Stoffe wirken also, wie aus der Gleichung abzulesen, potentialerhöhend, reduzierte Stoffe wirken potentialerniedrigend.

Bei den meisten Redoxreaktionen im Boden ist außerdem ein Protonentransfer beteiligt, d.h. diese Reaktionen sind pH-abhängig. Dafür gilt folgende Beziehung (Gl 1.13):

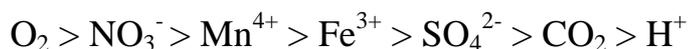
$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log (a_{\text{ox}})/(a_{\text{red}}) - 0,059 \cdot m/n \cdot \text{pH} \quad (\text{Gl.1.13})$$

Der wichtigste Elektronendonator im Boden (Reduktionsmittel) ist die organische Substanz. Sie wird mikrobiell zu  $\text{CO}_2$  oxidiert (Gl. 1.14):



Solange aerobe Verhältnisse im Boden herrschen, wirkt der molekulare Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Bei Wassersättigung (z. B. durch Überflutung) wird der gelöste Sauerstoff in kurzer Zeit (Stunden bis wenige Tage) für diese Reaktion verbraucht und das Redoxpotential sinkt ab. Der Boden wird anaerob. Die Mikroorganismen benutzen dann andere Substanzen als Elektronenakzeptoren, wobei die organische Substanz weiterhin als Elektronendonator dient.

Als Elektronenakzeptoren im Boden (Oxidationsmittel) wirken



## Einleitung

Tabelle 1.4: Wichtige Reduktionsreaktionen im Boden mit Potentialbereichen  
(nach Bohn et al. 1985)

Ausgangsprodukte im Boden	Endprodukte	E (V) bei pH 7	Gemessenes E (V)
Aerobe Atmung: $O_2 + 4e^- + 4H^+$	$2H_2O$	0,82	0,60 bis 0,40
$NO_3^-$ -Reduktion: $NO_3^- + 2e^- + 2H^+$	$NO_2^- + H_2O$	0,54	0,50 bis 0,20
$Mn^{2+}$ -Bildung: $MnO_2 + 2e^- + 4H^+$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	0,40	0,40 bis 0,20
$Fe^{2+}$ -Bildung: $FeOOH + e^- + 3H^+$	$Fe^{2+} + 2H_2O$	0,17	0,30 bis 0,10
$HS^-$ -Bildung: $SO_4^{2-} + 8e^- + 9H^+$	$HS^- + 4H_2O$	- 0,16	0,00 bis - 0,15
$H_2$ -Bildung: $2H^+ + 2e^-$	$H_2$	- 0,41	- 0,15 bis - 0,22
Fermentation: $CH_4$ -Bildung			- 0,15 bis - 0,22

Der ablaufende Elektronentransfer wird dabei durch das gemeinsame Auftreten der Halbreaktionen Oxidation, bei der Elektronen abgegeben werden, und Reduktion, bei der Elektronen aufgenommen werden, ermöglicht. Die meisten Redoxreaktionen werden durch Mikroorganismen katalysiert, die einen Teil der gewonnenen Energie zur Reproduktion verwenden (DVWK, Schriften 80. 1988). Sauerstoff ist der wichtigste Elektronenakzeptor und somit auch die bedeutendste oxidierende Verbindung. Ist Sauerstoff im Überschuss vorhanden, können Elektronendonatoren wie organische Substanzen, Sulfide, Fe(II), Ammonium und Mn(II) oxidiert werden. Nach Verbrauch des Sauerstoffs werden in einem geschlossenen System bei Anwesenheit organischer Substanzen andere Verbindungen in der

Reihenfolge Nitrat, Mn(IV), Fe(III),  $\text{SO}_4^{2-}$ , und  $\text{CO}_2$  (Tabelle 1.4) als Elektronenakzeptoren verwendet (Stumm and Morgan 1981).

### **1.4.4.4 Stofftransport und Filtration**

Die Mobilität von Schadstoffen in Böden wird als jene Eigenschaft definiert, bei der aus stabilen Verbindungen lösliche bzw. verlagerungsfähige Formen von Ionen, Komplexen oder Verbindungen freigesetzt werden. Mobile Schadstoffe können also mit dem versickernden oder aufsteigenden Bodenwasser transportiert werden. Der Transport der Stoffe mit dem Bodenwasser kann zum einen in Richtung gesättigter Zone, also in Richtung Grundwasser geschehen oder in Richtung Oberfläche durch kapillaren Aufstieg (Hoffmann 2002). Der Stofftransport in der ungesättigten Zone setzt sich wie im Grundwasserbereich aus Konvektion, Dispersion und Diffusion zusammen. Der konvektive Transport findet in Richtung der Sickerwasserströmung durch das poröse Medium statt und äußert sich in der mittleren Transportgeschwindigkeit  $V_a$ . Eine zusätzliche Ausbreitung erfahren Wasserinhaltsstoffe auf Grund der hydrodynamischen Dispersion, die sich aus molekularer Diffusion und hydromechanischer, korngerüstbedingter Dispersion zusammensetzt (Rettinger 1991). Die mechanische Dispersion beruht auf der ungleichmäßigen Verteilung der Strömungsbahnen durch das Korngerüst und luftgefüllte Poren (Damrath 1979, Moser 1980).

Der Gastransport erfolgt in der ungesättigten Bodenzone sowohl im Sickerwasser als auch in der Bodenluft im wesentlichen durch Diffusion (Albertsen 1977). Der konvektive Transport ist vergleichsweise unbedeutend (Schachtschabel et al. 1982). Die Gasdiffusion im Boden kann durch zusammenhängende Wasserfilme weitestgehend behindert werden, da der Diffusionskoeffizient in flüssigen Medien nur 1/10000 des Wertes in Luft beträgt. Somit vollzieht sich der diffusive Gastransport im ungesättigten

Medium hauptsächlich in den luftgefüllten Poren und ist vom Bodenwassergehalt abhängig (Rettinger 1991).

Bei der Schadstoffemission aus einer Kanalleckage spielen sowohl strömungsmechanische Prozesse des Wassers und Stoffumsetzungsprozesse eine wichtige Rolle. Zusätzlich sind die Veränderungen des Porenraums durch Partikeleintrag und das Wachstum von Mikroorganismen von Bedeutung, die in Form einer Kolmation den Wasser- und Stofftransport beeinflussen. Die Filtration von suspendierten Stoffen in der porösen Matrix kann theoretisch zur Undurchlässigkeit führen (Rettinger 1991). Der Transport von Schwermetallen in Sicker- und Grundwässern wird nicht ausschließlich von der echt gelösten Fraktion getragen, sondern teilweise von kolloidal gelösten Spezies (Sauer und Lieser 1986, Lieser 1991). In Böden werden durch einsickernden Regen Tonminerale, Hydroxide und Huminstoffe in tiefere Horizonte verlagert (Scheffer und Schachtschabel 1982, Mückenhausen 1982). Böden besitzen die Fähigkeit, im Bodenwasser suspendierte oder gelöste Stoffe zu filtern. Bisweilen wird der Boden bewusst als Filter genutzt, z. B. bei der Abwasserreinigung, bei der grob-, kolloid- und molekular-disperse organische und anorganische Stoffe zugeführt werden (Blume 1990). Die Filterung kann rein mechanisch im Porensystem des Bodens, physikochemisch an den aktiven Oberflächen der feinsten Bodenbestandteile (vor allem Ton und Humus), chemisch durch Bildung kaum wasserlöslicher Verbindungen und biologisch durch Abbau erfolgen (Brümmer 1992). Die Filterwirkung der Böden kann über den sog. Retardationsfaktor  $R$  abgeleitet werden, der sich aus der Konvektions-Dispersions-Gleichung herleiten lässt und den aktuellen „Sättigungszustand“ des Filters mitberücksichtigt (Swartjes et al. 1991, Streck 1993). Dabei gilt, je höher der Faktor  $R$  ist, desto höher ist das Filtervermögen des Bodens bzw. desto geringer ist der mobile, auswaschungsgefährdete bzw. pflanzenaufnehmbare Schwermetallanteil. Ein vertikaler Transport von Schwermetallen findet vorwiegend in der

## Einleitung

---

Lösungsphase statt. Dabei liegen die Schwermetallionen in gelöster (ionar, komplexiert), kolloidaler (gebunden an anorganische/organische Moleküle) oder suspendierter Form (sorptiv an Tonminerale gebunden) vor (Herbert Pfaff – Schley 1996).

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Analytische Methoden

#### 2.1.1 CSB-Bestimmung

Zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Standardtest der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung (DEV H41) wird die Probe unter definierten Bedingungen in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat und Silbersulfat als Katalysator erhitzt. Mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel kann eine 95 – 97 %-ige Oxidation erreicht werden. Somit werden mit dieser Methode die in einer Wasserprobe enthaltenen oxidierbaren Verbindungen nahezu quantitativ erfasst und der analytisch bestimmte CSB kann mit dem (theoretisch) zur vollständigen Oxidation notwendigen Sauerstoffbedarf gleichgesetzt werden. Die bei der Oxidation unverbrauchten Dichromat-Ionen werden maßanalytisch mit Eisen (II)-Ionen bestimmt. Rechnet man den Kaliumdichromat-Verbrauch in Sauerstoffäquivalente um, so erhält man den CSB-Wert in mg Sauerstoff pro Liter. Zur Maskierung der ubiquitären Chloridionen wird Quecksilbersulfat zu dem Oxidationsreagenz zugegeben.

In einem verschraubbaren Borosilikatglasröhrchen (Wheatonröhrchen) werden 1mL Kalibrierlösung bzw. homogene Proben mit 1,5 mL CSB-Reagenz versetzt und 2 Stunden im Thermoblock bei 148°C inkubiert. Nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur wird die Extinktion bei 615 nm gegen eine gleich behandelte Wasserprobe (Blindprobe) gemessen.

CSB-Reagenz: $K_2Cr_2O_7$	15,0 g
$Ag_2SO_4$	10,0 g
$H_2SO_4$ (98%)	750 mL
$H_3PO_4$ (85%)	250 mL

CSB-Kalibrierlösung: Kaliumhydrogenphthalat

$(C_8H_5KO_4)$  4,255 g/l

Mit diesem Test können Proben mit bis zu 2 g CSB/l bestimmt werden (Abbildung 2.1).

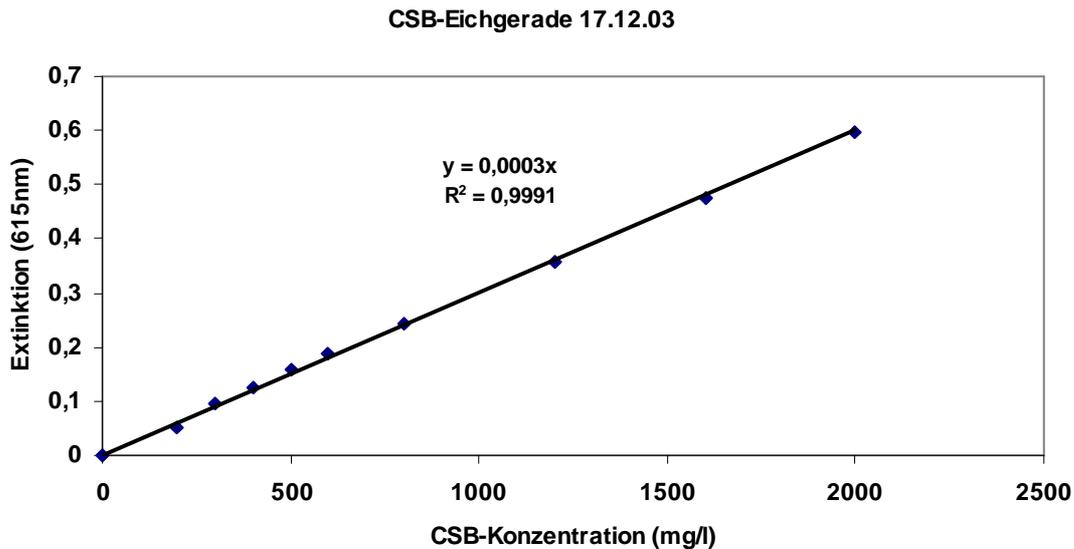


Abbildung 2.1: Eichkurve für die CSB-Analyse.

## 2.1.2 Ammonium-Bestimmung

Der Nachweis der Ammoniumionen erfolgte photometrisch. Der angewandten modifizierten Methode lag die Vorschrift nach ISO 38406 (DEV) zugrunde. Ammoniumionen bilden dabei mit Salicylat- und Hypochloridionen in Gegenwart von 2-Nitroprussidnatrium als Katalysator einen blauen Farbstoff, der zur Quantifizierung bei einer Wellenlänge von 655 nm photometrisch gemessen wurde. Der Test ist in einen Bereich von 0,03 bis 1 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$  anwendbar. Die Proben wurden immer 1:50 verdünnt und mittels Photometer gemessen.

Reagenz A: 13 g Natriumsalicylat

13 g Tri-Natriumcitrat-Dihydrat

0,097 g 2-Nitroprussidnatrium-Diydrat(giftig)

mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt ( Lösung im Kühlschrank dunkel ca. 2 Wochen haltbar).

Reagenz B: 1,6 g NaOH 0,1 g Dichlorisocyanäure-Natrium-Dihydrat

mit dest. Wasser auf 50 mL aufgefüllt ( Lösung muss täglich frisch angesetzt werden).

NH<sub>4</sub>-Stammlösung: Zur Herstellung einer Lösung von 100 mg/L NH<sub>4</sub>-N wird 0,2359 g Ammoniumsulfat (getrocknet) mit dest. Wasser auf 500 mL aufgefüllt.

Zur Durchführung des Testes wurden 4 mL zentrifugierte und gegebenenfalls verdünnte Proben mit 0,5 mL Lösung A, anschließend 0,5 mL Lösung B vermischt und bei Raumtemperatur 90 min. inkubiert.

Die Probe wird 1:50 verdünnt. Mit diesem Test können Proben mit bis zu 1mg/L Ammoniumstickstoff bestimmt werden (Abbildung 2.2).

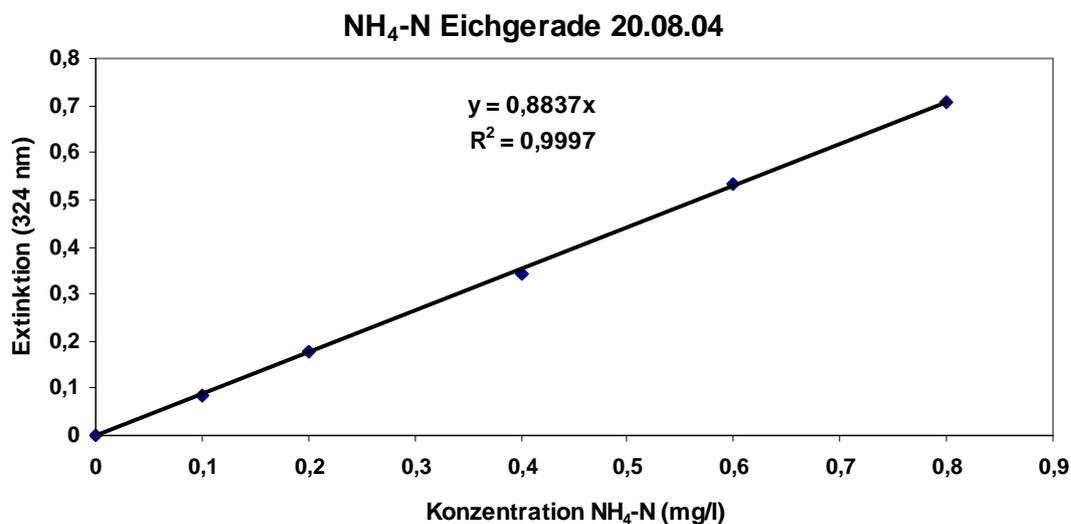


Abbildung 2.2: Eichkurve für die Ammoniumstickstoff-Analyse.

### 2.1.3 TKN (Total Kjeldahl Stickstoff)-Bestimmung

Als gesamter Kjeldahl-Stickstoff (TKN) wird die Summe aus organisch gebundenem und Ammonium/Ammoniak-Stickstoff bezeichnet. Der organisch gebundene Stickstoff wird durch Kjeldahl-Aufschluss in Ammonium-Ionen überführt; diese werden als Ammoniak abdestilliert, in Borsäure aufgefangen und titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt.

Durchführung:

10 mL Zulauf oder 20 mL Ablauf wurden in einen Kjeldahlkolben gegeben. In den Kolben wurden nacheinander einige Siedesteinchen, einige Tropfen Antischaummittel, eine halbe Kjeldahl-Katalysatortablette und 15 mL

konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84 \text{ mg/L}$ ) zugegeben. Die Probe wird bis zum Aufklaren bzw. Auflösen des gebildeten  $\text{SO}_3$ -Nebels (Probe wird grünlich klar) in der Aufschlussapparatur bei Regelstufe 9 erhitzt. Danach erhitzt man die Probe bei schwacher Hitzezufuhr (Regelstufe 5) noch für weitere 30 Minuten und lässt sie anschließend vollständig erkalten.

25 mL Borsäure-Lösung in einen 200 mL Weithals-Erlenmeyergefäß, versetzt mit 3 Tropfen des Mischindikators, wird so in den Destillationsapparat eingestellt, dass das Kühlerende in die Borsäure eintaucht.

Für die Destillation werden zur abgekühlten Probe zunächst 250 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und vorsichtig geschwenkt. Um die Ammonium-Ionen als Ammoniak abdestillieren zu können, muss die Probe vorsichtig mit 70 mL 30 %iger NaOH alkalisch gemacht werden. Der Kolben wird danach sofort in die Destillationsapparatur eingespannt. Nach dem Einspannen wird die Probe durch vorsichtiges Schütteln durchmischt. Der abdestillierte Ammoniak wird in der Vorlage aufgefangen. Befanden sich nur noch 200 mL in der Vorlage, war die Destillation beendet. Die Titration erfolgte mit 0,05 N Schwefelsäure. Es wurde auf den pH-Wert einer mitgeführten Blindprobe titriert.

Chemikalien:

Schwefelsäure  $d = 1,84 \text{ mg/L}$  (konzentriert  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Natriumhydroxid- Lösung: 30 %iger NaOH Lösung

Borsäure-Lösung: 40 g  $\text{H}_3\text{BO}_4$  p.a. in 1 Liter destilliertem Wasser lösen

Phosphat-Pufferlösung pH 7,3: 14,3 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 68,8 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  in 1 Liter destilliertem Wasser lösen

0,05N Schwefelsäure, Antischaum-Lösung, Mischindikator-Lösung

Der Gesamt-Kjeldahl-Stickstoff wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{TKN} = C \cdot F \cdot V_T / V_P \text{ (mg N/l)}$$

C: Normalität der Schwefelsäure (0,05N)

F: Umrechnungsfaktor = 14010 mg/Normalität der Säure

$V_T$ : Volumen der verbrauchten Schwefelsäure (ml)

$V_P$ : Volumen der eingesetzten Probe (ml)

### 2.1.4 Nitrat-Bestimmung

Der Nitratgehalt wurde nach ISO 38405 (DEV, Deutsche Einheitsverfahren) mit Hilfe eines colorimetrischen Testes spektralphotometrisch bestimmt. Nitrat-Ionen reagierten dabei in einer Mischung aus Schwefelsäure und Phosphorsäure mit 2,6-Dimethylphenol zu 4-Nitro-2,6-Dimethylphenol. Dieses Reaktionsprodukt wurde nach 30 Minuten bei 324 nm photometrisch gemessen. Der Test ist in einem Bereich von 0,5 – 25 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  linear (Abbildung 3).

Reagenz: 2,6 g 2,6 Dimethylphenol auf 500 mL Essigsäure konz. P. A.

Säuremischung: Schwefelsäure (95-97 %) und Ortho-Phosphorsäure (85 %) 1:1 gemischt.

Zur Nitratbestimmung wurden 1 ml zentrifugierte Probe, 8 mL Säuremischung und 1 mL Nitratreagenz gemischt und 30 Minuten inkubiert.

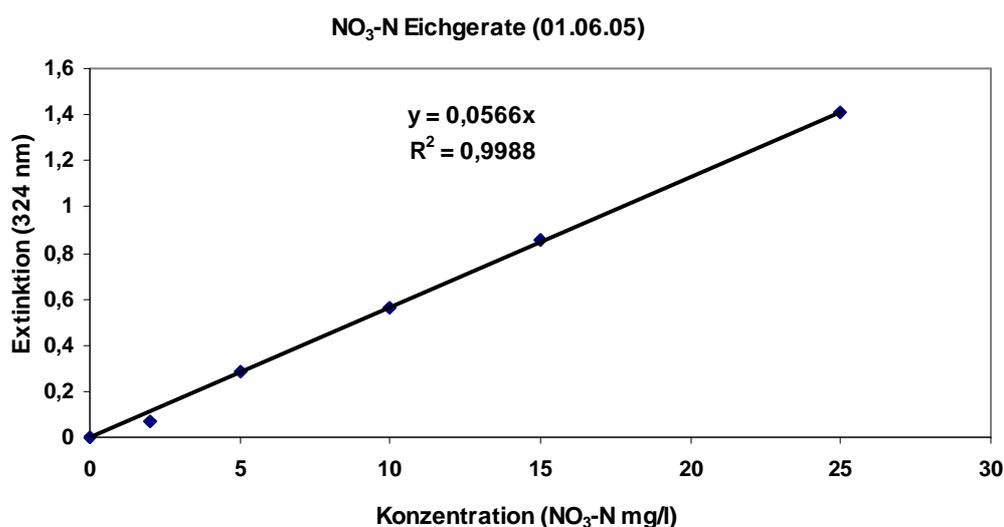


Abbildung 2.3: Eichkurve für die Nitratstickstoff-Analyse.

### **2.1.5 DIC/DOC-Bestimmung**

Der DOC (Dissolved Organic Carbon) und DIC (Dissolved Inorganic Carbon) einer Probe ist definiert als die Summe des in gelösten organischen Verbindungen und gelösten anorganischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Die Probe wird 5 Minuten zentrifugiert. Bei der DOC-Bestimmung wird das in der Probe gelöste CO<sub>2</sub> durch Ansäuern mit 10 % HCl auf pH < 3 und Begasen mit vorgereinigter Luft (ca. 5 min.) ausgetrieben. Bei der DIC-Bestimmung kann die Probe ohne Ansäuern und Begasen direkt gemessen werden.

Das Gerät muss jedes Mal mit einer Essigsäurekalibrierlösung (0,01 mol/l) kalibriert werden. Die Einstellung der Digitalanzeige des Detektors auf den DOC-Wert der Kalibrierlösung erfolgt über die Regulierung der Pumpgeschwindigkeit der Peristaltikpumpe, die dem Gerät die Messlösung zuführt.

### **2.1.6 SAK –Bestimmung (Spektraler Absorptionskoeffizient)**

Der SAK (Spektraler Absorptionskoeffizient) ist eine spektralphotometrische Analysenmethode mit der als Messgrößen entweder das Absorptionsmaß A („Extinktion“) oder der Absorptionskoeffizient SAK („Extinktionsmodul“) angegeben werden. Nach den Erfahrungen aus einer Vielzahl von Untersuchungen hat sich die Wellenlänge 254 nm als geeignet für eine einheitliche Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe erwiesen. Die UV-Absorption beruht auf der Anregung von  $\pi$ -Elektronensystemen (Chromophore), d. h. Substanzen mit C=C- und C=O- Doppelbindungen (Carbonsäuren) und vor allem mit konjugierten Doppelbindungssystemen (Aromaten) (Sontheimer et al. 1986). Zur SAK- Bestimmung wurden 1,5 mL zentrifugierte Probe bei 254 nm mittels Photometer gemessen.

### **2.1.7 Sauerstoff, Kohlendioxid und Methan-Bestimmung**

Die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlendioxid und Methan erfolgte gaschromatographisch (CP9001 Gas Chromatograph). Die Probeaufnahme erfolgte mit einer gasdichten Spitze. Das Probenvolumen betrug 100  $\mu\text{l}$ . Die Quantifizierung erfolgte mit genormtem Prüfgas (40 %  $\text{CO}_2$ , 60 %  $\text{CH}_4$  v/v), zu dem zusätzlich Sauerstoff gemischt wurde. Die Konzentrationen betragen somit 10 %  $\text{O}_2$ , 54 %  $\text{CH}_4$  und 36 %  $\text{CO}_2$ .

Betriebsdaten des Gaschromatographen für die Bestimmung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CH}_4$ :

Injektortemperatur: 250° C

Detektortemperatur: 220° C

Ofentemperatur: 110° C

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Micro-WLD) mit einer Filament-Temperatur von 280° C

Trärgas:  $\text{N}_2$  (25 mL/min.)

Trennsäule: Carplot 007, Länge 27,5 m, Durchmesser 0,53 mm

Vordruck: 160 kPa für die Messzelle, 160 kPa für die Referenzzelle

Splitverhältnis: 4:1

### **2.1.8 Atomabsorptionsspektrometrie zur Bestimmung von Schwermetallen**

Die analytische Nutzung der Absorption freier Atome in Form der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) geht auf WALSH (1955) zurück. Abbildung 1 stellt die prinzipiellen Module eines AAS-Gerätes vor. In der AAS wird die Probe in einen Atomisator, zum Beispiel einer Flamme, in freie Atome überführt. Die Anregung der Atome erfolgt durch Licht im UV/VIS-Bereich, das aus einer Hohlkatodenlampe stammt. Die Ausblendung von störender Strahlung und die Detektion werden über einen Monochromator und einen SEV mit gekoppelter Auswerteeinheit realisiert.



Monochromator und Detektor:

Der Monochromator wird benötigt, um weitere Emissionslinien der HKL, störende Molekülbanden sowie Streulicht auszublenden.

Der Zusammenhang zwischen dem Absorptionssignal  $I$ , das nach Durchlaufen des Lichtstrahls durch die Flamme bzw. durch das Plasma gemessen wird, und der Konzentration des Analyten in der Probe ist durch das LAMBERT-BEERsche Gesetz gegeben (Otto 1999):

$$I = I_0 e^{-\epsilon_{\lambda} lc}$$

bzw. mit dem Verstärkungsmaß Extinktion  $E$ . ausgedrückt:

$$E = \lg I_0/I = \epsilon_{\lambda} lc$$

Nötige Geräte:

- Heizgerät
- Rundkolben 500 mL X 3.
- Rückflusskühler
- Messkolben 100 mL X 3.
- Filterpapiere (hartes Filterpapier aus Cellulose, beständig gegen Königswasser)
- Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg
- Flammen-AAS Gerät (Atomabsorptionsspektrometer)

Reagenzien:

- Wasser (deionisiertes Wasser)
- Salzsäure (37 %)
- Salpetersäure (65 %)

### **Durchführung**

Ungefähr 2 g ( $m_n$ ) der vorbereiteten Probe auf 1mg genau abwiegen und in einen 500 mL Rundkolben überführen. Die Probe mit 0,5-1,0 mL Milleporewasser anfeuchten und unter Umschwenken 21 mL Salzsäure (37

%) und anschließend 7 mL Salpetersäure (65 %) tropfenweise hinzufügen um ein Aufschäumen zu verringern. Danach wird der Rückflusskühler mit dem Kolben verbunden und das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei sicherstellen, dass die Kondensationszone weniger als 1/3 der Rückflusskühlerhöhe beträgt. Auf Raumtemperatur abkühlen lassen, den Rückflusskühler mit Milleporewasser ausspülen (ca.10 ml) und den Kolbeninhalt quantitativ in einen Messkolben (100 ml) überführen und mit Milleporewasser bis zu Marke auffüllen. Enthält die aufgeschlossene Probe einen suspendierten unlöslichen Rückstand so muss der Kolbeninhalt über einen Faltenfilter filtriert werden und der Rückstand mit wenig Königswasser gewaschen und die Waschlösung dem Filtrat zugefügt werden (Achtung: Änderung des Verdünnungsfaktors!).

In der Lösung lassen sich die Gehalte der Mengen- und Spurenelemente mit AAS bestimmen, und die Konzentration ( c mg/L) von jeder Probelösung ermitteln.

Zur Quantifizierung wird das Gerät mit einem Standard aus Cr, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn als Nitratsalze geeicht.

### **Auswertung**

Der Metallgehalt der Schlamm- ( 5 %, 25 % TS) und Ascheproben wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$GL(2) \quad \text{Metallgehalt} = c \cdot K \cdot 100 / m_n \quad (\text{mg/kg TS})$$

c : Metallkonzentration der AAS Bestimmung (mg/L)

K : Verdünnungsfaktor

m<sub>n</sub> : Trockensubstanzgehalt der Schlammprobe und Ascheprobe (g)

Zur Bestimmung des Metalls u. Schwermetallgehaltes im Zulauf zu den Säulen (kommunales Abwasser) muss die wässrige Probe nicht mit Königswasser aufgeschlossen werden.

Die zentifugierte Abwasserprobe wird mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (65 %) angesäuert (Endkonzentration 1 %). Danach erfolgt die Messung im AAS.

### **2.1.9 TS (Trockensubstanz)- und oTS (organische Trockensubstanz) – Bestimmung**

Als Trockensubstanz (=Trockenmasse) bezeichnet man die nach einem festgelegten Trocknungsverfahren erhaltene Masse. Wird dies mit einem abgemessenen Gewicht durchgeführt, erhält man eine Massenkonzentration. Diese wird in mg/g bzw. in g/kg angegeben. Die Trockensubstanz umfasst die ungelösten anorganischen und organischen Anteile der Probe sowie die gelösten nicht flüchtigen Anteile als Salze.

Die organische Trockensubstanz wird über den Glühverlust der Trockensubstanz ermittelt. Als Glühverlust bezeichnet man den durch das Glühen der Trockenmasse unter aeroben Bedingungen als Gas entwichenen Masseanteil. Der Glühverlust wird auf die Trockensubstanz bezogen und in % angegeben.

Wird ein abgemessenes Volumen des Abwassers für die Bestimmung der Trockensubstanz und anschließend des Glühverlustes verwendet, so lässt sich die organische Trockensubstanz auch als Massenkonzentration in g/l angeben.

Geräte :

- Porzellantiegel, Durchmesser 50-70 mm
- Wärmeschrank mit Durchlüftung, einstellbar auf  $105 \pm 2^\circ \text{C}$
- Glühofen, einstellbar auf  $550^\circ \text{C}$
- Exsikkator mit Trocknungsmittel, z. B. Silicagel, Phosphorpentanoxid
- Waage (0,01g)
- Analysenwaage (0,1mg)

Auswertung:

$$TS = (m_b - m_a) / V_B \quad \text{oTS} = (m_b - m_c) / V_B \quad (\text{mg/L})$$

$m_b$ : Tiegelmasse mit Inhalt (mg)

$m_a$ : Tiegelmasse leer (mg)

$m_c$ : Masse des Tiegels mit der geglühten Trockenmasse (mg)

$V_B$ : Volumen des Abwassers ( Liter)

### 2.1.10 pH und elektrische Leitfähigkeits-Bestimmung

Die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit wurden mit einem Messgerät (WTW; Multi Level I) gemessen. Zur Kalibrierung wurden Standardpufferlösungen (pH 4, pH 7; MERCK) verwendet.

Die spezifische Leitfähigkeit hängt von der Temperatur, der Natur des Elektrolyten und seiner Konzentration ab. Die Messtemperatur war immer bei Raumtemperatur ( ca. 20° C) gewesen.

### 2.1.11 Kohlenhydrat –Bestimmung

Die Methode wird nach einer modifizierten Phenol-Technik von Dubois et al. (1956 ) eingesetzt.

- Reagenzglas + 1 mL Probe + 0,5 mL 10 % Phenol + 2,5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mischen mit Vortexer
- 20 Minuten in Wasserbad bei 25° C stehen lassen (im Reagenzglasständer)
- Bei 490 nm im Photometer gegen einen Blindwert mit destilliertem Wasser messen

Für die Eichkurve werden unterschiedliche Konzentrationen ( 10 bis 100 mg/L) an D-Glucose verwendet.

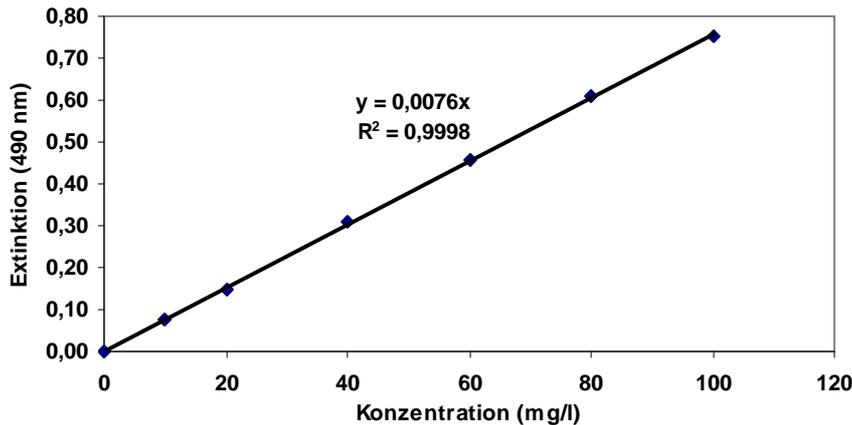


Abbildung 2.5: Eichkurve für die Kohlenhydrat –Analyse: Glucose

### 2.1.12 Anionen und Kationen - Bestimmung

#### 1. Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie von Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser

##### 1.1 Allgemeines

Die Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie (ICS-90 Dionex, Abb.2-6) von Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser wurde nach ISO 10304-2 (D20, DEV, Deutsche Einheitsverfahren) bestimmt. Die flüssigkeitschromatographische Trennung der Ionen wird mit Hilfe einer Trennsäule durchgeführt. Als stationäre Phase werden ein Anionenaustauscher und üblicherweise wässrige Lösungen von Salzen und schwachen monobasischen und dibasischen Säuren als mobile Phase (Eluent) verwendet.

Bei Einsatz von Leitfähigkeitsdetektoren ist es notwendig, dass die Eluenten eine ausreichend geringe Leitfähigkeit aufweisen. Aus diesem Grund werden Leitfähigkeitsdetektoren häufig mit einer Suppressor-Technik versehen (z. B. Kationenaustauscher), die die Leitfähigkeit der Eluenten herabsetzt und die getrennten Anionen in ihre entsprechenden Säuren überführt.

Die Konzentration des gemessenen Anions wird durch Kalibrierung über das Gesamtverfahren ermittelt. In manchen Fällen ist eine Kalibrierung mit Hilfe einer Standardaddition (Dotierung) notwendig.

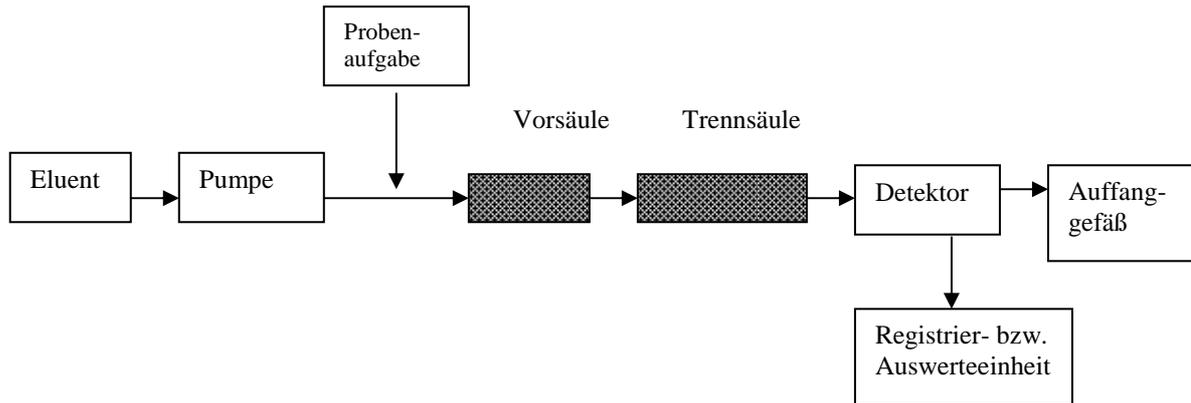


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems

Wenn kein Suppressor verwendet wird, ist es notwendig, dass die Leitfähigkeit des Eluenten so gering wie möglich ist.

### 1.2 Eluenten und Regenerent

Alle Eluenten und Regenerenten müssen entgast oder mit entgastem Wasser (Milliporwasser) angesetzt werden. Während des Betriebes ist eine erneute Gasaufnahme zu verhindern. Um Algen- und Bakterienwachstum zu vermeiden, sind die Eluenten im Dunkeln aufzubewahren und nach 2 bis 3 Tagen zu erneuern.

**Eluenten:** 9,0 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 36 mL Natriumcarbonat-Lösung in einen 2000 mL Messkolben geben und mit entgastem Milliporwasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung enthält 0,009 mol/l Natriumcarbonat.

**Regenerent:** 72 mN  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 75,6 mL Schwefelsäure in einen 2100 mL Regenerentflasche geben und mit entgastem Milliporwasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung enthält 0,072 N/l Schwefelsäure.

### 1.3 Arbeitsbereiche

Die in Tabelle 2.1 angegebenen Arbeitsbereiche werden nach entsprechender Probenvorbereitung (z. B Verdünnung) und mit einem Leitfähigkeitsdetektor erreicht.

Tabelle 2.1: Arbeitsbereiche des Analyseverfahrens

Anion	Arbeitsbereich (mg/L)
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	0,1 bis 50
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,1 bis 50
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,05 bis 20
Orthophosphat (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0,1 bis 20
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,1 bis 100

Anmerkung: Der Arbeitsbereich ist durch die Austauscherkapazität der Säule begrenzt.

#### 1.4 Stammlösung

Für die Anionen Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat werden Stammlösungen der Massenkonzentration  $Q = 1000 \text{ mg/L}$  hergestellt.

- In jeweils einen 500 mL Messkolben die nach Tabelle 2.2 vorbehandelten Substanzmengen geben und in wenig Milliporwasser lösen; mit Milliporwasser bis zur Marke auffüllen.

Tabelle 2.2: Einwaage und Vorbehandlung der Reagenzien für Stammlösungen

Anionen	Salz	Einwaage (g)	Vorbehandlung durch Trocknung	
			Temperatur (°C)	Dauer (h)
Chlorid	NaCl	0,8242	105° C	2 h
Nitrat	NaNO <sub>3</sub>	0,6854	105° C	24 h
Nitrit	NaNO <sub>2</sub>	0,7499	105° C	1 h
Orthophosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,7165	105° C	1 h
Sulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7395	105° C	1 h

Nach dem Trocknen die Substanz im Exsikkator abkühlen lassen. Die Lösungen sind, wenn sie bei 4° C bis 6° C aufbewahrt werden, mehrere Monate haltbar. Nitrit wird leicht zu Nitrat oxidiert, daher werden Nitritlösungen am Tag ihrer Verwendung hergestellt.

#### 1.5 Misch- Standardlösungen

Die Lösung enthält folgende Massenkonzentrationen:

$$Q(\text{NO}_2^-, \text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ mg/L}$$

$$Q(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}) = 100 \text{ mg/L}$$

Diese Lösungen in Polyethylenflaschen aufbewahren. Sie sind, bei 4° C bis 6° C aufbewahrt, eine Woche haltbar.

-Mischstandard I, II, III, IV, V

Die Lösungen enthalten folgende Massenkonzentrationen:

$$Q(\text{NO}_2^-, \text{PO}_4^{3-}) = 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10 \text{ mg/L}$$

$$Q(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}) = 1, 5, 10, 15, 20 \text{ mg/L}$$

Diese Lösungen in Polyethenflaschen aufbewahren. Sie sind, bei 4° C bis 6° C aufbewahrt, nur 2 Tage haltbar.

### 1.6 Probenahme und Probevorbereitung

Zur Probenahme saubere Polyethenflaschen verwenden. Die Analyse so bald wie möglich nach der Probenahme vornehmen. Wenn dies nicht möglich ist, die membranfiltrierte Probe durch Kühlen bei 4° C bis 6° C konservieren.

Die Probe mit Milliporwasser 1:10 verdünnen, dann durch einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtrieren.

### 1.7 Durchführung

Das Gerät ist betriebsbereit, sobald eine stabile Basislinie erreicht wird. Die Kalibrierung mit den Peaks bestimmter Anionen identifizieren, indem ihre Retentionszeit mit der Standardlösung verglichen wird. Es muss berücksichtigt werden, dass die Retentionszeit von der Konzentration und der Matrix abhängen kann.

Je 1 mL der vorbereiteten Probe in den Ionenchromatographen einspritzen.

## **2. Bestimmung der gelösten Kationen Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium in Abwasser mittels Ionenchromatographie**

### 2.1 Allgemeines

Die Bestimmung der gelösten Kationen von Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium in Abwasser mittels Ionenchromatographie (ICS-90 Dionex) wurde nach ISO 14911 (E 34, DEV, Deutsche Einheitsverfahren) vorgenommen. Es erfolgte eine flüssigkeitschromatographische Trennung der Natrium-, Ammonium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-Kationen mittels einer Trennsäule. Als stationäre Phase wird ein Kationenaustauscher mit niedriger Kapazität verwendet. Als mobile Phase werden üblicherweise wässrige Lösungen von ein- und zweibasigen Säuren eingesetzt.

Diese Kationen werden mit Hilfe der Leitfähigkeit detektiert. Es ist notwendig, dass die Eluenten eine ausreichend geringe Leitfähigkeit besitzen. Deshalb wird ein Leitfähigkeitsdetektor oftmals mit einer Suppressionseinrichtung (z. B. einem Anionenaustauscher) kombiniert, welcher die Leitfähigkeit des Eluenten reduziert und die abgetrennten Kationen in ihre korrespondierenden Basen umwandelt.

Die Konzentration des jeweiligen Kations wird durch Kalibrierung über das Gesamtverfahren ermittelt. In einzelnen Fällen kann eine Kalibrierung mit Hilfe der Standardaddition (Dotierung) erforderlich sein.

### 2.2 Eluenten und Regenerent

Die Bearbeitung erfolgt genauso wie bei den Anionen.

**Eluenten:** 20 mM MSA (Methansulfonsäure) : 2,6 ml Methansulfonsäure-Lösung (15,4 M) in einen 2 L Messkolben geben und mit entgastem Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung enthält 0,02 mol/l Methansulfonsäure.

**Regenerent:** 100 mM Tetrabutylammonium Hydroxide (TBAOH): 210 ml TBAOH-Lösung (1 M) in einen 2,1 L Regenerentflasche geben und mit entgastem Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung enthält 0,1 mol/l Tetrabutylammonium Hydroxide.

### 2.3 Arbeitsbereiche

Die in Tabelle 2.3 angegebenen Arbeitsbereiche werden nach entsprechender Probenvorbereitung (z. B. Verdünnung) mit einem Leitfähigkeitsdetektor erreicht.

Tabelle 2.3: Arbeitsbereiche des Analysenverfahrens

Kation	Arbeitsbereich (mg/L)
Natrium (Na <sup>+</sup> )	0,1 bis 10
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,1 bis 10
Kalium (K <sup>+</sup> )	0,1 bis 10
Magnesium(Mg <sup>2+</sup> )	0,5 bis 50
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	0,5 bis 50

### 2.4 Stammlösung

Für die Kationen Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium Stammlösungen der Massenkonzentration  $Q = 1000 \text{ mg/L}$  herstellen.

In jeweils einen 500 mL Messkolben die nach Tabelle 6 vorbehandelten Substanzmengen geben und in wenig Milliporwasser lösen; mit Milliporwasser bis zur Marke auffüllen.

Tabelle 2.4: Einwaage und Vorbehandlung der Reagenzien für Stammlösungen

Kation	Salz	Einwaage (g)	Vorbehandlung durch Trocknung	
			Temperatur (°C)	Dauer (h)
Natrium (Na <sup>+</sup> )	NaNO <sub>3</sub>	1,8490	105° C	24 h
Ammonium(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	NH <sub>4</sub> Cl	1,4828	105° C	24 h
Kalium (K <sup>+</sup> )	KNO <sub>3</sub>	1,2930	105° C	24 h
Magnesium(Mg <sup>2+</sup> )	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,9460	im Exsikkator trocknen	
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	5,2749	im Exsikkator trocknen	

Nach dem Trocknen die Substanzen im Exsikkator abkühlen lassen. Die daraus hergestellten Lösungen sind, bei 4° C bis 6° C aufbewahrt, mehrere Monate haltbar.

### 2.5 Mischstandard-Lösungen

- Mischstandard-Lösung

Die Lösung enthält folgende Massenkonzentrationen:

$$Q(\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ mg/L}$$

Diese Lösung in Polyethenflaschen aufbewahren. Sie ist, bei 4° C bis 6° C aufbewahrt, eine Woche haltbar.

- Mischstandard-Lösungen I, II, III, IV, V

Die Lösungen enthalten folgende Massenkonzentrationen:

$$Q(\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) = 1, 5, 10, 15, 20 \text{ mg/L}$$

Diese Lösungen in Polyethenflaschen aufbewahren. Sie sind, bei 4° C bis 6° C aufbewahrt, ca. 2 Tage haltbar.

## 2.6 Probevorbereitung und Durchführung

Die Probevorbereitung und die Analyse-Durchführung sind genauso wie für Anionen.

### 2.1.13 Keimzahl- Bestimmung

Die Bestimmung der Keimzahl mit Hilfe des Plattenverfahrens kann einen Überblick über die Größenordnung der Keimzahl beschaffen. Hierzu werden feste Nährböden hergestellt, auf denen verschiedene Verdünnungsstufen der zu untersuchenden Probe ausgespaltet werden. Jede lebende Organismenzelle entwickelt sich zu einer Kolonie (KBE = Kolonie bildende Einheit), die auf der Platte nach der Inkubation ausgezählt werden können. Hieraus kann die Lebendzellzahl ermittelt werden.

Die Zellzahl wird auf 1 mL der zu untersuchenden Probe bezogen. Die Zellzahlen in der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung berechnet.

$$M = \frac{10^x}{V} * \frac{\sum c_x + \sum c_{x+1}}{n_x + 0,1 n_{x+1}}$$

M : gewogener Mittelwert der Lebendzellzahl in 1 mL der Probe

10<sup>x</sup>: Verdünnungsfaktor für die niedrigste ausgewertete Verdünnungsstufe

V: Volumen der Zellsuspension in mL (pro Platte)

$\sum c_x$ : Gesamtzahl der Kolonien auf allen Platten der niedrigsten ausgewerteten

Verdünnungsstufe

$\sum c_{x+1}$ : Gesamtzahl der Kolonien auf allen Platten der nächst höheren ausgewerteten Verdünnungsstufe

- Die Verdünnungslösung: 0,9 % NaCl- Lösung
- DEV-Nähragar zur Bestimmung der Gesamtkeimzahl der aeroben und anaeroben Bakterien.

Nährbodenbestandteile:

Chemikalien	Gewicht
Pepton aus Fleisch	10,0 g
Fleischextrakt	10,0 g
NaCl	5,0 g
Agar-Agar	18,0 g

Die angegebenen Mengen werden in 1L destilliertem Wasser gelöst, dann bei 121° C 20 Minuten lang autoklaviert. pH: 7,3 ± 0,2 bei 25° C. Beimpfung im Plattengussverfahren.

Bebrütung: 48 Stunden für aerobe Bakterien bzw. 120 Stunden für anaerobe Bakterien, jeweils bei 37° C

- DEV Endo-Agar

Selektivagar zur Isolierung und Differenzierung von *E.coli* und coliformen Keimen bei der Wasseruntersuchung.

Nährbodenbestandteile:

Chemikalien	Gewicht
Pepton aus Fleisch	10,0 g
Fleischextrakt	10,0 g
Natriumchlorid	5,0 g
Lactose	10,0 g
Fuchsin	0,5 g
Natriumsulfit	2,5 g
Agar-Agar	20,0 g

In 1L destilliertem Wasser lösen, dann bei 121° C 15 Minuten lang autoklavieren. pH:  $7,4 \pm 0,2$  bei 25° C. Beimpfung im Plattengussverfahren. Bebrütung: 24 Stunden bei 37° C

Vorbereitung von Bodenproben: Die gewogene Bodenprobe (10 g) wurde zusammen mit 90 mL NaCl-Lösung (0,9 %) in einem Erlenmeyerkolben suspendiert und auf einem Rührgerät 30 Minuten zur Ablösung von Bakterien aus Biofilmen gerührt. Dann wurde der Überstand als Probe genommen und die KBE bestimmt. Die so erhaltenen Messwerte wurden zu KBE pro g Trockensubstanz umgerechnet.

## 2.2 Versuchsanlage

### 2.2.1 Simulation der Abwasserversickerung aus undichten Kanälen in Flussniederungen in Bodensäulen

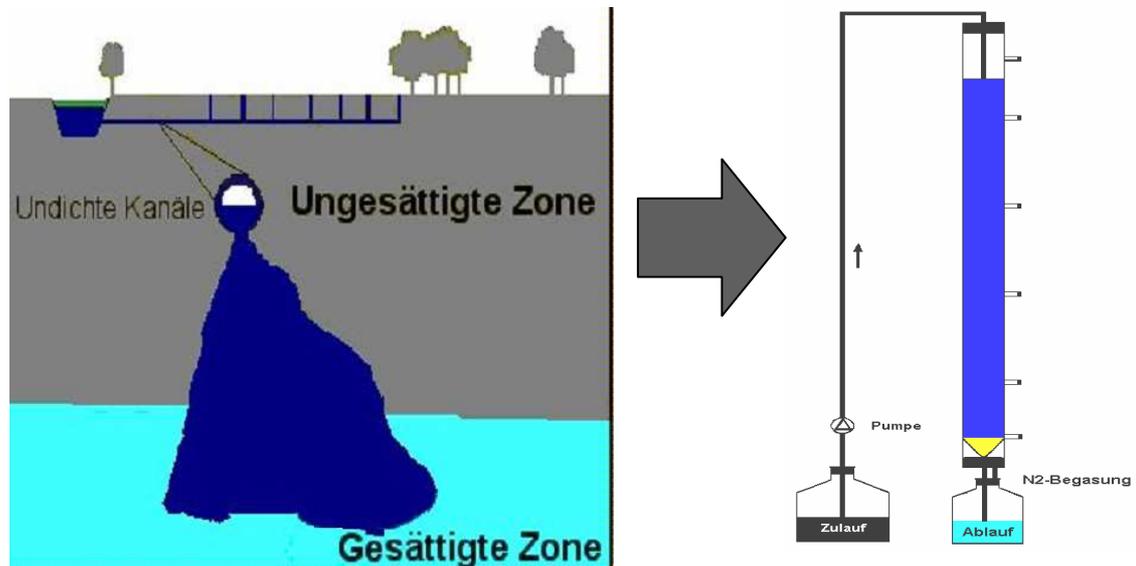


Abbildung 2.7: Schematisierte Schadstoffausbreitung aus defekten Abwasserkanälen – Simulation des Zentralbereiches in Bodensäulen

In den Laborexperimenten wurden Glassäulen als Versuchsanlagen (Abb. 2.7) mit „Mittelsand“ (0,4 – 2 mm) befüllt. Die Glassäulen hatten einen Durchmesser von 10 cm und unterschiedliche Längen (25 cm, 75 cm, 110 cm, 125 cm). In die Bodensäulen wurde mit Hilfe von zurechtgefrästen Plastiktrichtern am unteren Ende ein Verschluss bzw. Ablaufsystem eingesetzt. Um eine Verstopfung der Abläufe zu vermeiden, wurden diese zuerst mit „Grob“-Kies (Körnung ca. 2 – 4 cm) als Unterstützungsschicht und dann mit Feinsand (1-2 mm Korndurchmesser als Filtrationsmaterial) befüllt und anschließend mit „Fein“-Kies (Körnung ca. 5 – 8 mm) überschichtet.

Das in dieser Arbeit verwendete kommunale Abwasser wurde am Ende der mechanischen Reinigungsstufe der Kläranlage Karlsruhe in Neureut entnommen, über ein Haushaltssieb in einen 30 L Kanister abgefüllt und bis zum Gebrauch in einer Kühlkammer aufbewahrt. Nach 14-tägiger Lagerung bei 4°C hatte der CSB maximal um ca. 5 % abgenommen. Die

Schwankungsbreite von Kennwerten der verwendeten Abwasserchargen während einer Trockenwetterperiode und einer Regenwetterperiode sind in Tabelle 2.5 angegeben (Gallert et al. 2001).

Tabelle 2.5: Schwankungsbreite der Zusammensetzung des Abwassers aus Trocken- und Regenwetterperioden

Parameter:	Trockenwetter September - Dezember	Regenwetter Januar - April
pH	7,3 - 7,5	7,3 - 7,5
CSB <sub>gesamt</sub> mg/L	403 – 806	142 – 388
CSB <sub>gelöst</sub> mg/L	119 – 351	76 – 318
BSB <sub>5</sub> mg/L	200 - 400	90 - 190
NH <sub>4</sub> -N mg/L	32	17
TKN mg/L	50	29

### 2.2.2 Gesättigte und ungesättigte Bodensäulen

Um den Abbau der Abwasserinhaltsstoffe bei hohem und niedrigem Grundwasserspiegel zu ermitteln, benutzten wir zwei parallele Säulen (je 125 cm lang, 10 cm Durchmesser). Eine davon wurde mit Abwasser gesättigt und überstaut betrieben (Abb. 2.9), die andere zum Vergleich ungesättigt mitgeführt (Abb.2.8).

Die beiden Sandsäulen wurden zuerst 16 Monate (07.03.2001 – 07.07.2002) entsprechend der Abbildung 2.8 unter ungesättigten Bedingungen betrieben. Die Ablaufflasche und die obere Säule wurden offengelassen. Der Zulauf für jede Sandsäule wurde täglich mit frischem Abwasser aus dem Kühlraum aufgefüllt. Die Vorratsflasche wurde im Kühlschrank gelagert und der Inhalt durch Rühren gleichmäßig suspendiert. Die Durchflussrate wurde durch die Pumpgeschwindigkeit eingestellt. Für einen Säulenbetrieb mit 10 cm Abwasserüberstau (in der Abbildung türkis dargestellt) wurde der Zirkulationsschlauch vom oberen Säulenauslauf mit der Vorratsflasche verbunden. Bei aerobem Säulenbetrieb waren die Säulen oben offen, für

anaeroben Säulenbetrieb wurde der Zulauf durch einem Gummistopfen zugeführt.

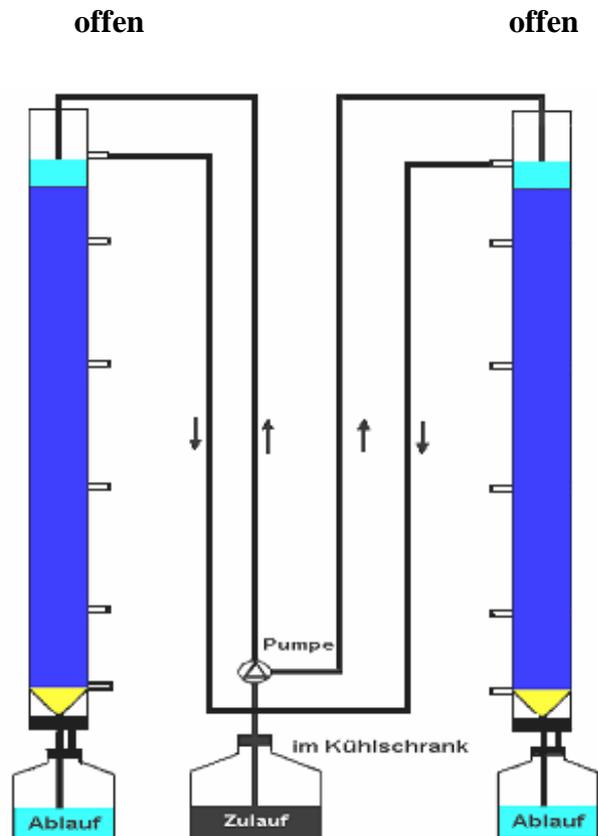


Abbildung 2.8: Schema der ungesättigten Säule 4 und Säule 5

Nach 16 Monaten (ab 07.07.2002) wurde der Ablaufschlauch der Säule 4 entsprechend der Abbildung 2.9 nach oben bis zum Stauspiegel geführt. Am oberen Punkt des Ablaufschlauches wurde eine Spritzennadel eingesetzt, um einen gleichmäßigen Ablauf zu erhalten. Die Säule Nr. 5 wurde wie vorher unter ungesättigten Bedingungen weiter betrieben. Mit einer Schlauchpumpe wurde das Abwasser auf die beiden Sandsäulen aufgepumpt. Die Durchflussrate wurde durch die Pumpgeschwindigkeit eingestellt. Dazu wurden die Säulen oben mit einem Gummistopfen geschlossen und der Zirkulationsschlauch abgeklemmt. Die Vorrat- und Ablaufflaschen wurden ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Stickstoff begast. Hiermit wurde eine Nitrifikation vermieden.

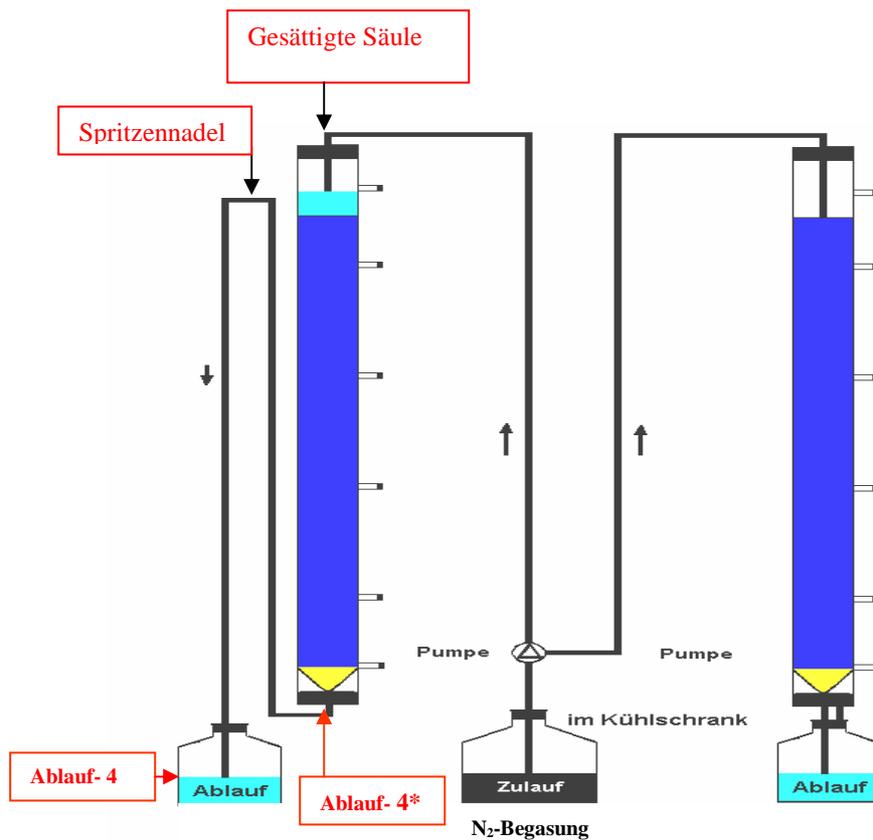


Abbildung 2.9: Schema der gesättigten Säule 4 und der ungesättigten Säule 5

### 2.2.3 Bodensäulen mit Zulauf der verschiedenen Abwasserfraktionen

Um den Abbau der gelösten Fraktion in kommunalem Abwasser mit dem des unbehandelten Abwassers und der Partikelfraktion zu vergleichen, wurden drei parallele Säulen (je 1,1 m lang, 10 cm Durchmesser) installiert, die mit dem gesiebten kommunalen Abwasser, der in Leitungswasser resuspendierten Partikelfraktion und dem gelösten Anteil (Siebdurchlauf) beschickt wurden. Die Säule für die gelöste Fraktion und die für das gesiebte, aber sonst unbehandelte kommunale Abwasser wurden gleichzeitig am 27.09.2002 gestartet. Nach 7 Monaten wurde die Säule für die Partikelfraktion zusätzlich in Betrieb genommen. Alle drei Sandsäulen wurden oben mit einem Gummistopfen geschlossen und anaerob betrieben. Die Vorrats- und Abaufflasche wurden ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Stickstoff begast (Abb.2.10).

Das kommunale Abwasser wurde genauso wie für die anderen Untersuchungen jede zweite Woche am Ende der mechanischen Reinigungsstufe der Kläranlage Karlsruhe in Neureut entnommen, über ein Haushaltssieb in einen 30 L Kanister gefüllt und bis zum Gebrauch in einer Kühlkammer (ca. 8° C) aufbewahrt. Für die gelöste Fraktion des Abwassers wurden der Überstand (ca. 28 L) eines 30 L Kanisters nach 20 h Absetzzeit im Kühlraum mit einem Glasfilter-Papier (GF 6, Porendurchmesser 0,5-1,5µm, Schleicher Schuell) mit einer Vakuumpumpe filtriert. Als Partikelfraktion des Abwassers wurde das Sediment (ca. 2 L) aus dem gleichen Kanister entnommen und mit Leitungswasser (ca. 28 L) gemischt. Die Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und der Abwasserfraktionen sind in Tabelle 3.3.1 dargestellt.

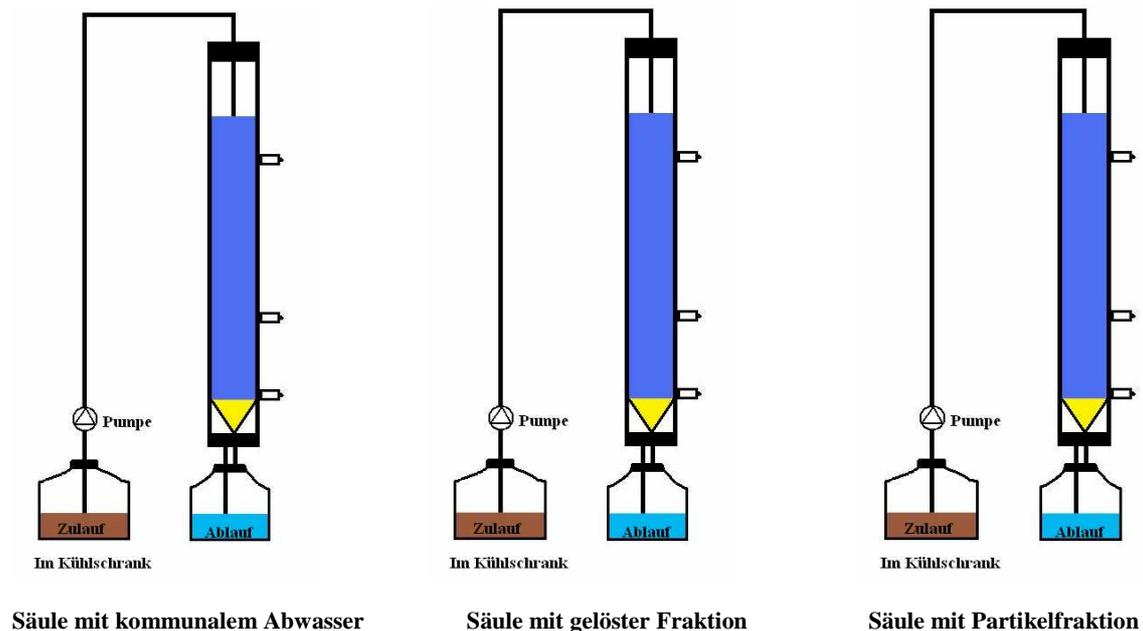


Abbildung 2.10: Schema der Bodensäulen mit Zulauf der verschiedenen Abwasserfraktionen

### 2.2.4 Gelöster Anteil des kommunalen Abwassers in den geschlossenen anaeroben und ungeschlossenen aeroben Säulen

Um den Abbau der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers unter anaeroben und aeroben Bedingungen zu vergleichen wurden zwei Säulen (je

1,1 m lang, geschlossen und offen) mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt (Abb.2.11).

Ab 08.03.2002 wurde die geschlossene Sandsäule mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt. Die Säule war oben mit einem Gummistopfen verschlossen. Die Vorrats- sowie die Abflussflasche wurden ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Stickstoff begast. Vom 26.03.2004 bis 14.05.2004 wurden an beiden Sandsäulen Schwermetalluntersuchungen bei der Beschickung mit Rohabwasser durchgeführt. Dann wurde die offene Säule und geschlossene Säule mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt.

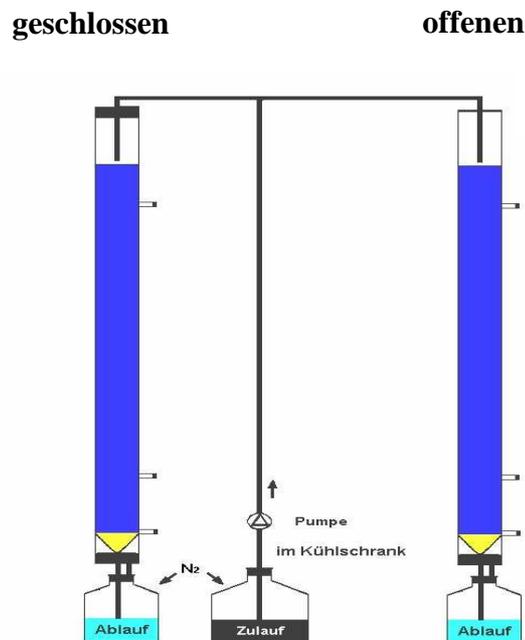


Abbildung 2.11: Schema der geschlossenen und oben offenen Bodensäulen mit Zulauf der gelösten Fraktion

## 2.2.5 Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen

### 2.2.5.1 Schüttelversuche zur Adsorption der Schwermetalle

Ziel der Schüttelversuche ist es, ein adsorptionsstarkes Sandfiltersubstrat zu ermitteln, das gegenüber den gelösten Anteilen der Schwermetalle eine Adsorptionsleistung aufweist. In der Untersuchung wurden für ausgewählte Metallionen Adsorptionsisothermen aufgenommen (nach Kasting et al. 2001,

Kukowski 1989). Bei diesem Vorgehen erfolgt die Trennung fest/flüssig über Zentrifugation.

Das Verhältnis zwischen Schüttellösung und Substrat (Sand) beträgt 5:1, die Substratmenge beträgt 20 g, die Schüttellösung 100 ml. Die Schüttelzeit liegt bei 24 Stunden. Die Schüttellösung wird aus destilliertem Wasser und Nitratsalzstandardlösung hergestellt.

### **2.2.5.2 Batchversuch zur Adsorption von Schwermetallionen an Sand als Adsorbens**

Mit den Schüttelversuchen sollte die Elimination von Schwermetallen (Adsorption, Komplexreaktion, chemische Reaktion und Fällung) aus Abwasser bei verschiedenen Randbedingungen ermittelt werden.

Die Schüttellösung wird aus Milliporewasser (MW) und dem gelösten Anteil des Kommunalabwassers (KW) jeweils mit verschiedenen Konzentrationen von Nitratsalzen der Schwermetalle hergestellt. Das Verhältnis zwischen Schüttellösung und Adsorbens (Sand) beträgt 5:1 (Lösung 150 ml, Sand 30 g). Die Schüttelzeit liegt bei 3, 20, 51, 70 und 144 Stunden. Die Vergleichsansätze wurden bei aeroben und anaeroben Bedingungen inkubiert.

Nitratsalze:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

### **2.2.5.3 Schwermetalle in verschiedenen Bodensäulen**

Ziel des Versuchs ist das Rückhalten der Schwermetalle (Adsorption, Komplexreaktion, chemische Reaktion und Fällung) in den Bodensäulen bei verschiedenen Randbedingungen zu ermitteln.

### **2.2.5.3.1 Schwermetalladsorption und -elution in geschlossenen und offenen Sandsäulen mit gelöster Fraktion des kommunalen Abwassers**

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, wurde die geschlossene Sandsäule ab 08.03.2002 mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt. Zwei Jahre später, am 26.03.2004, wurde eine oben und am Ablauf offene (aerobe) Sandsäule neu gestartet. Ab 05.04.2004 wurden mit beiden Sandsäulen Untersuchungen zur Adsorption/Umsetzung von Schwermetallionen aus Schwermetallnitratlösungen durchgeführt. Die Schwermetalllösungen wurden mit Fe, Mn, Cu, Co, Cd und Zn Nitratsalzen (Kap.2.2.5.2) und der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers hergestellt. Von 05.04.2004 bis 14.05.2004 wurde das Adsorptionsverhalten unter aeroben und anaeroben Bedingungen in den Sandsäulen gemessen.

### **2.2.5.3.2 Schwermetalladsorption und -elution in gesättigten und ungesättigten Sandsäulen**

Nach Beendigung der aeroben und anaeroben Adsorptionsversuche wurde die aerobe Säule für den Betrieb mit Abwassersättigung umgebaut und beide Säulen wurden 4 Monate lang mit Abwasser ohne Metallionenzusatz beschickt (Äquilibrieren ohne Metallionenzusätze). Am 22.09.2004 wurden dann Schwermetalllösungen auf die gesättigte und ungesättigte, anaerobe Bodensäule (Abbildung 2.9) aufgetragen. Die Schwermetalllösungen wurden wie vorher aus Nitratsalzen und Milliporwasser hergestellt. Auf jede Säule wurden 1000 ml (Konzentration jeweils 50 mg/L) mit einer Pumpe (Pumprate 800 ml/d) aufgetragen. Am 05.11.2004 wurde die gesättigte und ungesättigten Bodensäule erneut mit 1000 mL Schwermetalllösung (jeweils 100 mg/L der verschiedenen Einzellösungen) über die Pumpe (Durchflussrate 800 ml/d) beschickt. Nachdem die 1000 ml der Schwermetalllösung aufgetragen waren, wurde die Säule dann mit kommunalem Abwasser weiter betrieben.

### 2.2.5.3.3 Schwermetalladsorption in einer neuen Sandsäule, in einer alten Sandsäule (mit Biofilm) und in einer Säule mit Schlammschicht (aus Schmutzdecke)

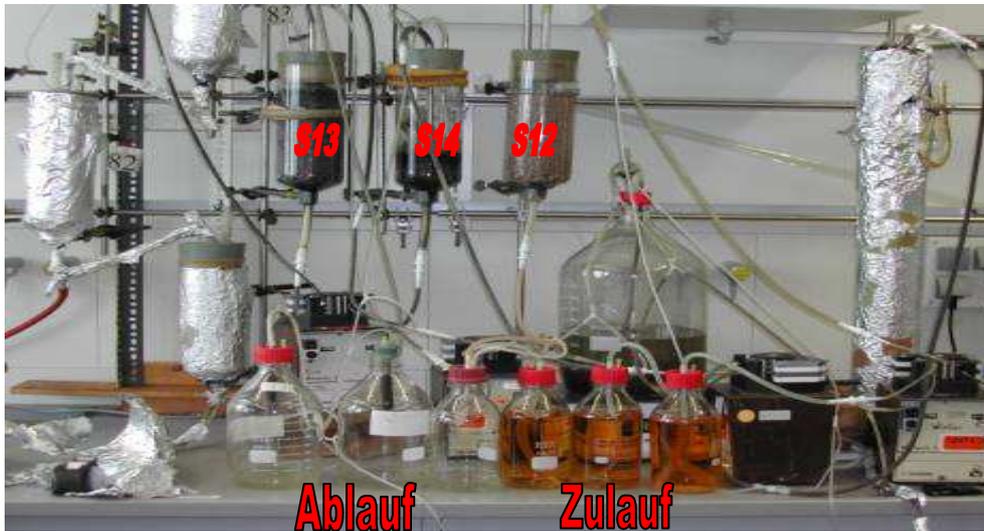


Abbildung 2.12: Versuchsanlage zur Schwermetallelimination mit einer neuen Sandsäule, einer eingefahrenen Sandsäule und einer Säule mit nur der Schlammschicht (Schmutzdecke, gesammelt von verschiedenen Säulen).

Die Abbildung 2.12 zeigt den Versuchsaufbau für Adsorptionsversuche am frischen Sand, bewachsenen Sand und an Abwasserschamm. Die Sandsäule 12 ( $\text{\O}10$  cm, 25 cm lang) enthält frischen Sand, die Sandsäule 13 Sand, durch den kommunales Abwasser vorher schon 14 Monate lang versickert wurde und der mit einem Biofilm bewachsen war und die Sandsäule 14 enthält eine Schlammschicht über einer Trägerschicht aus 2 cm Kies, Grobsand und 1,5 cm Feinsand. Das Ziel des Versuches ist es, das Rückhalteverhalten für Schwermetalle (Adsorption, Fällung, Komplexierung) pro Anteil der Filtermaterialien (frischer Sand, bewachsener Sand mit Schlammschicht und Schlammschicht alleine) zu ermitteln.

Die Metalllösungen wurden aus Nitratsalzen in Milleporewasser hergestellt. Die Konzentration der einzelnen Metalle beträgt 20 mg/L. Die Metalllösung wird einmalig auf die Säulen gepumpt (800 ml/d). Die drei Säulen wurden jeweils mit 865 ml (S12- neue Sandsäule), 944 ml (S13- alte Sandsäule) und 860 ml (S14- Schlammschicht) der Schwermetalllösung beschickt. Danach wurden die Säulen mit 800 mL/d kommunalem Abwasser beschickt.

### **3 Ergebnisse und Diskussion**

Zur Erfassung und Quantifizierung des Gefahrenpotentials von exfiltrierendem Abwasser aus undichten Kanälen für Untergrund und Grundwasser sollten von der DFG-Forschergruppe für die wechselnden Stofffrachten aus häuslichem Abwasser und dem Oberflächenabfluss in einer Mischkanalisation in Trocken- und Regenwetterperioden Stoffeinträge in den Untergrund quantifiziert werden. Dazu wurden in eindimensionalen Versickerungsexperimenten in Bodensäulen mit unterschiedlich langer Sickerstrecke im gesättigten und ungesättigten Untergrund für verschiedene Fraktionen des Zulaufs die mikrobiellen Abbauvorgänge und chemische und physikalische Umsetzungen bestimmt. Die Effizienz der Elimination von Schadstoffen bei der Simulation von Kanalleckagen in Sandsäulen als Modell für den sandigen Untergrund in Flussebenen sollte summarisch an Hand von üblichen Summenparametern (CSB, DOC, SAK<sub>254</sub>, Stickstoff) quantifiziert werden. Zur Beschreibung der Transportvorgänge im ungesättigten Nahbereich der Kanalleckage sollten Schadstoffemissionen aus undichten Kanälen nach biologischem Abbau oder nach biologischer und chemischer Transformation unter Einsatz eines numerischen Modellwerkzeuges mit Berücksichtigung der Veränderung des Porenraumes durch Kolmation und Biofilmbildung bilanziert werden. Dabei sollte auch der zeitliche Wechsel von Immobilisierungs- und Mobilisierungsreaktionen für Schwefelverbindungen und Schwermetalle betrachtet werden.

#### **3.1 Vergleich zweier ungesättigter Sandsäulen für wechselnde, stark voneinander abweichende Durchflussraten**

##### **3.1.1 Versickerung von kommunalem Abwasser in Sandsäulen mit unterschiedlichen Durchflussraten (Sickerstrecke: 1,25 m)**

Zwei Sandsäulen (gemäß Abbildung 2.8: oben offen, mit 10 cm hydrostatischer Überstaumöglichkeit) wurden über eine Pumpe mit  $800 \pm$

## Ergebnisse und Diskussion

100 ml/d bzw.  $1600 \pm 100$  ml/d Abwasser beschickt (Abbildung 3.1.1). Die Sickerrate blieb in der mit 800 ml/d beschickten Säule in den ersten 3 Monaten konstant, in der mit 1600 ml/d beschickten Sandsäule nahm sie leicht ab. Auf beiden Säulen bildete sich eine Schlammdecke, die nach 3-4 monatiger Betriebszeit durch Gasbildung aufriss und zu einer stark erhöhten Sickerrate führte. Durch Einschwemmung von nicht mehr leicht biologisch abbaubaren kleinen Partikeln in die Sandschichten unter der Schmutzdecke nahm die Sickerrate in beiden Säulen, aber sehr viel deutlicher in der Säule 5 ab und es bildete sich ein Überstau. Die verstopften Poren und die gebildete Kolmationsschicht in der Sandsäule wurden für das durchsickernde Wasser zum Hindernis.

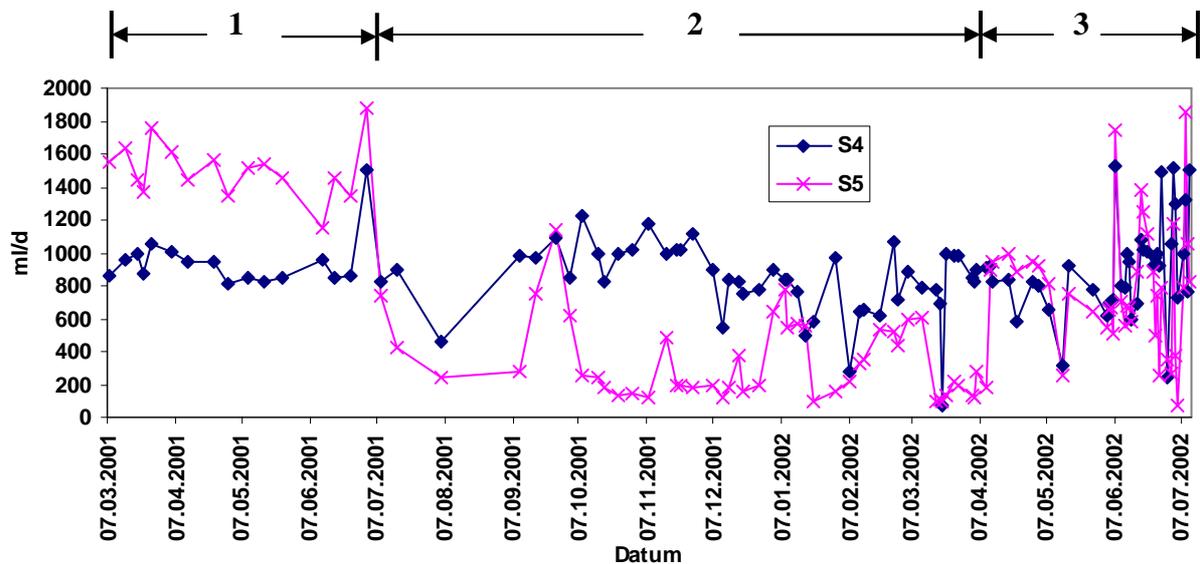


Abbildung 3.1.1: Die Sickerrate der ungesättigten Sandsäulen 4 und 5

Tabelle 3.1.1: Mittelwert der Sickerraten in drei Zeitbereichen

Zeitbereiche	Durchflussrate (ml/d)	
	Säule 4	Säule 5
1. (07.03.01- 07.07.01)	945	1503
2. (07.07.01- 07.04.02)	836	335
3. (07.04.02- 07.07.02)	920	809

Die Porenräume zwischen den Sandkörnern verstopften mit zunehmender Einschwemmung von sedimentierbaren Partikeln, die sich als schlammige Schicht auf der oberen Sandschicht ansammelten, immer mehr. Wegen der geringen Sickerrate sedimentierten die Partikel im Überstauwasser fast vollständig. Der Sandkörper war aufgrund dessen von relativ klarem Abwasser überstaut. Beim Ablösen der Filterschicht durch Gasblasenaustritt kam es kurzzeitig zu einer Zunahme der Exfiltrationsmenge in beiden Säulen (Abbildung 3.1.1, z.B. 07.07.2001). Dann sank die Exfiltrationsmenge der mit mehr Abwasser beschickten Säule unter die der mit weniger Abwasser beschickten Säule. Offensichtlich wurde die starke Reduzierung der Durchflussrate durch das Verstopfen der Freiräume im Sand in den ersten Zentimetern der Sandsäule hervorgerufen. Nicht versickerndes Abwasser floss in das Vorratsgefäß zurück. Wenn die oberste Sandschicht mit der zusätzlich kolmatierenden Schmutzdecke und überstauendem Abwasser überdeckt war, war der Sauerstoffzutritt zur biologischen Atmung stark vermindert. Dann entstanden in der Säule weitgehend anaerobe Bedingungen. Das von den methanogenen Bakterien in der Schmutzdecke und nach längerer Betriebszeit auch in den darunterliegenden Schichten produzierte Biogas sammelte sich zu großen Blasen (Abbildung 3.1.2), die von Zeit zu Zeit entwichen. Beim Entweichen der Gasblasen riss die Schmutzdecke auf und es kam zu erhöhten Sickerraten (Hua et al. 2006). Je länger die Säule betrieben wurde umso häufiger wurde die Schlammecke von Gasblasen zerstört und umso häufiger kam es zu erhöhten Sickerraten (Abbildung 3.1.1). Nach einiger Zeit wurden diese Fließwege durch die im Abwasser mitgeführten Schwebstoffe wieder verstopft, was die Sickerrate wieder reduzierte. Die Durchflussrate der Säule 4 änderte sich auch sprunghaft, aber relativ weniger im Vergleich zu Säule 5. Eventuell hatten sich bei der Schüttung größere Sandkörner an der Oberfläche angereichert. In den anderen Sandsäulen gab es ähnliche Beobachtungen. Nach 7 Monaten

Betriebszeit waren die Unterschiede nicht mehr so groß und nach 11 Monaten verhielten sich beide Säulen fast identisch (Tabelle 3.1.1). Die anfänglichen Unterschiede in den Sickerraten sind höchst wahrscheinlich auf die sehr unterschiedliche Masse an eingeschwemmten organischen Partikeln des Abwassers zurückzuführen. Die Kolmationsschicht, die sich innerhalb sehr kurzer Zeit aufbaut und nach etwa 50 Tagen ein Maximum bezüglich Mächtigkeit und Wirksamkeit erreicht, scheint jedoch keineswegs stabil zu sein. In den untersuchten Sandsäulen wurde die Durchlässigkeit insbesondere durch Biogasbildung kurzfristig wiederhergestellt. Auch unter aeroben Bedingungen im Leckagebereich könnte Gasbildung, z.B. Stickstoffproduktion bei der Denitrifikation, zu kurzfristig erhöhten Sickerraten führen. Diese sind aber auch abhängig vom Untergrundmaterial und den hydraulischen Verhältnissen im Rohr. Periodische Abwasserdurchbrüche in der Kolmationszone mit Exfiltrationsraten von 0,5 L/d bis 35,5 L/d Schwankungsbreite wurden auch von Turkovic et al. (2006) nach 100 Tagen Betriebszeit berichtet.

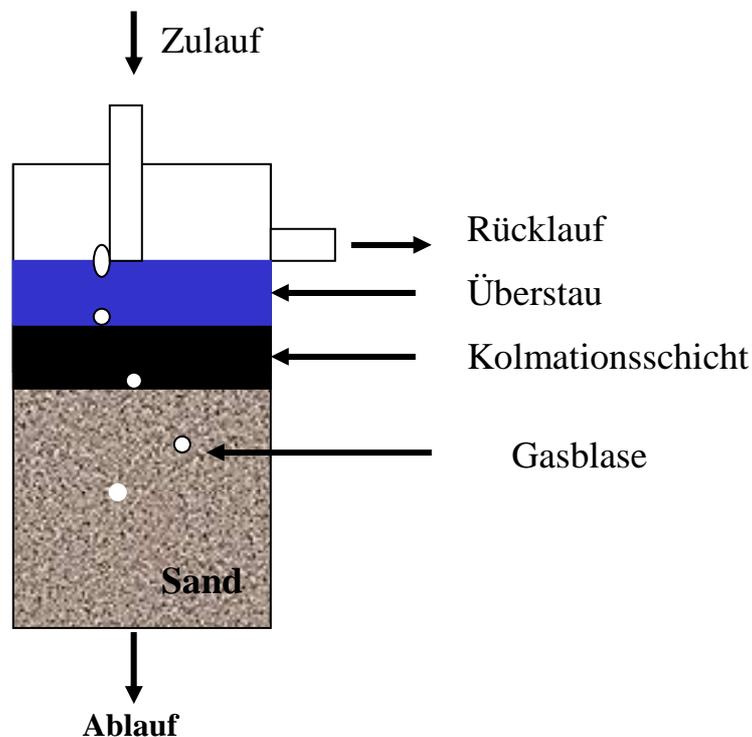


Abbildung 3.1.2: Schichtaufbau in überstauten Sandsäulen. Nur die ersten cm des überstauten Abwassers sind aerob.

### **3.1.2 Umsetzungen des CSB und Stickstoff in den ungesättigten Sandsäulen mit unterschiedlichen Durchflussraten**

Die CSB-Konzentration des kommunalen Abwassers des Zulaufes schwankt während Regenwetterperioden zwischen 142 - 388 mg/L und während Trockenwetterperioden zwischen 403 - 948 mg/L (Abb.3.1.3). Die CSB-Restkonzentrationen im Ablauf der Sandsäulen betrug durchschnittlich 120 mg/L. Die CSB-Elimination der Sandsäulen 4 und 5 in Prozent des Auftrages ist in der Abbildung 3.1.4 dargestellt. Die Abbauleistungen der beiden Sandsäulen mit 800 ml/d bzw. 1600 ml/d Abwasserzufuhr waren ähnlich und lagen zwischen 50 % bis 85 %. Die CSB-Elimination der beiden Sandsäulen war von der CSB-Konzentration des Zulaufs abhängig: Die CSB-Abbauleistungen der beiden Sandsäulen lagen für konzentrierteres Abwasser aus Trockenwetterperioden bei 75 % - 85 % und für weniger konzentrierteres Abwasser aus Regenwetterperioden bei nur 50 % - 60 %. Der Mittelwert der CSB-Eliminationen für drei verschiedene Bereiche von Sickerraten ist in Tabelle 3.1.2 dargestellt. Im ersten Bereich zwischen dem 07.03.2001 und dem 07.06.2001 hat eine Sickermenge (Durchschnittswert) von 945 mL/d die Säule 4 und von 1503 ml/d die Säule 5 durchlaufen, allerdings mit ähnlichen CSB-Eliminationen von 71,0 % bzw. 71,5 %. Im zweiten Bereich (07.06.2001 - 07.04.2002) ist die Sickermenge von Säule 4 relativ konstant (836 mL/d), die von Säule 5 unterliegt mit durchschnittlich 335 ml/d großen Schwankungen, die CSB-Elimination liegt bei 69,9 % in der Säule 4 und bei 70,0 % in der Säule 5. Im dritten Bereich (07.04.2002 - 07.07.2002) sind die Durchflussraten in beiden Säulen fast gleich (920 ml/d in Säule 4 und 809 ml/d in Säule 5), die CSB-Elimination ist ebenfalls fast identisch und liegt bei 69,8 % (Säule 4) und 68,6 % (Säule 5). Die CSB-Elimination ist weitgehend unabhängig von der Durchflussrate und eher abhängig von der CSB-Konzentration des Zulaufs (Abb.3.1.4, Tab.3.1.2).

## Ergebnisse und Diskussion

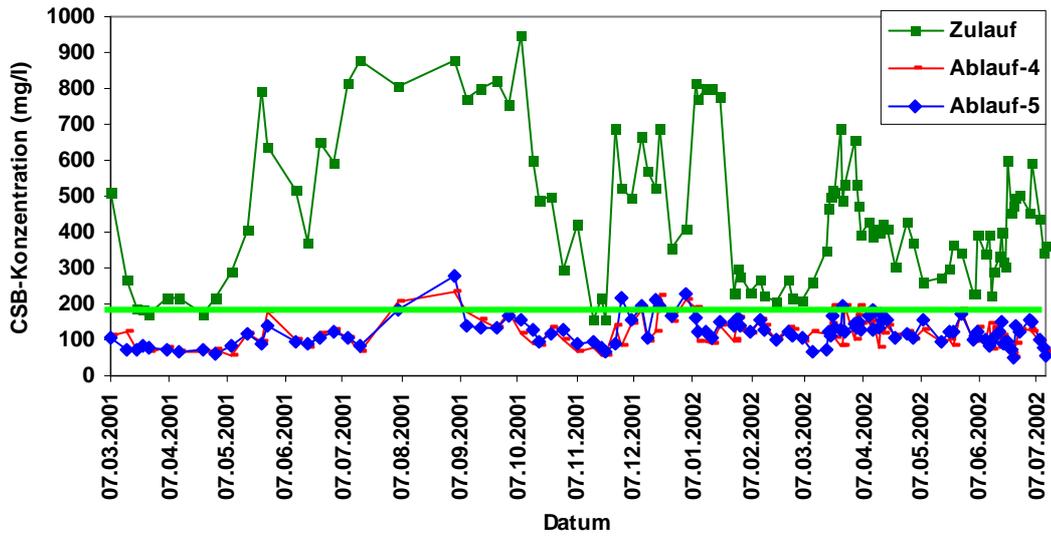


Abbildung 3.1.3: CSB-Konzentration des Zulaufs und Ablauf der Sandsäule 4 und 5

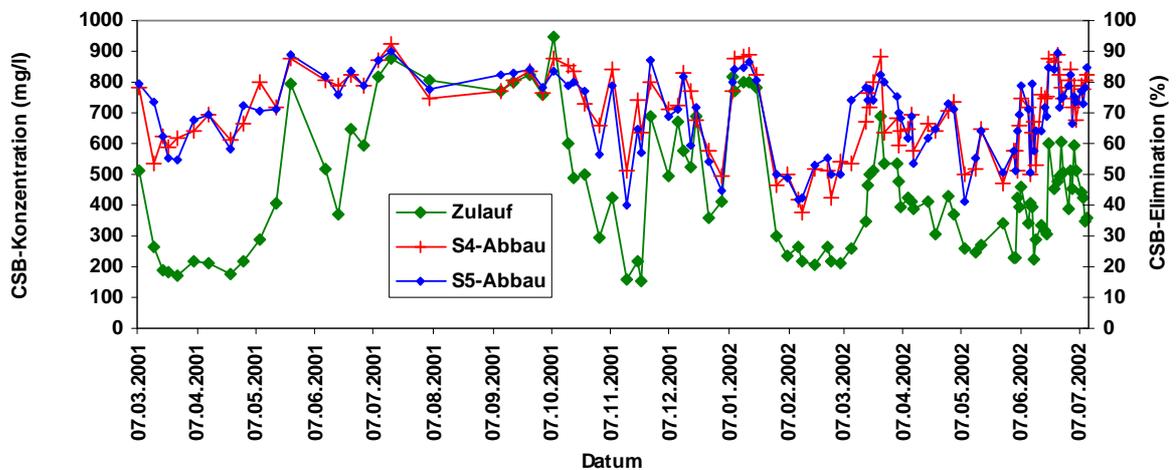


Abbildung 3.1.4: CSB-Elimination in der Sandsäule 4 und 5, CSB-Konzentration des Zulaufs

Tabelle 3.1.2: Mittelwert der CSB-Elimination für drei verschiedene Bereiche von Durchflussraten

	Durchflussrate (ml/d)		CSB-Elimination (%)	
	Säule 4	Säule 5	Säule 4	Säule 5
<b>Mittelwert-1</b> (07.03.01- 07.07.01)	945	1503	71,0	71,5
<b>Mittelwert-2</b> (07.07.01- 07.04.02)	836	335	69,9	70,0
<b>Mittelwert-3</b> (07.04.02- 07.07.02)	920	809	69,8	68,6

Zur Analyse der Stickstoffumsetzungen in den beiden Sandsäulen 4 und 5 wurden in Zulauf und Ablauf der Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), der Kjeldahl-Stickstoff (TKN) und der oxidierte Stickstoff ( $\text{NO}_x\text{-N}$ ) untersucht. Aus diesen Bestimmungen ergibt sich durch folgende Zusammenhänge der organische Stickstoff ( $\text{N}_{\text{org.}}$ ) und der Gesamtstickstoff ( $\text{N}_{\text{ges.}}$ ) ( Rettinger 1991):

$$\text{TKN} = \text{NH}_4\text{-N} + \text{N}_{\text{org.}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$$\text{N}_{\text{ges.}} = \text{TKN} + \text{NO}_x\text{-N} \quad (\text{Gl.3-2})$$

Der oxidierte Stickstoff  $\text{NO}_x\text{-N}$  setzt sich aus Nitrit-Stickstoff und Nitrat-Stickstoff zusammen:

$$\text{NO}_x\text{-N} = \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N} \quad (\text{GL. 3-3})$$

Das Nitrit wurde mit Nitrit-Teststäbchen bestimmt. Im Zu- und Ablauf war Nitrit immer nur in Konzentrationen weit unter 5 mg/L vorhanden und ist deshalb nicht extra dargestellt.

Die Stickstoffbilanzierung für das zulaufende Abwasser und die Säulenabläufe 4 und 5 ist in der Abbildung 3.1.5 dargestellt. Die durchschnittlichen Ammoniumstickstoffgehalte liegen bei 21,2 mg/L im Zulauf, im Ablauf der Säule 4 bei 0,5 mg/L und im Ablauf der Säule 5 bei 0,4 mg/L. Die Ammonium-Elimination beträgt somit 97,6 % bzw. 98,1 %.

Allerdings lag die Nitratstickstoffkonzentration im Sickerwasser der Säule 4 im Mittel bei 6,4 mg/L und im Sickerwasser der Säule 5 bei 6,5 mg/L. Der organische Stickstoffgehalt im Zulauf liegt bei 18,6 mg/L, im Ablauf von Säule 4 bei noch 11,7 mg/L und im Ablauf der Säule 5 bei 10,6 mg/L (Tabelle 3.1.3).

In den beiden ungesättigten Sandsäulen mit anfangs sehr unterschiedlichen Sicker Mengen betrug die Gesamtstickstoff-Elimination 53,3 % (Säule 4) und 54,0 % (Säule 5). Die Elimination des Gesamtstickstoffs im Säulenauslauf kann auf verschiedene Weise zustandekommen, z.B. durch Sorption oder Filtrationseffekte in der Säule, Inkorporation in suspendiertes und immobilisiertes Zellmaterial, Verflüchtigung von Ammoniak oder Denitrifikation und Ausgasen der Verflüchtigungsprodukte. Der Rückhalt durch Sorption ist unter den stationären Bedingungen vermutlich unbedeutend. Filtration tritt zwar möglicherweise bei organischem Stickstoff auf, doch werden filtrierte Bestandteile in der Folge sicherlich mineralisiert. Die Inkorporation im Zellmaterial kann bei einem C/N-Verhältnis im zugeführten Abwasser der Sandsäulen von 0,55 mg C/mg N und dem C/N-Verhältnis von Mikroorganismen, das durch die REDFIELD-Formel mit  $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1$  (Morel 1983) angegeben wird, nur einen äußerst geringen Betrag leisten (Lance 1972). Als wesentliche Mechanismen kommen die  $NH_3$ -Verflüchtigung (Ryden 1981) sowie die Nitrifikation/Denitrifikation in Betracht (Rettinger 1991). Gerade in Biofilmanlagen wird häufig beobachtet, dass es zu einer simultanen Nitrifikation und Denitrifikation in einem Reaktorsystem kommt. Die Ursache hierfür wurde lange Zeit ausschließlich darin gesehen, dass in den äußeren aeroben Schichten des Biofilms autotrophe Nitrifikanten Ammonium zu Nitrat umsetzen, während es in den inneren Schichten des Biofilms zur Ausprägung von anoxischen Zonen kommt, in denen eine klassische Denitrifikation durch heterotrophe Organismen stattfindet (Horn 1992, Hao et al. 1994). Der  $NH_4$ -N-Abbau

erfolgt ebenfalls in allen Varianten nahezu vollständig, so dass  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufkonzentrationen unter 0,8 mg/L erreicht werden konnten, in 80 cm Bodentiefe sind ca. 96 % des Ammonium-Stickstoffs abgebaut (Felde et al. 1996). Selbst bei einem anaeroben Betrieb der Sandsäulen waren im Biofilm nach insgesamt 3 Monaten Sickerzeit mehr aerobe Bakterien als anaerobe Bakterien anzutreffen, während nach 18 Monaten Sickerzeit ein höherer Anteil von anaeroben Bakterien im immer noch dünnen Biofilm gefunden wurde. Da die Säulen nicht vollkommen anaerob betrieben werden konnten, befanden sich immer geringe Mengen an Nitrit und Nitrat im Ablauf (An 2004). Im Sand der unsegmentierten Säule waren Ammonium-Oxidierer bis in eine Tiefe von 75 cm nachzuweisen, eine Ausnahme bildeten Nitrospira/Nitrosovibrio, die nur bis in eine Tiefe von 45 cm vorkamen. Bei der letzten Probeentnahmestelle, die sich nach einer Sickerstrecke von 105 cm befand, waren keine Ammonium-Oxidierer mehr zu finden (Paul 2002).

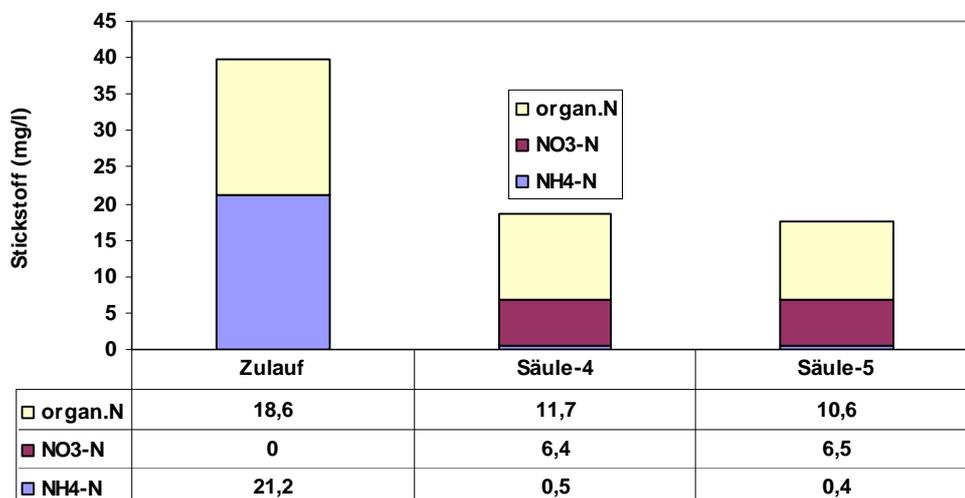


Abbildung 3.1.5: Stickstoff- Bilanzierung des Abwassers und des Sickerwassers in den ungesättigten Sandsäulen 4 und 5

Tabelle 3.1.3 Stickstoff-Bilanzierung in der ungesättigten Sandsäule 4 und 5

Stickstoff	Zulauf		Ablauf (Säule-4)		Ablauf (Säule-5)	
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
organ. N	18,6	100	11,7	62,9	10,6	56,9
NO <sub>3</sub> -N	0		6,4		6,5	
NH <sub>4</sub> -N	21,2	100	0,5	2,4	0,4	1,9
Gesamt- N	39,8	100	18,6	46,7	17,5	46,0

### 3.1.3 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in den ungesättigten Sandsäulen

Als besonders guter Indikator für Reaktionen im Boden eignet sich der pH-Wert. Der Verbrauch von Sauerstoff nach Reaktion GL.1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 (Kap. 1.3.2) führt zur Bildung von CO<sub>2</sub> aus neutralen Substanzen und von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aus der Oxidation von Ammoniak. Wenn die Stickstoffkomponenten weitgehend nitrifiziert werden sinkt der pH-Wert ab. Der pH-Wert des Zulaufes liegt bei ca. 7,5. Der pH-Wert in den beiden Abläufen der ungesättigten Sandsäulen nahm nicht ab, sondern erreichte Werte um 8,5 (Abbildung 3.1.6). Dies könnte theoretisch daher rühren, dass die bakterielle Nitratreduktion zur Auflösung von Calcit und zur Bildung von Calciumhydroxid führt, allerdings im Vergleich zum Sauerstoffverbrauch in sehr viel geringerem Ausmaß (Froelich et al. 1979). Im Widerspruch hierzu steht die Beobachtung, dass beim natürlichen unterirdischen Nitratabbau in Grundwasserleitern und bei der technischen oberirdischen Denitrifikation mit organischen Reduktionsmitteln die pH-Werte ansteigen und Carbonat ausfällt (Rohmann und Sontheimer 1985).

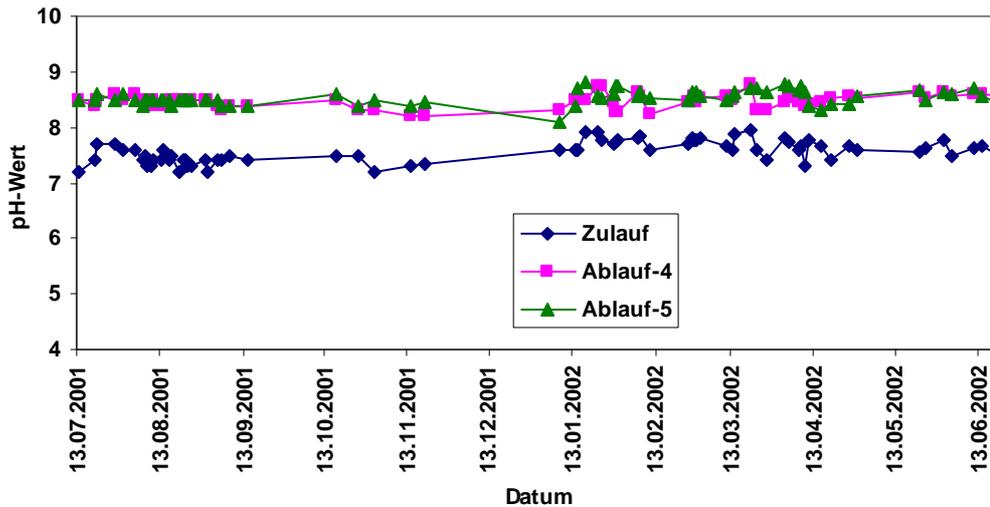


Abbildung 3.1.6: pH-Wert des Zulaufes und Ablaufes der Sandsäulen 4 und 5.

Die Nitrifikation eines Äquivalents  $\text{NH}_4^+$  führt gleichzeitig zur Freisetzung von 2 Äquivalenten  $\text{H}^+$ , die bei konstantem pH-Wert, falls sie nicht in protonenkonsumierende Reaktionen eingeschleust werden, über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht abgepuffert werden. Eine Erniedrigung des pH-Wertes trat während des Versuchszeitraumes nicht auf (Rettinger 1991).

Die elektrische Leitfähigkeit des kommunalen Abwassers von Trockenwetterperioden oder Regenwetterperioden war sehr unterschiedlich. Wenn die CSB-Konzentrationen während Trockenwetterperioden höher sind, ist die elektrische Leitfähigkeit auf Grund der geringeren Verdünnung mit Regenwasserabfluss auch höher. Abbildung 3.1.7 zeigt die elektrische Leitfähigkeit des Zulaufs und der Abläufe der Sandsäulen 4 und 5. Während Trockenwetterperioden betrug die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers zwischen 800 und 1400  $\mu\text{s}/\text{cm}$  und während Regenwetterperioden zwischen 300 und 700  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Die elektrische Leitfähigkeit des Ablaufs der beiden Sandsäulen betrug ca. 10 % weniger als die des Zulaufes. Eine Ausnahme ist in Abb. 3.1.7 für den Zeitraum 26.10.2001 bis 21.11.2001 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit des Ablaufs von Säule 5 war in dieser Zeit viel

höher als die des Zulaufes und aus der Abb.3.1.1 ist zu sehen, dass die Versickerungsmenge von Säule 5 in dieser Periode geringer war.

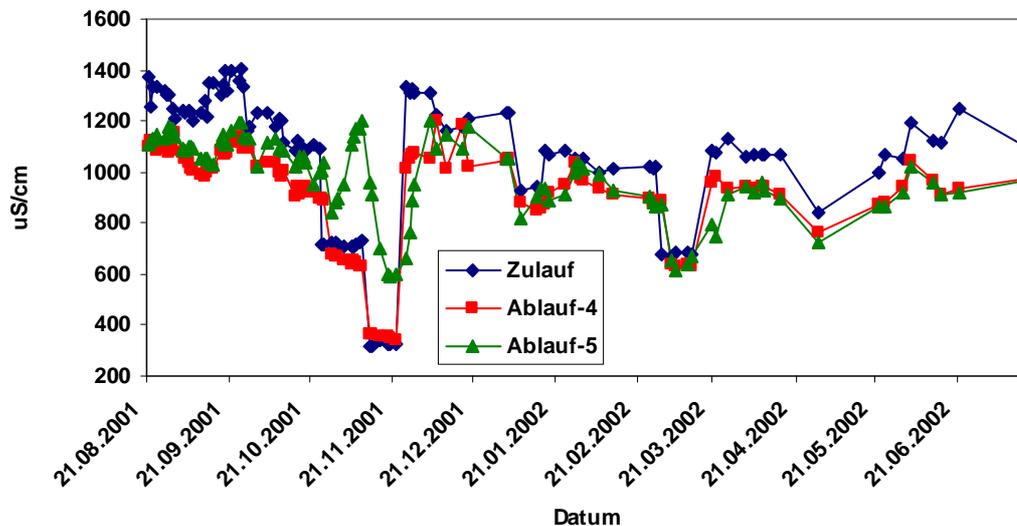


Abbildung 3.1.7: Elektrische Leitfähigkeit des Zulaufs und Ablaufs der ungesättigten Sandsäulen 4 und 5

länger als in Säule 4. Die organische Substanz des Abwassers in Sandsäule 5 wurde bei langer Aufenthaltszeit vollständiger mineralisiert. Eine eindeutige Erklärung für die erhöhte Salzelution aus dieser Säule kann aber nicht gegeben werden.

### 3.2 Vergleich des Sickerverhaltens und des Abbaues organischer Komponenten in einer gesättigten Sandsäule mit dem in einer ungesättigten Sandsäule

Da Abwasserkanäle häufig im Grundwasserwechselbereich verlegt worden sind gelangt Abwasser aus undichten Stellen in den gesättigten oder ungesättigten Untergrund. Die Konsequenzen für das Gefährdungspotential nach Abwasseraustritt an Leckagestellen wurden deshalb in abwassergesättigten bzw. nicht mit Abwasser gesättigten Sandsäulen untersucht.

#### 3.2.1 Tracerversuche und hydraulische Charakteristik in den gesättigten und ungesättigten Sandsäulen

Zur Simulation von Kanalleckagen wurden in den Laborversuchen verschiedene Konditionen für die Abwasserversickerung getestet. Der

Vergleich der Abwasserversickerung durch eine gesättigte und eine ungesättigte Bodensäule wurde am 17.09.2002 begonnen.

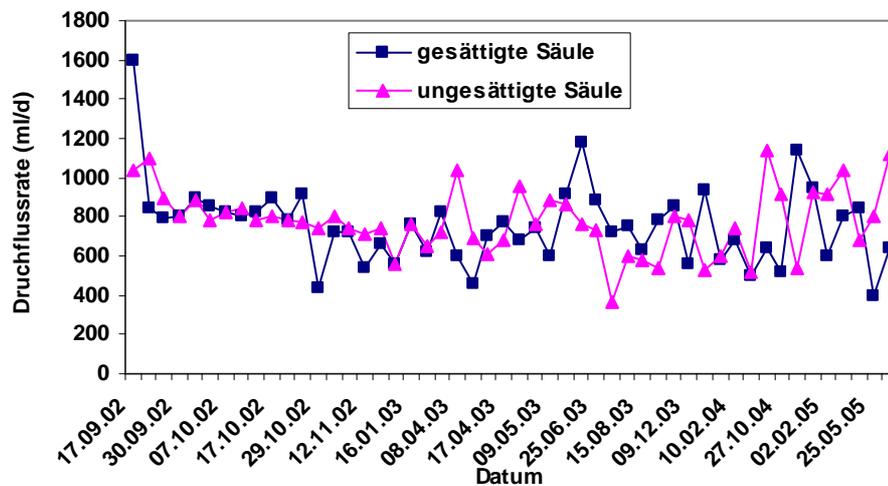


Abbildung 3.2.1: Sickerraten von kommunalem Abwasser durch eine gesättigte und ungesättigte Sandsäule

In den ersten 2 Wochen waren die Sickerraten der gesättigten und ungesättigten Sandsäule unterschiedlich, danach stellte sich in beiden Säulen eine Durchflussrate von ca. 800 ml/d ein (Abbildung 3.2.1).

Mit zunehmender Sickerzeit kam es zuerst in der ungesättigten und dann auch in der gesättigten Sandsäule zu Phasen des erhöhten und verminderten Durchlaufes. Zwei Monate nach Beginn des Experimentes war das Durchlaufverhalten in beiden Säulen gleich mit einem etwas höheren Durchlauf in der gesättigten Säule.

Die experimentelle Ermittlung der Aufenthaltsdauer des Sickerwassers in den beiden Sandsäulen wurde mittels einer Salzlösung und Leitfähigkeitsmessung im Auslauf bestimmt. In der Abbildung 3.2.2 ist die hydraulische Aufenthaltszeit für unterschiedliche Sickerraten gezeigt. In der gesättigten Sandsäule war die hydraulische Aufenthaltszeit fast doppelt so lang wie in der ungesättigten Sandsäule. Für eine fest eingestellte Durchflussrate von 800 ml/d betrug die hydraulische Aufenthaltszeit in der

gesättigten Sandsäule 76 Stunden, wohingegen es nur 33 Stunden in der ungesättigten Sandsäule waren.

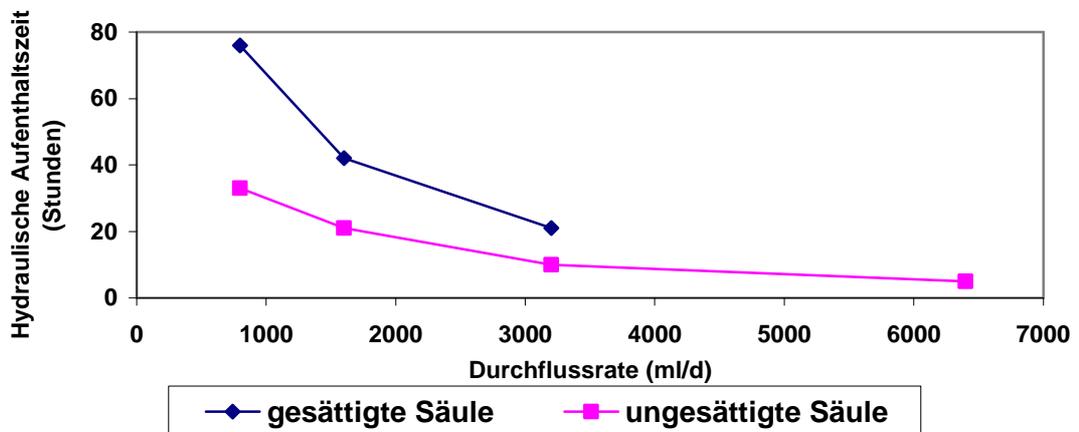


Abbildung 3.2.2: Hydraulische Aufenthaltszeit bei der Versickerung von Abwasser in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule

Wenn Durchflussraten von 1600 ml/d und 3200 ml/d eingestellt wurden, ergab sich eine doppelt so lange hydraulische Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule verglichen mit der ungesättigten Sandsäule (Tabelle 3.2.1). Bei einer Durchflussrate von 6400 ml/d beträgt die hydraulische Aufenthaltszeit in den ungesättigten Sandsäule nur 5 Stunden.

Tabelle 3.2.1: Hydraulische Aufenthaltszeit bei der Versickerung von Abwasser in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule

Durchflussmenge (mL/d)	800	1600	3200	6400
gesättigte Säule (Stunden)	76	42	21	n. n.
ungesättigte Säule (Stunden)	33	21	10	5

### 3.2.2 CSB, DOC und SAK<sub>254</sub>-Änderungen in der abwassergesättigten und ungesättigten Sandsäule

Je nach verwendeter Abwassercharge bewegte sich die CSB-Konzentration des Zulaufs im Bereich von 350 mg/L bis 950 mg/L (Abbildung 3.2.3: Jeder Messpunkt repräsentiert eine wöchentliche Zulaufcharge). Die CSB-Konzentrationen des Ablaufs der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

## Ergebnisse und Diskussion

schwankten im Bereich zwischen ca. 100 mg/L und 200 mg/L, mit einem CSB-Mittelwert des Auslaufes der gesättigten Sandsäule von 126 mg/L und der ungesättigten Sandsäule von 154 mg/L. Die CSB-Elimination war für unterschiedliche, aber für beide Säulen jeweils gleiche Sickerraten etwas besser in der abwassergesättigt betriebenen Säule als in der ungesättigt betriebenen Sandsäule. Die CSB-Ablaufkonzentration war außerdem jeweils insgesamt etwas niedriger für Regenwetterzulauf im Vergleich zu Trockenwetterzulauf (Abbildung 3.2.4) und insbesondere bei Trockenwetterzulauf auch niedriger in der gesättigten Säule im Vergleich zur ungesättigten Säule. Direkt nach Beginn der Versickerung von kommunalem Abwasser (vom 17.09.2002 bis 07.10.2002) war die CSB-Konzentration des Ablaufs in beiden Sandsäulen fast gleich. Nach dem 07.10.2002 war die CSB-Konzentration des Ablaufs der ungesättigten Sandsäule höher als die der gesättigten Sandsäule. Entsprechend der Abbildung 3.2.5 liegt die CSB-Elimination in beiden Sandsäulen zwischen minimal 60 % und maximal 80 %.

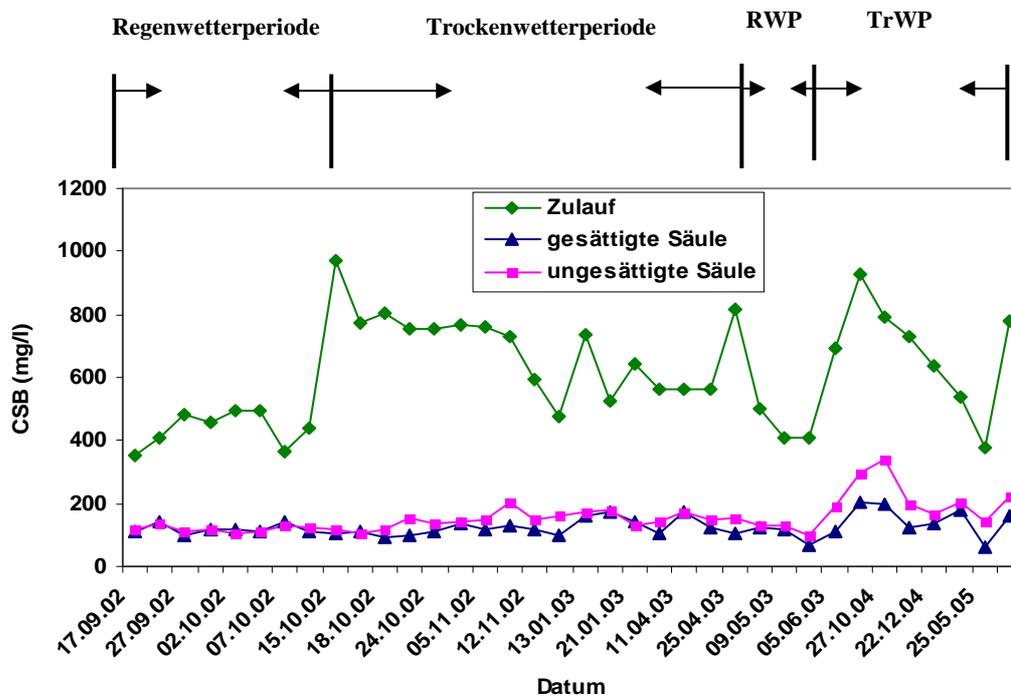


Abbildung 3.2.3: Vergleich des CSB im Zu- und Ablauf des Abwassers der gesättigten und ungesättigten Sandsäulen

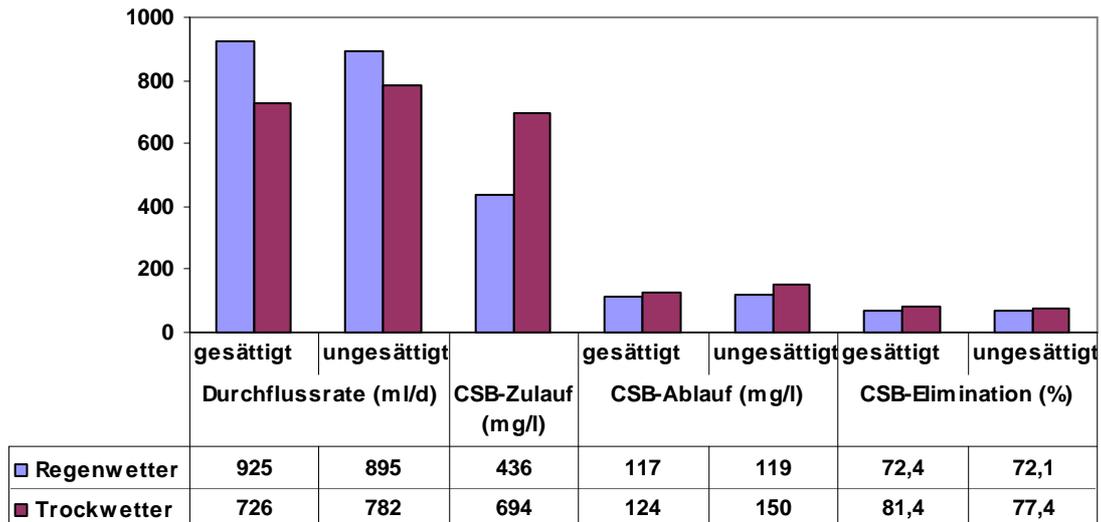


Abbildung 3.2.4: Mittelwert der CSB-Eliminationsleistung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule während einer Regenwetter- bzw. Trockenwetterperiode

Man kann deutlich sehen, dass die Elimination in beiden Sandsäulen in den ersten drei Wochen fast gleich war und dann die Elimination der gesättigten Sandsäule immer geringfügig besser war als die der ungesättigten Sandsäule. Durch die längere Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule wurden Abwasserkomponenten etwas vollständiger als in der ungesättigten Sandsäule abgebaut. Der effizientere Abbau der organischen Stoffe in der gesättigten Sandsäule beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit von zusätzlich suspendierten Organismen und auf der längeren Aufenthaltszeit.

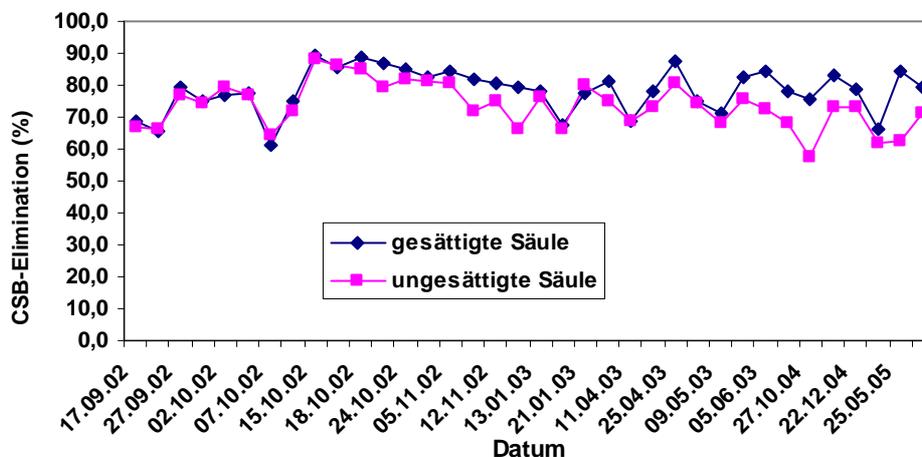


Abbildung 3.2.5: CSB-Elimination in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

Der  $SAK_{254}$  als Maß für schwer abbaubare aromatische Verbindungen im Zu- und Ablauf der Sandsäulen ist in Abbildung 3.2.6 gezeigt. Der  $SAK_{254}$  des kommunalen Abwassers schwankte zwischen  $26,5 \text{ m}^{-1}$  und  $68 \text{ m}^{-1}$  und war somit sehr viel größeren Konzentrationsschwankungen unterworfen als der SAK im Ablauf der beiden Sandsäulen, der nur zwischen  $10,8 \text{ m}^{-1}$  und  $22,3 \text{ m}^{-1}$  schwankte. Der  $SAK_{254}$  des Ablaufs in der gesättigten Sandsäule ist erwartungsgemäß etwas niedriger als der in der ungesättigten Sandsäule. Der  $SAK_{254}$ -Mittelwert des Zulaufes betrug  $44,6 \text{ m}^{-1}$ , die  $SAK_{254}$ -Mittelwerte der Abläufe der gesättigten und ungesättigten Sandsäule betragen  $15,4 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $18,0 \text{ m}^{-1}$ . Entsprechend der Abbildung 3.2.7 liegt eine  $SAK_{254}$ -Elimination von ca. 60 – 70 % in beiden Sandsäulen vor. Der Mittelwert für die  $SAK_{254}$ -Elimination liegt bei der gesättigten Sandsäule bei 64,3 %, bei der ungesättigten Sandsäule deutlich niedriger nur bei 58,7 %.

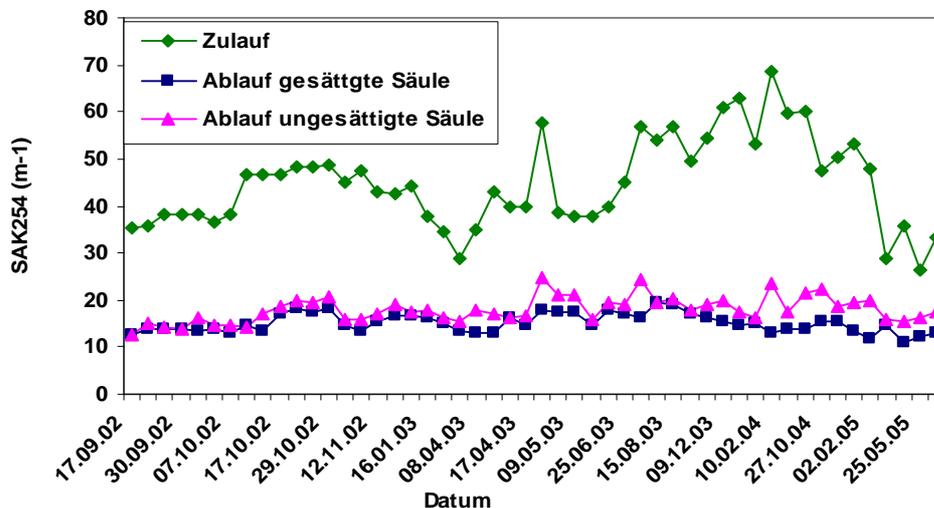


Abbildung 3.2.6: Vergleich des  $SAK_{254}$  im Zu- und Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

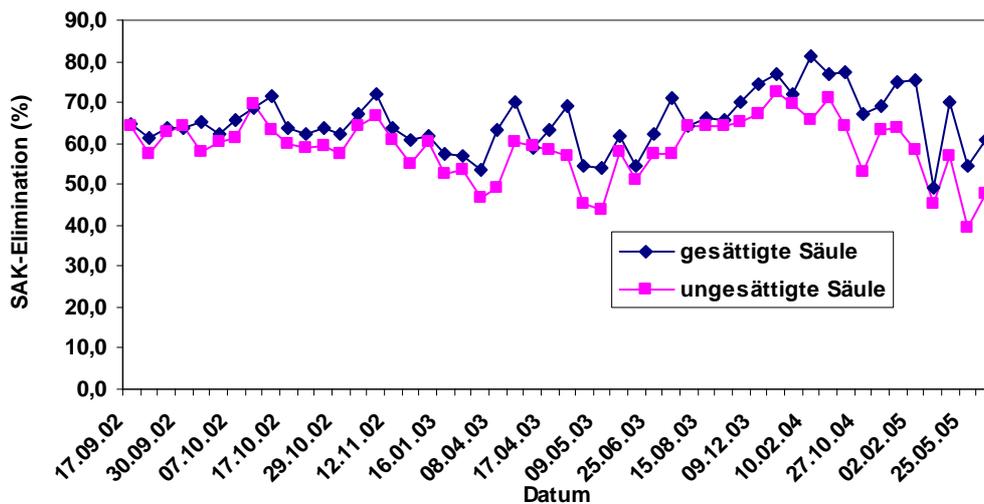


Abbildung 3.2.7: Vergleich der SAK<sub>254</sub>-Elimination in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

Als weiterer Summenparameter für die Verschmutzung wurde der DOC untersucht. Die Schwankungen der DOC-Zulaufkonzentrationen fanden sich auch in den Abläufen der gesättigten und ungesättigten Sandsäulen wieder, allerdings mit deutlich geringeren Werten. Beispielsweise lag die DOC-Konzentration im Zulauf zwischen 93,7 mg/L und 15,9 mg/L, die DOC-Konzentrationen der Abläufe betragen nur zwischen 12,0 mg/L und 1,7 mg/L (Abbildung 3.2.8). Die DOC-Elimination nahm mit zunehmender DOC-Konzentration des Zulaufs zu, wobei die DOC-Elimination der beiden Sandsäulen in den ersten zwei Monaten fast gleich war. Im Anschluss war dann allerdings die DOC-Elimination in der gesättigten Sandsäule höher als in der ungesättigten Sandsäule (Abbildung 3.2.9). Die DOC-Elimination war immer höher als die CSB- und die SAK<sub>254</sub>-Elimination und lag zwischen 80 % und 90 %. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) setzt sich aus gelösten Huminstoffen (= Summe aus Fulvosäuren, Huminen und Huminsäuren) und einer Reihe von Nicht-Huminstoffen zusammen (Steinberg et al. 2002). Je geringer die DOC-Konzentration der Zulaufproben der Säulen war, desto höher war der Anteil an hochmolekularen Verbindungen, welche die Kläranlage erreichten. Lösliche und suspendierte

Anteile setzten sich zum einem aus Regenwasserabflüssen von Böden, Straßen und Dächern und zum anderen aus häuslichen und industriellen Abwässern zusammen. Je geringer die DOC-Konzentration war, desto höher war der Regenwasseranteil. Dieser Regenwasseranteil bestand demnach aus einem größeren Anteil aus höhermolekularen Verbindungen, die in den Säulen in einem geringeren Ausmaß eliminiert wurden (Brinkmann et al. 2002).

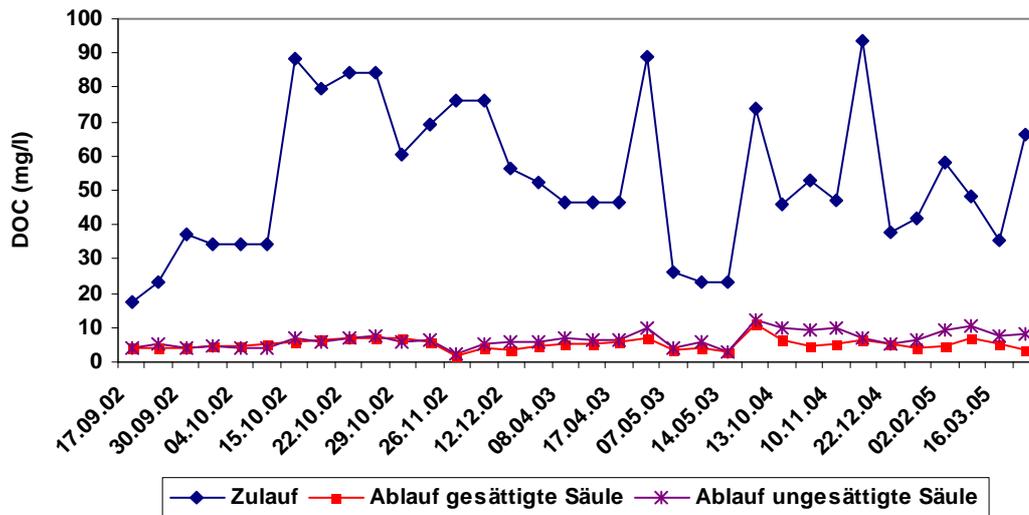


Abbildung 3.2.8: Vergleich des DOC im Zu- und Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

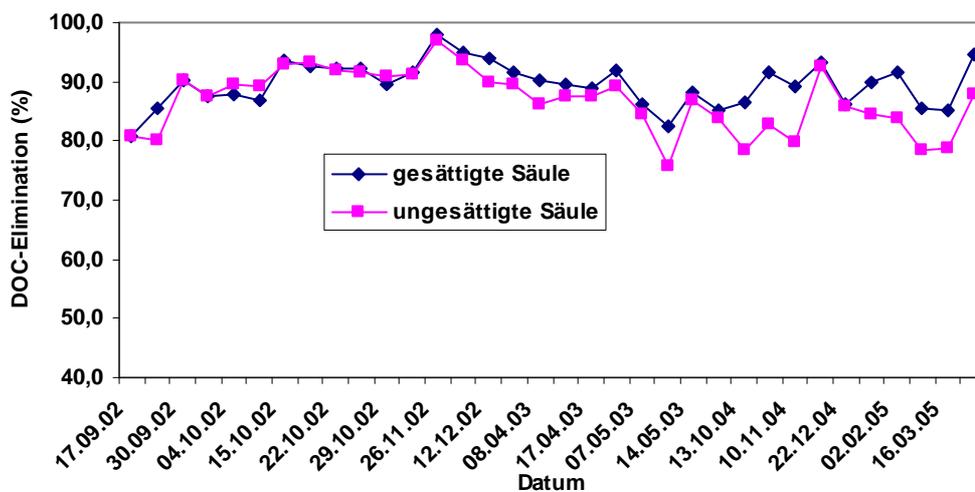


Abbildung 3.2.9: Vergleich der DOC-Elimination in der ungesättigten und gesättigten Sandsäule

## Ergebnisse und Diskussion

Die DOC-Elimination in den beiden Sandsäulen und die Mittelwerte bezüglich der CSB-, SAK<sub>254</sub>- und DOC-Elimination sind aus den Abbildungen 3.2.10 und 3.2.11 sowie aus der Tabelle 3.2.2 ersichtlich. Die DOC-Fraktion (gelöster organischer Kohlenstoff) in kommunalen Abwässern besteht eher aus leicht abbaubaren Stoffen. Ihre Elimination liegt bei 88,1 % in der gesättigten Säule und bei 87 % in der ungesättigten Säule. Die CSB<sub>gesamt</sub>-, CSB<sub>gelöst</sub>- und SAK<sub>254</sub>-Elimination in der gesättigten Säule war immer besser als die in der ungesättigten Säule. Durch das Verhältnis von CSB/DOC des Zulaufes und Ablaufes der gesättigten und ungesättigten Säulen (Tab. 3.2.2) kann man deutlich sehen, dass mehr DOC als CSB abgebaut wird. Das Verhältnis von CSB/SAK<sub>254</sub> des Zulaufes und Ablaufes der gesättigten und ungesättigten Säule war ungefähr gleich groß. Dies rührt daher, dass gelöster CSB und SAK<sub>254</sub> fast gleich gut abgebaut werden.

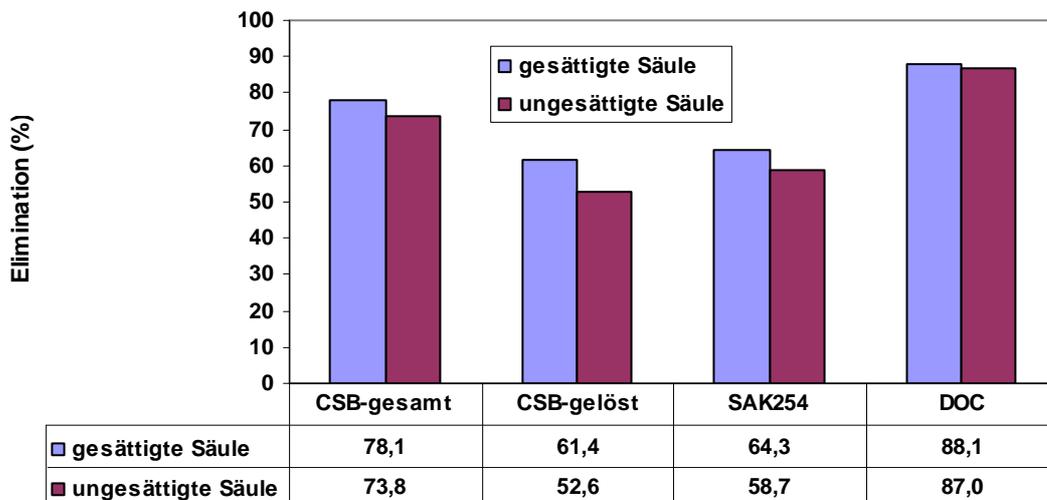


Abbildung 3.2.10: Elimination von CSB<sub>gesamt</sub>, CSB<sub>gelöst</sub>, SAK<sub>254</sub>, DOC in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

Tabelle 3.2.2: Verhältnis des CSB, DOC, SAK<sub>254</sub>, des Zulauf<sub>gelöst</sub> und des Ablauf<sub>gesättigte Säule</sub> und des Ablauf<sub>ungesättigte Säule</sub> in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

	CSB/DOC	CSB/SAK <sub>254</sub>	DOC/SAK <sub>254</sub>
<b>Zulauf<sub>gelöst</sub></b>	<b>6,0</b>	<b>7,3</b>	<b>1,2</b>
<b>Ablauf<sub>gesättigte Säule</sub></b>	<b>22,5</b>	<b>8,2</b>	<b>0,4</b>
<b>Ablauf<sub>ungesättigte Säule</sub></b>	<b>24,3</b>	<b>8,6</b>	<b>0,4</b>

### 3.2.3 Stickstoff-Änderung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule

Das Abwasser für die Versickerung in einer gesättigten und ungesättigten Sandsäule brachte Stickstoff als organischen Stickstoff und als Ammoniak (hauptsächlich aus der Harnstoffspaltung) mit, enthielt aber kein Nitrat oder Nitrit. In der Abbildung 3.2.11 ist deutlich zu erkennen, dass der organische Stickstoff des Abwassers in den beiden Sandsäulen zu ca. 50 % hydrolysiert wurde. Der durchschnittliche Ammoniumstickstoffgehalt im Zulauf lag bei 32,1 mg/L, der des Ablaufs der gesättigten Sandsäule bei 7,2 mg/L und der des Ablaufs der ungesättigten Säule bei 16,5 mg/L. Die Ammonium-Elimination betrug damit 77,6 % und 48,6 %. Allerdings lag der Nitratstickstoffgehalt des Abwassers nach der Versickerung durch die Sandsäulen im Mittel bei 6,9 mg/L in der gesättigten und 4,5 mg/L in der ungesättigten Sandsäule.

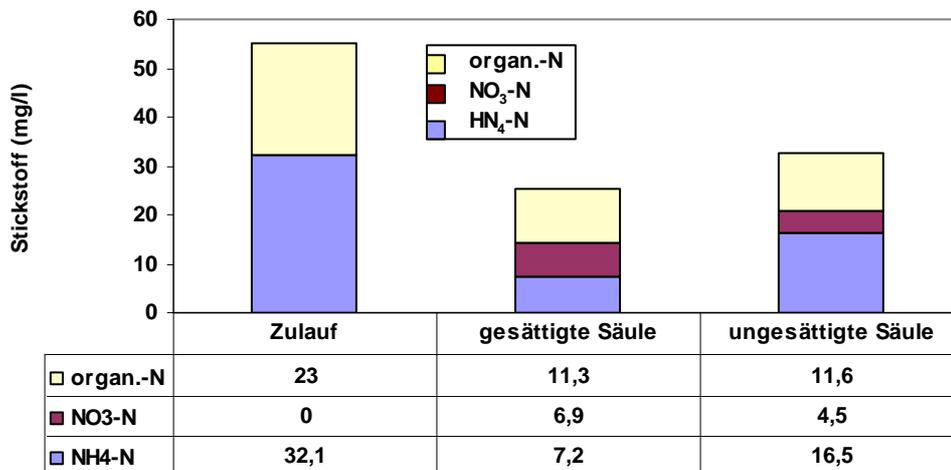


Abbildung 3.2.11: Vergleich der Stickstoffanteile im Abwasser und im Sickerwasser der gesättigten und ungesättigten Sandsäule (25.09.2002 bis 28.08.2003)

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.2.3 Stickstoff-Bilanzierung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule (25.09.2002 bis 28.08.2003)

Säule Stickstoff	Zulauf		Ablauf gesättigte Säule		Ablauf ungesättigte	
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
organ. N	23,0	100	11,3	49,1	11,6	50,4
NO <sub>3</sub> -N	0		6,9		4,5	
NH <sub>4</sub> -N	32,1	100	7,2	22,4	16,5	51,4
Gesamt- N	55,1	100	25,4	46,1	32,6	59,2

Die mittleren Gesamtstickstoffgehalte im Zu- und Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule zeigten einen „Verlust“ von jeweils 46,1 % bzw. 59,2 % (Tabelle 3.2.3). Beim Vergleich der Ammonium-Elimination während des Zeitraumes 25.9.02 – 28.8.02 mit Daten aus dem Zeitraum vom 07.03.2001 bis zum 07.07.2002 (Kap. 3.1) ist die Elimination in der ungesättigten Säule um ca. 20 % und 50 % größer als die der gesättigten Sandsäule und die der ungesättigten Sandsäule im Zeitraum vom 25.09.2002 bis zum 28.08.2003. Zwischen dem 07.03.2001 und dem 07.07.2002 lagen die Ammoniumgehalte im Sickerwasser fast immer unter 1 mg/L (Anlage 3.1.1). Allerdings waren die Ammoniumgehalte zwischen dem 25.09.2002 bis zum 28.08.2003 im Ablauf erhöht, die Mittelwerte der Ammoniumgehalte beliefen sich auf 7,2 mg/L in der gesättigten Sandsäule und auf 16,5 mg/L in der ungesättigten Sandsäule (Anlage 3.2.2). Da die Öffnungen der Säulen oben mit einem Gummistopfen verschlossen wurden und die Vorrats- und Ablaufflasche ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Stickstoff begast wurden, ist das Ammonium aufgrund des geringen Sauerstoffangebotes nur zu 77,6 % in der gesättigten Sandsäule und nur zu 48,6 % in der ungesättigten Sandsäule zu Nitrat oxidiert worden (Tabelle 3.2.3).

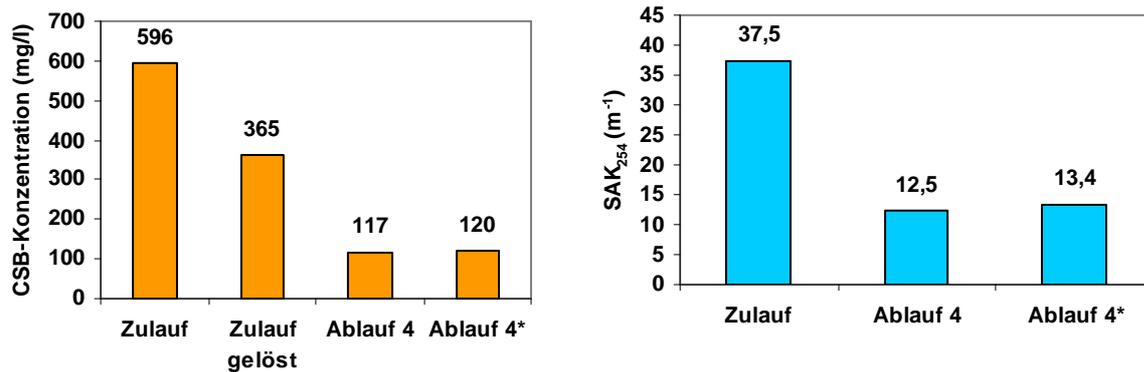


Abbildung 3.2.12: Vergleich des CSB und SAK<sub>254</sub> in Zulauf und Ablauf 4 und 4\* (siehe Abb. 2.9) der gesättigten Sandsäule

Die zwei Stellen 4 und 4\* der Probenahme aus der gesättigten Sandsäule sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Eine Probe (4) wurde direkt aus der Abflussflasche und eine weitere Probe (4\*) direkt am Säulenauslauf entnommen. Die Ergebnisse der zwei Probenahme Stellen für CSB und SAK sind in Abbildung 3.2.12 wiedergegeben und zeigen, dass der CSB und SAK<sub>254</sub> im Ablauf 4 und Ablauf 4\* nicht divergieren. Die CSB-Konzentrationen von Ablauf 4 und Ablauf 4\* liegen bei 117 mg/L und 120 mg/L, die des SAK<sub>254</sub> bei 12,5 m<sup>-1</sup> und 13,4 m<sup>-1</sup>. Die CSB und SAK<sub>254</sub> - Eliminationen in ca. 2 m langen Silikonschläuchen von der Säule zum Auffangbehälter spielen keine Rolle. In Abbildung 3.2.13 ist zu sehen, dass der organische Stickstoff von Ablauf 4 und 4\* gleich ist. Allerdings sind die Ammonium- und Nitratwerte von Ablauf 4 und 4\* sehr stark unterschiedlich. Der Ammoniumgehalt von Ablauf 4 und 4\* liegt bei 5,6 mg/L und 18,9 mg/L, der Nitratgehalt bei 12,2 mg/L bzw. 2,7 mg/L. Die Nitrifikation muss in den ca. 2 m langen Silikonschläuchen stattgefunden haben, da der Silikonschlauch sauerstoffdurchlässig und weiterer Sauerstoff über die Spritzenadel (angebracht für einen ungestörten Ablauf am oberen Ende des Siphons - Abb. 2.9) zur Verfügung stand.

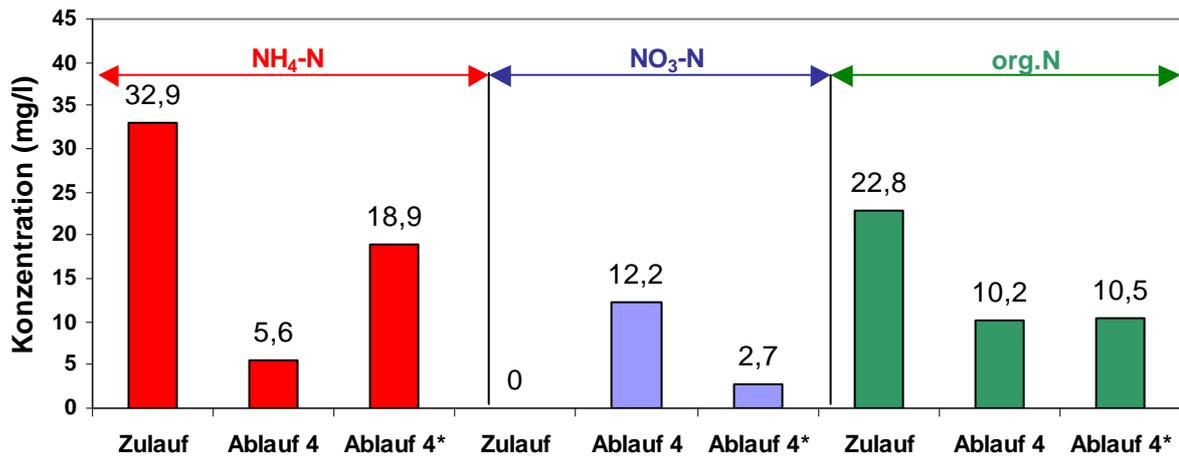


Abbildung 3.2.13: Vergleich der drei wichtigsten Stickstoffkomponenten im Zulauf und Ablauf 4 und 4\* der gesättigten Sandsäule

Die Ergebnisse der gesättigten und ungesättigten Sandsäule zeigen, dass die Elimination von CSB, DOC, SAK<sub>254</sub>, Ammonium und Gesamt-Stickstoff in der gesättigten Sandsäule höher sind als in der ungesättigten Sandsäule. Tabelle 3.2.1 gibt die hydraulische Aufenthaltszeit der beiden Sandsäulen wieder, welche in der gesättigten Sandsäule fast doppelt so lange war wie in der ungesättigten Sandsäule. Die Aufenthaltsdauer ist somit von erheblicher Bedeutung für die Adsorption und auch für die biochemischen Prozesse, wie die deutlich höheren Wirkungsgrade der geschlossenen im Vergleich zu den offenen Varianten belegen. Gleichzeitig ist die Aufenthaltsdauer die am einfachsten beeinflussbare Variable. Sie lässt sich bei höher durchlässigen Substraten auf einfache Weise erhöhen. Dies führt zur Erhöhung der Reinigungsleistung für CSB und NH<sub>4</sub>-N und zumeist zur Prozessstabilisierung (Uhl et al. 2004).

### 3.3 Vergleich der Versickerung von kommunalem Abwasser, der Partikelfraktion des Abwassers und des gelösten Anteils

#### 3.3.1 Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und der hergestellten Abwasserfraktionen

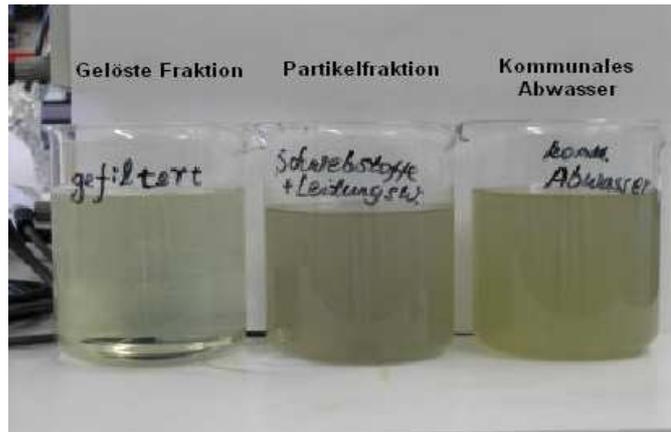


Abbildung 3.3.1: Für die Versickerungsexperimente verwendetes Abwasser (frisches kommunales Abwasser) und Abwasserfraktionen

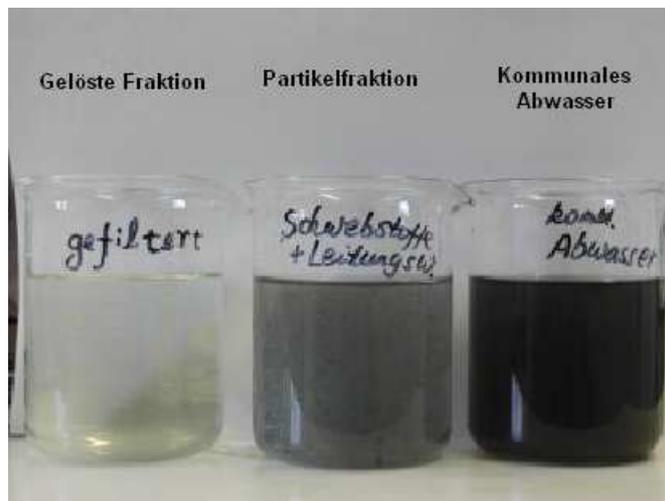


Abbildung 3.3.2: Für die Versickerungsexperimente verwendetes Abwasser und Abwasserfraktionen (kommunales Abwasser eine Woche später)

Die drei Zuläufe des kommunalen Abwassers, der Partikelfraktion und des gelösten Anteils wurden in Kap. 2.2.3 beschrieben. Wenn das kommunale Abwasser frisch ist, dann sind die zwei Zuläufe der Partikelfraktion und des kommunalen Abwassers gelblich (Abb.3.3.1). Wenn man das kommunale Abwasser in einem Kanister eine Woche lang bis zum Gebrauch in einer Kühlkammer (ca. 8° C) aufbewahrt, sind die zwei Zuläufe der Partikelfraktion und des kommunalen Abwassers dunkel (Abb.3.3.2). Weil Sulfat im Kanister ohne Sauerstoff unter anaeroben Bedingungen zu Sulfid

## Ergebnisse und Diskussion

reduziert wird, wurde das kommunale Abwasser durch Reaktion mit  $\text{Fe}^{++}$  zu Eisensulfid dunkel.

Die Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und der Abwasserfraktion sind in Tabelle 3.3.1 dargestellt. Die TS Mittelwerte der drei Zuläufe lagen zwischen 672 mg/L und 989 mg/L. Die organische Trockensubstanz (oTS) des Zulaufes war sehr unterschiedlich, die des kommunalen Abwassers lag bei 448 mg/L. Der CSB des kommunalen Abwassers betrug 544 mg/L, der des gelösten Anteils und der Partikelfraktion lag bei 316 mg/L bzw. 266 mg/L (58 % und 49 % des kommunalen Abwassers).

Tabelle 3.3.1: Summenparameter des verwendeten kommunalen Abwassers und von Abwasserfraktionen ( Hua et al. 2004)

Fraktion	Abwasser	n	gelöste Fraktion	n	Partikelfraktion	n
TS, mg L <sup>-1</sup>	989 (± 233)	5	672 (± 187)	5	708 (± 96)	5
VS, mg L <sup>-1</sup>	448 (± 163)	5	234 (± 143)	5	285 (± 86)	5
CSB <sub>in total</sub> , mg L <sup>-1</sup>	544 (± 290)	53	316 (± 159)	53	266 (± 61)	17
CSB <sub>in dissolved</sub> , mg L <sup>-1</sup>	307 (± 290)	53	316 (± 159)	53	46 (± 13)	17
DOC, mg L <sup>-1</sup>	54 (± 34)	31	49 (± 24)	31	4 (± 1)	10
SAK <sub>254</sub> /DOC, L m <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup>	0,76	31	0,80	31	1,29	10
TKN, mg L <sup>-1</sup>	50 (± 17)	40	39 (± 14)	40	16(± 6)	17
P <sub>total</sub> , mg L <sup>-1</sup>	27	1	16	1	7	1

Standardabweichung in Klammern

TS, Trockensubstanzanteil; VS: flüchtige Substanzen; CSB, chemischer Sauerstoffbedarf; DOC, dissolved organic carbon; SAK: Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm; TKN: Gesamtstickstoff (Kjehldal-Stickstoff)

## Ergebnisse und Diskussion

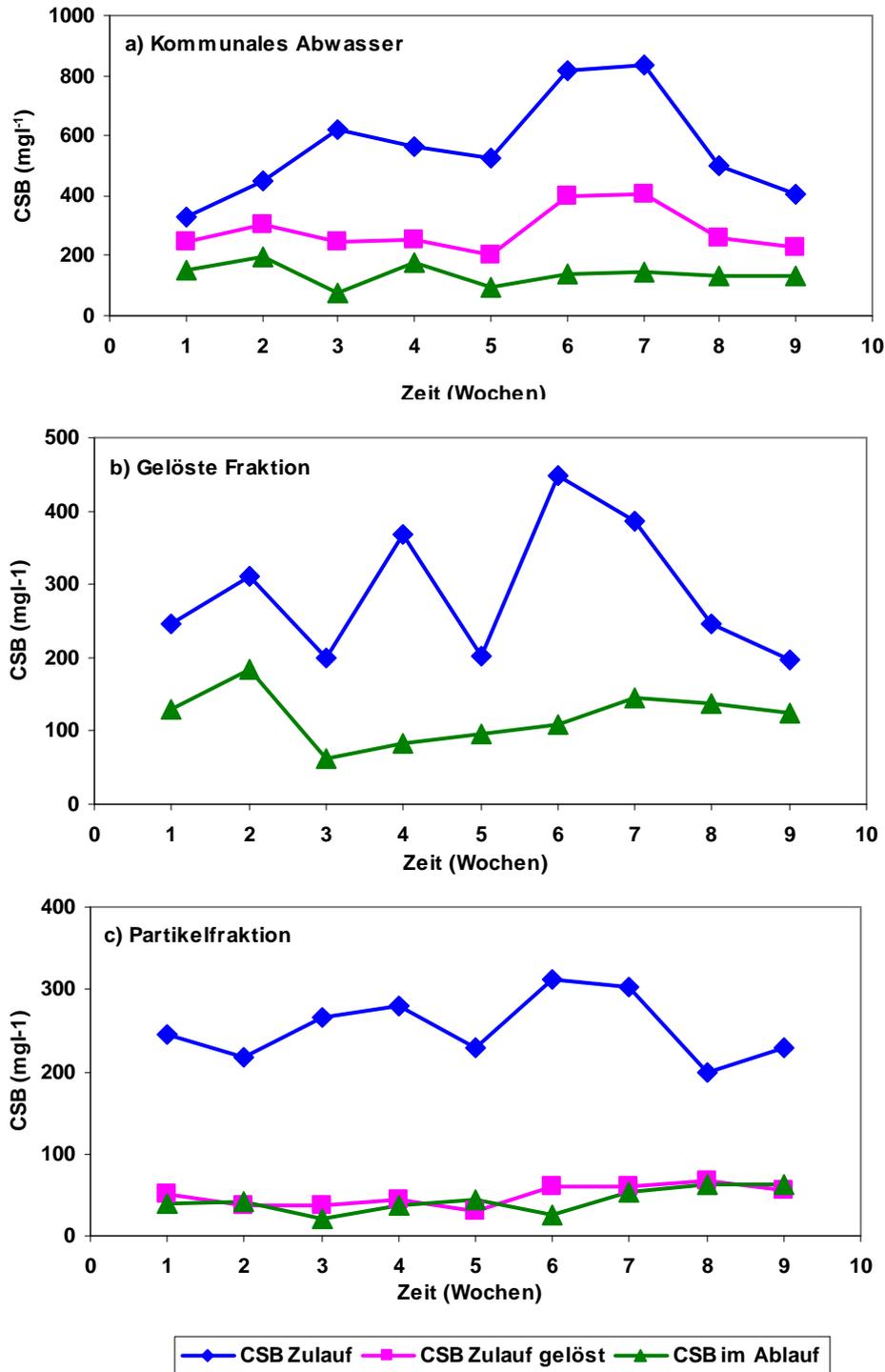


Abbildung 3.3.3: CSB-Elimination aus kommunalem Rohabwasser (a), der löslichen (b) und der partikulären Fraktion (c) bei einer konstanten Versickerungsrate von 800 ml/d

Die drei Sandsäulen (je 1,1 m lang) mit dem kommunalen Abwasser, dem gelösten Anteil und der Partikelfraktion wurden über eine Pumpe mit einer Durchflussrate von 800 ml/d für 9 Wochen beschickt. Die CSB-

Konzentration des Zulaufes und des Ablaufes des kommunalen Abwassers, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion sind jeweils in Abbildung 3.3.3 a, b, c gezeigt. Der CSB-Mittelwert der Konzentration des Ablaufs des kommunalen Abwassers und des gelösten Anteils liegt bei 141mg/L und 123 mg/L. Jedoch betrug der CSB des Zulaufs des gelösten Anteils nur zwei Drittel des CSB des kommunalen Abwassers (Tabelle 3.3.2). Die CSB-Elimination aus dem kommunalen Abwasser und dem gelösten Anteil lag bei 74 % und 61 %. Der Mittelwert der CSB-Konzentration des Ablaufs der Partikelfraktion war mit 41 mg/L ähnlich wie der des Zulaufs<sub>gelöst</sub> (46 mg/L), aber mit einer Gesamt-CSB-Elimination von 85 % (Tabelle 3.3.1, 3.3.2). Tabelle 3.3.1, 3.3.2 und Abbildung 3.3.3 zeigen, dass die CSB-Elimination der Partikelfraktion bei der Sandsäule anfangs durch Filtration und später durch zumindest teilweise Mineralisierung der abfiltrierten Stoffe zustandekam.

Tabelle 3.3.2: Restverschmutzung des Säulenablaufes und Effizienz der Elimination  
C/N/P- Restverschmutzung im Ablauf der Sandsäulen.

	Rohabwasser		gelöste Fraktion		Partikelfraktion	
	Konzentration mg L <sup>-1</sup>	Elimination % <sup>b</sup>	Konzentration mg L <sup>-1</sup>	Elimination % <sup>b</sup>	Konzentration mg L <sup>-1</sup>	Elimination % <sup>b</sup>
CSB <sub>in total</sub>	544 (± 290)		316 (± 159)		266 (± 61)	
CSB <sub>out total</sub>	141 (± 66)	74	123 (± 45)	61	41 (± 12)	85
DOC <sub>out</sub>	8 (± 3)	85	7 (± 3)	86	3 (± 1)	25
SAK <sub>254</sub> /DOC <sup>a</sup>	2,12		2,06		1,68	
TKN <sub>out</sub>	26 (± 13)	48	18 (± 8)	54	9 (± 4)	44
P <sub>total out</sub>	11	59	8	50	2	71

<sup>a</sup> Lm<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> Durchschnittswerte. Standardabweichung in Klammern für das gleiche n wie in Tabelle 3.3.1.

Die DOC-Elimination des kommunalen Abwassers und des gelösten Anteils war mit 85 % und 86 % nicht vergleichbar mit der CSB-Elimination von 74

% und 61 % (Tabelle 3.3.2). Die Chromatogramme des DOC zeigten drei Fraktionen: 1) Kolloide und Polysaccharide, 2) huminstoffartiges Material und 3) niedermolekulare Verbindungen (Brinkmann et al. 2004). Die Ablaufkonzentrationen lagen zwischen 3 und 8 mg/L DOC, was bei leicht abbaubaren Substanzen der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{O}$  einem Sauerstoffbedarf von 7 - 19 mg/L entspricht. Der CSB, der weit über diesem Wert lag, weist somit auch auf schwerer abbaubare, komplexere Verbindungen hin (Rettinger 1991). Insbesondere die leicht abbaubare CSB-Zulaufkonzentration, die für die Berechnung des Sauerstoff-Spitzenbedarfs und der Nährstoffelimination benötigt wird, ist sensitiv. Zu dieser Fraktion zählen kleinste Moleküle aus Alkoholen, Essigsäuren, Fettsäuren, Peptonen, Kohlenhydraten und Aminosäuren, die keiner extrazellulären Hydrolyse bedürfen und daher sofort metabolisiert werden können (Vestner und Günthert 2001).

Die DOC-Elimination der Partikelfraktion betrug scheinbar nur 25 %, da der DOC-Gehalt der Partikelfraktion des Zulaufes bei nur 4 mg/L (restlicher gelöster CSB, mit Leitungswasser bei der Herstellung der Fraktion verdünnt) und der des Ablaufes bei nur 3 mg/L lag. Der gelöste CSB-Anteil der Partikelfraktion lag bei 46 mg/L im Zulauf und bei noch 41 mg/L im Ablauf. Somit wurden augenscheinlich nur ca. 10 % des gelösten CSB eliminiert. Der Abbau fand in der Sandsäule nur noch in geringem Umfang statt, da die Partikelfraktion eine Verdünnung mit Leitungswasser ist. Beim Vergleich der Zulauf- und Ablaufkonzentration des CSB und DOC muss jedoch berücksichtigt werden, dass die von der Schmutzdecke abfiltrierten Partikel mit der Zeit hydrolysieren und die Hydrolyseprodukte nicht vollständig abgebaut werden oder abgebaut werden können. Der lösliche CSB oder DOC des Säulenablaufes ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit nicht der Rückstand des löslichen CSB oder DOC des Zulaufes.

Die Proportion der UV-Absorption  $SAK_{254}$  (spektraler Absorptionskoeffizient) zu DOC (gelöst organische Substanz) des kommunalen Abwassers und des gelösten Anteils des Abwassers lag bei  $0,76 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  und  $0,80 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  (Tabelle 3.3.1). Nach der Versickerung von kommunalem Abwasser und der löslichen Fraktion in der Sandsäule enthält der Ablauf  $2,12 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  und  $2,06 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  SAK (Tabelle 3.3.2). Die Ergebnisse zeigen den erschwerten, langsameren Abbau aromatischer Verbindungen in der Sandsäule und den leichteren, schnelleren Abbau der gelösten organischen Kohlenstoffe. Die Phosphatelimination aus dem Zulauf der Partikelfraktion war höher als aus dem Zulauf des kommunalen Abwassers und des gelösten Anteils.

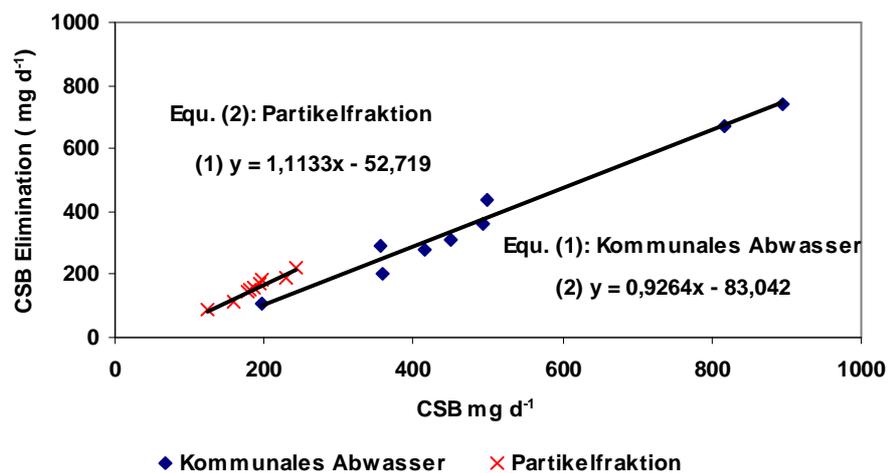


Abbildung 3.3.4: Korrelation von Gesamt-CSB und CSB-Elimination in mechanisch vorgereinigtem kommunalen Abwasser und in der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser. Die lineare Regression ergibt die Gleichungen (1) und (2).

Die lineare Korrelation des CSB-Abbaus bei zunehmender CSB-Konzentration ( Gesamt-CSB) in mechanisch vorgereinigtem kommunalen Abwasser und der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers ist in Abbildung 3.3.4 wiedergegeben. Die CSB-Reduktion des kommunalen Abwassers war über einen großen Bereich der CSB-Fracht des Zulaufs linear. Der Koeffizient ( $R^2$ ) der beiden Geraden von kommunalem Abwasser und

der Partikelfraktion war 0,97 und 0,95. Die lineare Regression ergibt die Gleichungen (1) und (2). In Abbildung 3.3.4.

### 3.3.2 Tracerversuch und hydraulische Charakteristik

Um die Aufenthaltszeit der unterschiedlichen Zuläufe in Sandsäulen zu ermitteln, wurde die Elution von KCl mit Leitungswasser, mit kommunalem Abwasser und mit der löslichen Fraktion des kommunalen Abwassers bei einer konstanten Sickerrate von 800 ml/d bestimmt (Abbildung 3.3.5). Die Aufenthaltszeit für Leitungswasser wurde in einer frischen Sandsäule, die für die entsprechenden Abwasserfraktionen in Sandsäulen nach mindestens ½ Jahr Betrieb ermittelt. Die Simulation des Tracertransports wurde durch einmalige Zugabe von 5 ml 2 mol/L KCl-Lösung durchgeführt. In den Abläufen der Säulen wurde die Leitfähigkeit gemessen.

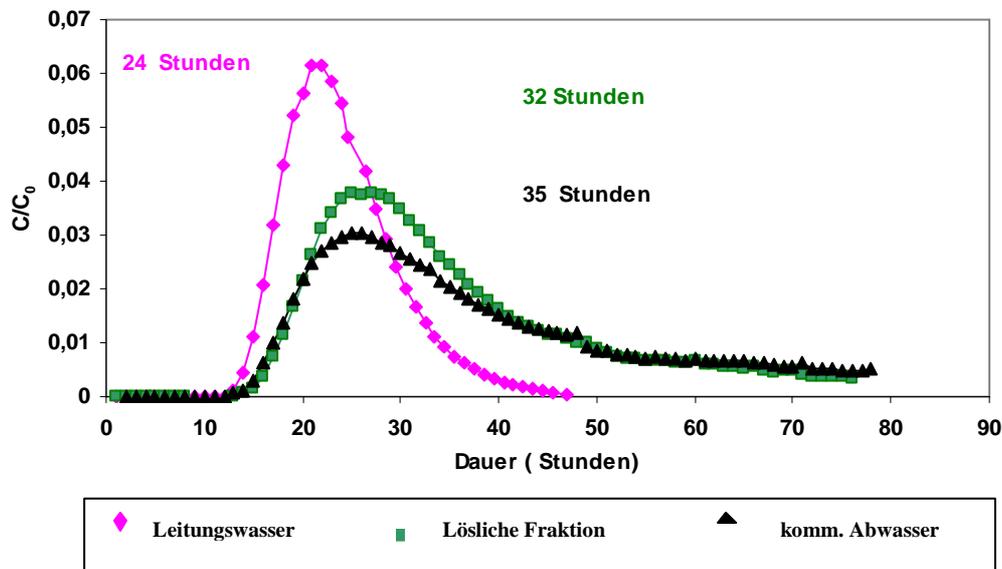


Abbildung 3.3.5: Elution von KCl in Sandsäulen mit Leitungswasser, kommunalem Abwasser und der löslichen Fraktion von kommunalem Abwasser bei einer konstanten Sickerrate von 800 mL/d.

Aus den Leitfähigkeitskurven (Abbildung 3.3.5) kann die mittlere Abstandsgeschwindigkeit bei momentaner Injektion in erster Näherung aus

der Filterstrecke und dem zeitlichen Abstand  $t_{50\%}$ , bis zu dem die Hälfte der zugegebenen Tracermenge im Ablauf erschienen ist, berechnet werden (Rettinger 1991):

$$V_a = X / t_{50} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

$X$  = Entfernung von Eingabe- zu Entnahmestelle

$t_{50}$  = Zeitpunkt zu dem 50 % der zugeführten Tracermenge

Aus der Abbildung 3.3.5 ist die mittlere Aufenthaltszeit des Leitungswassers, des kommunalen Abwassers und der löslichen Fraktion des kommunalen Abwassers von 24 Stunden, 35 Stunden und 32 Stunden ersichtlich. Es zeigte sich, dass die mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Leitungswassers, des kommunalen Abwassers und der löslichen Fraktion des kommunalen Abwassers 1,1 m/d, 0,75 m/d, und 0,83 m/d betragen. Nach 7 Monaten Abwasserversickerung wurde KCl durch die Partikel des Abwassers und den Biofilm in der Sandsäule, durch das kommunale Abwasser und die lösliche Fraktion des kommunalen Abwassers versickerte stärker als in der Säule mit Leitungswasser zurückgehalten.

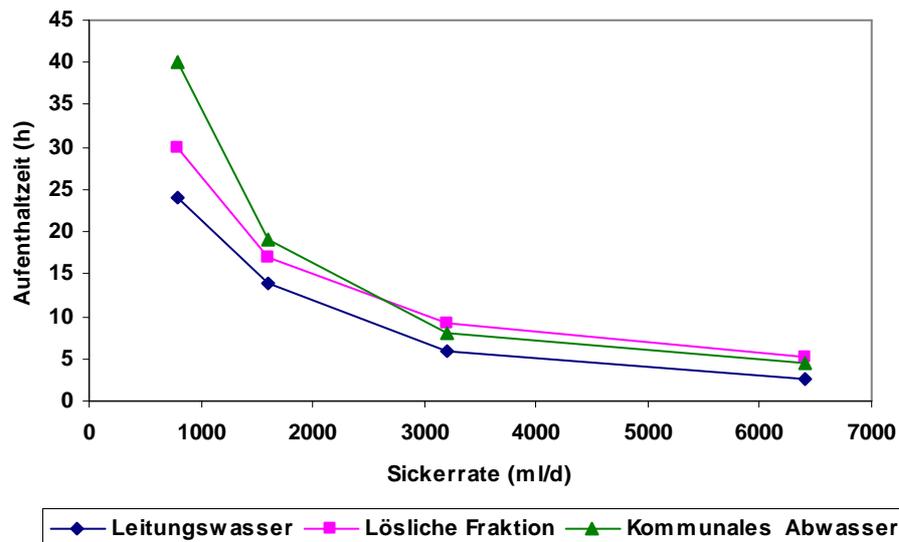


Abbildung 3.3.6: Durchschnittliche Aufenthaltszeit von KCl in Sandsäulen für Leitungswasser, kommunales Abwasser und die lösliche Fraktion von kommunalem Abwasser für verschiedene Auftragsmengen.

Ergebnisse von M. Franz (2000) zeigten, dass sich mit zunehmender Betriebsdauer die Aufenthaltszeit des Sickerwassers erheblich verlängert. Nach einer 14-tägigen Betriebszeit stieg die Aufenthaltszeit von KCl von anfänglich 18 Minuten auf 22 Stunden an. Durch das zunehmende Verstopfen der Poren in den oberen Sandschichten mit im Abwasser enthaltenen Partikeln (Verminderung der Größe der Porenkanäle) kam es zu einer verringerten hydraulischen Leitfähigkeit des Sandes (abnehmende Filtergeschwindigkeit) und somit zu einer verlängerten Aufenthaltszeit.

Bei höherer Durchflussrate, z. B. bei 6,4 l/d, verringerte sich die mittlere Aufenthaltszeit beim Versickern von Leitungswasser auf 2,7 Stunden, beim Versickern von kommunalem Abwasser auf 4,5 Stunden und beim Versickern der löslichen Fraktion des kommunalen Abwassers auf 5,3 Stunden (Abbildung 3.3.6).

### **3.3.3 Stickstoffbilanz für die Versickerung von kommunalem Abwasser, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion durch Sandsäulen**

Die TKN- Elimination aus kommunalem Abwasser, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser nach Versickerung durch eine Sandsäule belief sich auf 48 %, 54 %, und 44 % (Tabelle 3.3.1). Die TKN- Elimination in den Sandsäulen kam durch Umsatz von gelöstem Ammonium zu Nitrat und durch Rückhalt von ungelösten organischen Stickstoffverbindungen im Porenvolumen des Sandes zustande. Die biologische Stickstoffelimination wurde über die klassischen Wege der Nitrifikation und Denitrifikation realisiert. Die Nitrifikation kann auf den Umsatz von aeroben autotrophen Mikroorganismen mit langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten, die Denitrifikation dagegen auf Stoffwechsellleistungen heterotropher Mikroorganismen im anoxischen Milieu zurückgeführt werden. Gerade in Biofilmanlagen wird häufig beobachtet, dass es zu einer simultanen Nitrifikation und Denitrifikation in einem Reaktorsystem kommt (Helmer et al. 1999).

Im Abbildung 3.3.7 sind die möglichen Vorgänge der Stickstoffumsätze in einer Sandsäule dargestellt. Die Stickstoff-Bilanzierung für die Sandsäule mit kommunalem Abwasser wurde anhand von Stickstoffwerten aus 40-monatigem Säulenbetrieb für jeweils ähnliche Bedingungen berechnet. Der TKN im Zulauf lag bei 61,3 mg/L (100 %). Weil keine Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Zulauf messbar sind, besteht der gesamte Stickstoff nur aus organischem Stickstoff (27,2 mg/L, 44,4 %) und Ammonium-Stickstoff (34,1 mg/L, 55,6 %). 15,0 mg/L (24,4 %) der organischen Stickstoff-Verbindungen können durch Bakterien zu Ammonium hydrolysiert werden, 2,6 mg/L (4,3 %) der organischen Stickstoff-Verbindungen und des Ammonium-Stickstoffs verbleiben in den Mikroorganismen (werden für Wachstum verbraucht) und im Sand. 9,6 mg/L (15,7 %) organische Stickstoff-Verbindungen gelangten in den Ablauf. Durch die Nitrifikation und Denitrifikation wurden 22,1 mg/L (36 %) Ammonium in Gas ( $N_2$ ) umgewandelt. Im Ablauf befanden sich 1,0 mg/L (1,7 %) Nitrat und 26 mg/L (42,3 %) Ammonium.

Nach 33 bzw. 40 Monaten wurden die drei parallelen Sandsäulen gestoppt, schichtweise ausgebaut und das Ammonium und der organische Stickstoff gemessen. In der Tabelle 3.3.3 ist die Stickstoff-Bilanzierung für die drei Sandsäulen dargestellt. Der „Verlust“ an Stickstoff im kommunalen Abwasser, im gelösten Anteil und in der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers belief sich auf 36 %, 45,1 % und 20,4 % (Tabelle 3.3.3). Im Ablauf der Säule mit kommunalem Abwasser, dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers und der Säule mit der Partikelfraktion befanden sich 1 mg/L (1,7 %), 10,6 mg/L (23,3 %) und 3,4 mg/L (27,9 %) Nitrat (Abb. 3.3.7, Tabelle 3.3.3). Beide klassische Reaktionen der Ammoniakelimination, Nitrifikation und Denitrifikation zur Beseitigung des Stickstoffes, fanden in den Sandsäulen statt. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich darin, dass in den äußeren Schichten des Biofilms nach ca. 50 cm Sickerstrecke autotrophe

## Ergebnisse und Diskussion

Nitrifikanten Ammonium zu Nitrat umsetzen, während es in den inneren Schichten des Biofilms zur Ausprägung von anoxischen Zonen kommt, in denen eine klassische Denitrifikation durch heterotrophe Organismen stattfindet (vergl. Horn 1992, X. Hao et al. 1994) .

Tabelle 3.3.3: Stickstoff- Bilanzierung für die Versickerung von kommunalem Abwasser, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion in Sandsäulen nach 33 und 40 Monaten Betriebszeit

	(g)	Komunales Abwasser	Gelöster Anteil	Partikelfraktion	Anteil (%)		
		Säule 9 (40 Monate)	Säule 10 (40 Monate)	Säule 6 (33 Monate)	S9	S10	S6
<b>Zulauf</b>	NH <sub>4</sub> -N	32,76	30,54	1,52	55,6	66,8	12,4
	org.N	26,13	15,15	10,71	44,4	33,2	87,6
	NO <sub>3</sub> -N	0	0	0	0,0	0,0	0,0
<b>Ablauf</b>	NH <sub>4</sub> -N	24,92	4,66	0,81	42,3	10,2	6,6
	org.N	9,25	9,23	5,31	15,7	20,2	43,4
	NO <sub>3</sub> -N	0,99	10,63	3,38	1,7	23,3	27,6
<b>In Säule</b>	NH <sub>4</sub> -N	0,15	0	0	0,3	0,0	0,0
	org.N	2,37	0,55	0,24	4,0	1,2	2,0
<b>Verlust</b>	N <sub>2</sub>	21,21	20,62	2,49	36,0	45,1	20,4

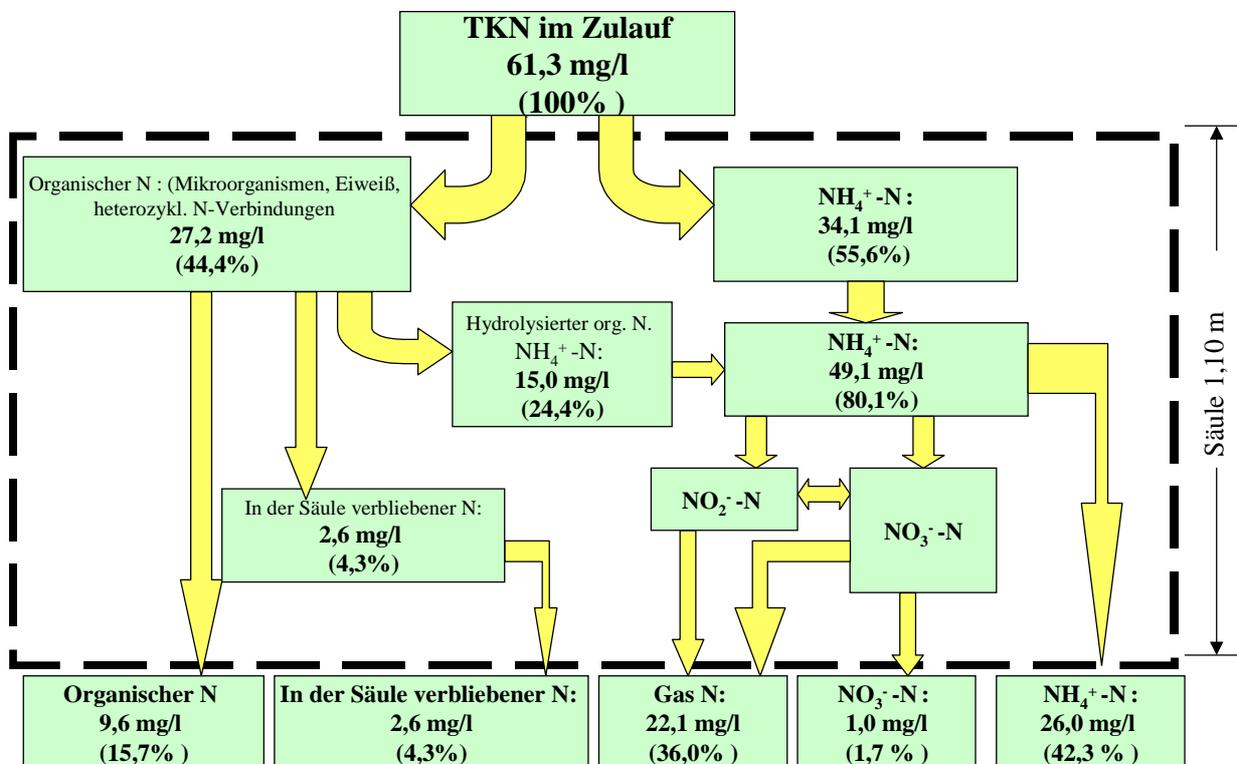


Abbildung 3.3.7: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule, die 40 Monate mit kommunalem Abwasser beschickt wurde

### **3.3.4 Massenbilanz des CSB-Abbaus und –Rückhalts in Sandsäulen, durch die kommunales Abwasser, der gelöste Anteil und die Partikelfraktion von kommunalem Abwasser versickert wurden**

Die Daten der Tabelle 3.3.2 zeigen, dass die CSB-Elimination aus dem kommunalen Abwasser, der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers und aus dem gelösten Anteil bei der Versickerung durch eine Sandsäule von 1.1 m Länge 74 %, 85 % und 61 % betrug. Um eine Stoffwechselbilanzierung vorzunehmen, wurde eine Säule nach der Laufzeit von 5 Monaten (Partikelfraktion) und eine andere nach 12 Monaten (kommunales Abwasser) gestoppt und schichtweise entleert. Partikel und Kolloide wurden aus der festen Fraktion des Abwassers durch Sedimentbildung auf der Oberfläche des Sandes und durch Filtration in den oberen Sandschichten zurückgehalten (Hua et al. 2004). Wie in Abbildung 3.3.8 zu sehen ist, enthielt der Zulauf-CSB des kommunalen Abwassers durchschnittlich eine nicht lösliche Partikelfraktion von 237 mg/L (43,6 %) und einen gelösten Anteil von 307 mg/L (56,4 %). In der Sandsäule wurden nach 5 Monaten umgerechnet 135 mg/L (24,8 %) Partikel gemessen, die in der Schmutzdecke auf dem Sand akkumulierten. Ein Anteil der CSB-Partikelfraktion von 102 mg/L (18,8 %) hydrolysierte und wurde wahrscheinlich abgebaut. In der Sandsäule mit dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers wurden 61 % des CSB abgebaut (Tabelle 3.3.2). In der entsprechenden Sandsäule mit kommunalem Abwasser sollte der gelöste Anteil ebenfalls bei 61 % Abbauleistung liegen. Der gelöste CSB-Anteil betrug jeweils 124 mg/L nicht abgebauter CSB und 183 mg/L abgebauter CSB. Im Ablauf der Sandsäulen, die mit kommunalem Abwasser beschickt wurden belief sich der nicht abbaubare gelöste CSB-Anteil auf 141 mg/L. Die Differenz zwischen dem CSB-Ablauf und dem nicht abgebauten CSB des gelösten Anteils ist der nicht abgebaute CSB-Anteil der hydrolysierten Partikel. Dieser belief sich auf 17 mg/L (3,1 %), während der Abbau des

CSB der hydrolysierten Partikel 85 mg/L (15,7 %) betrug. Der hydrolysierte CSB von Partikeln wurde zu 83 % abgebaut. Nach Henze (1992) sollte organisches Substrat des Abwassers in 4 unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt werden: (i) das Substrat das schnell biologisch abbaubar ist, (ii) das Substrat das langsam biologisch abbaubar ist, (iii) die Fraktion der nicht biologisch abbaubaren (trägen) organischen Substanz und (iv) den Gehalt an „bioaktiven Substanzen“ (Hemmstoffen, etc.). Die Analyse von deutschem Abwasser hat einen schnellen hydrolysierbaren partikulären CSB von 119 mg/L ergeben (Vollertsen et al. 2002), das im Einklang mit unseren Resultaten steht (Abbildung 3.3.8).

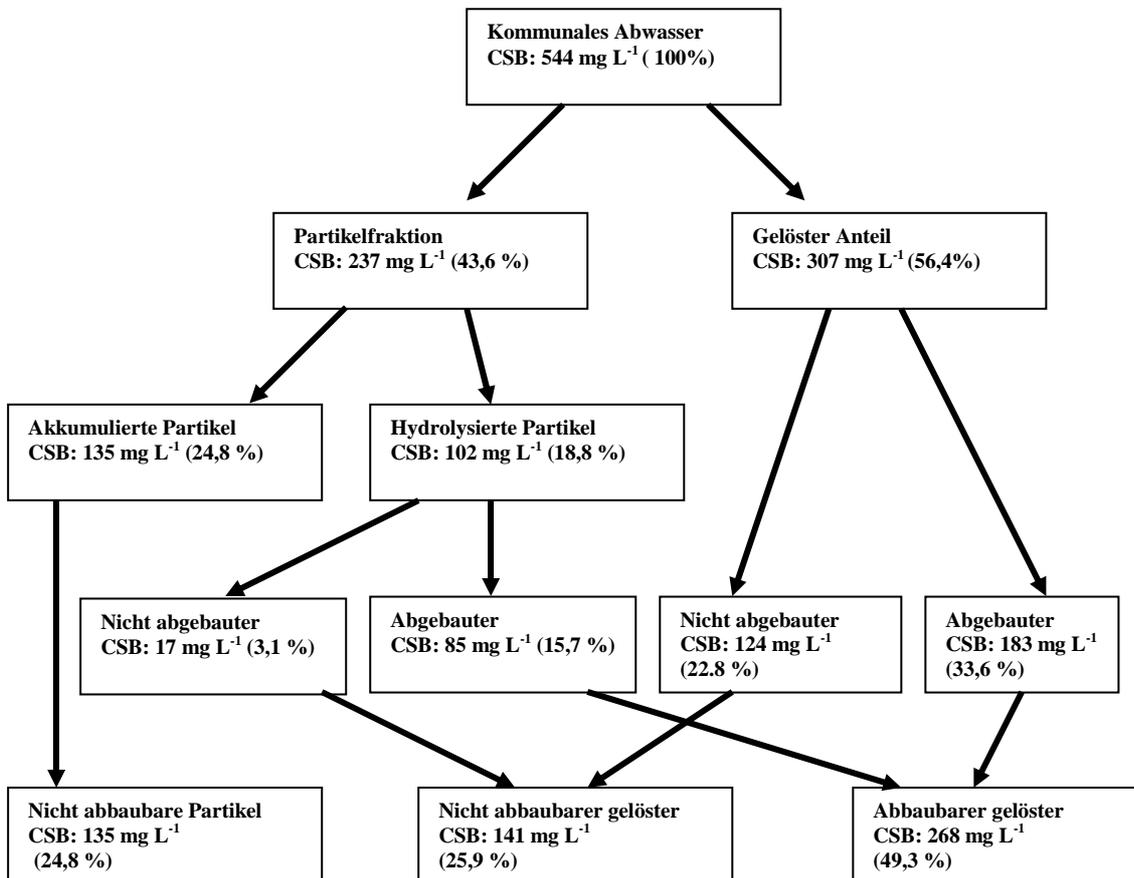


Abbildung 3.3.8: Massenbilanz für CSB-Abbau und CSB-Rückhalt in einer Sandsäule (1,1 m), durch die das kommunale Abwasser versickert.

Der ursprüngliche nicht gelöste CSB des Abwassers kann durch die autochthonen Mikroorganismen in einem nicht unerheblichen Umfang als

gelöster CSB vermindert werden. Dieser leitet sich ab von Partikeln und der kolloidalen Fraktion des Abwassers nach partieller Hydrolyse (Hua et al. 2004). Die Verminderung der schnell abbaubaren Substanzen des Abwassers (gelöster CSB) lag im Durchschnitt in unseren Sandsäulen bei 60 % (Tabelle 3.3.1), im Vergleich zu 56 % wie von Hvitved-Jacobsen et al. (2002) berichtet.

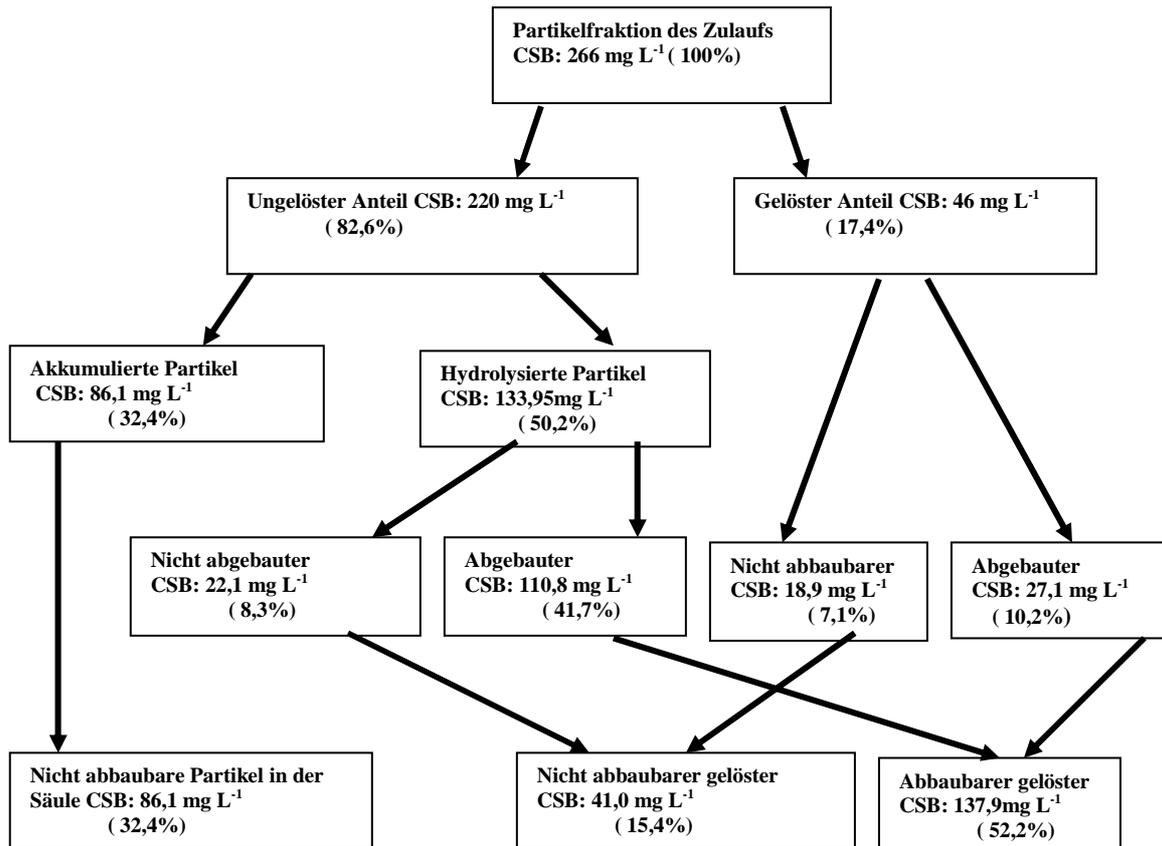


Abbildung 3.3.9: Massenbilanz für CSB-Abbau und CSB-Rückhalt in einer Sandsäule, durch die 33 Monate die Partikelfraktion von kommunalem Abwasser versickert wurde.

Die CSB-Bilanzierung in der Sandsäule durch die die Partikelfraktion versickert würde ist ähnlich der, durch die das kommunale Abwasser versickert wurde (Abbildung 3.3.9). Die Partikelfraktion des Zulaufs enthielt 220 mg/L (82,6 %) ungelöste Anteile und 46 mg/L (17,4 %) gelöste CSB-Anteile. In der Sandsäule, durch die die Partikelfraktion versickert wurde, wurde beim Schichtweisen Ausbau ein CSB-Wert von akkumulierten

Partikeln von umgerechnet 86,1 mg/L (32,4 %) gemessen. Demnach hydrolysierten 133,95 mg/L (50,2 %) des CSB der Partikelfraktion. Der gelöste Anteil in der Partikelfraktion sollte genauso abgebaut werden wie in der entsprechenden Sandsäule mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers (61 %, Tabelle 3.3.2). Der gelöste CSB-Anteil belief sich auf 18,9 mg/L (7,1 %) nicht abgebauter CSB und 27,1 mg/L (10,2 %) abgebauter CSB. Im Ablauf der Sandsäule mit der Partikelfraktion im Zulauf lag der nicht abgebaute gelöste CSB bei 41 mg/L (15,4 %). Aus der Differenz des nicht abgebauten gelösten CSB im Ablauf der Säule mit der gelösten CSB-Fraktion und der Säule mit der Partikelfraktion lässt sich der nicht abgebaute CSB von hydrolysierten CSB-Partikel (22,1 mg/L, 8,3 %) errechnen. Die abgebauten hydrolysierten CSB-Partikel lagen bei 110,8 mg/L (41,7 %).

### **3.3.5 Vergleich der Konzentration von Kohlenhydraten des Zulaufs und Ablaufs der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion, sowie des kommunalen Abwassers bei der Versickerung durch Sandsäulen**

Die Kohlenhydrate sind ein wichtiger Anteil der organischen Parameter im kommunalen Abwasser. Kohlenhydrate besitzen die allgemeine Summenformel  $C_n(H_2O)_n$  bzw.  $C_nH_{2n}O_n$ . Es können u.a. drei Unterteilungen in Monosaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide vorgenommen werden. Monosaccharide sind einfache Zucker wie z. B. Hexosen (Traubenzucker, Fruchtzucker). In Oligosacchariden sind 2 bis 6 Monosaccharidmoleküle miteinander verbunden wie z. B. in den Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexasacchariden (z.B. Rohrzucker, Lactose, Raffinose, etc.). Polysaccharide sind hochmolekulare Verbindungen. Sie sind aus sehr vielen (hundert bis mehreren tausenden) Monosaccharid-Einheiten zusammengesetzt, wie z. B. Stärke, Pektine, Glykogen und Cellulose. Die Monosaccharide und Oligosaccharide lösen sich alle gut in Wasser auf. Polysaccharide sind in Wasser gar nicht oder nur kolloidal löslich.

Im Zeitraum vom 31.10.2003 bis zum 28.01.2004 wurden die Kohlenhydrate im Abwasser bzw. in den Abwasserfraktionen mehrere Male gemessen. Die Ergebnisse der Kohlenhydratgehalte waren unterschiedlich. In Abbildung 3.3.10 sind die Durchschnittswerte der gelösten Kohlenhydrate im Zulauf aufgeführt. Die gelöste Fraktion und das kommunale Abwasser enthielten ca. 15 mg/L Kohlenhydrate. Die ungelösten Kohlenhydrate des Zulaufs der Partikelfraktion betragen ca. 60 mg/L. Nach Geller (1973) besteht die in einem Gewässer in gelöster und partikulärer Form vorliegende organische Substanz durchschnittlich zu 1/3 bis 1/5 aus Kohlenhydraten. Etwa die Hälfte des partikulär gebundenen organischen Kohlenstoffs sind Kohlenhydrate (Weimann 1970). Der wasserlösliche Kohlenhydratgehalt von rund 20 % im kommunalen Abwasser besteht aus Monosacchariden und Oligosacchariden. Der wasserunlösliche Kohlenhydratgehalt von rund 80 % im kommunalen Abwasser enthält Polysaccharide (z.B. Stärke, Cellulose; Koppe et al. 1986).

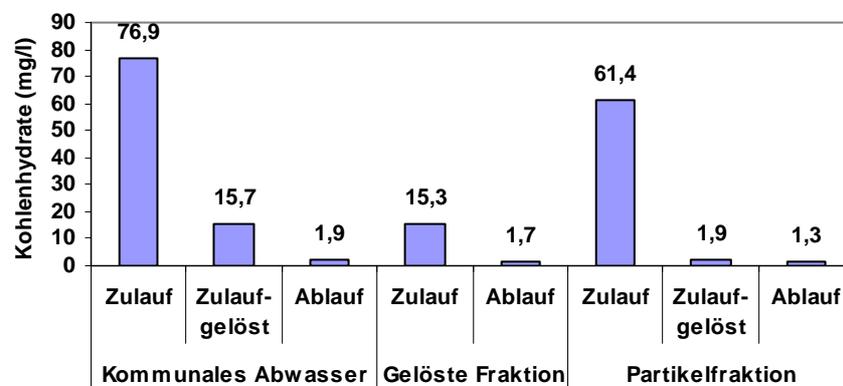


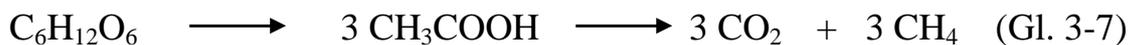
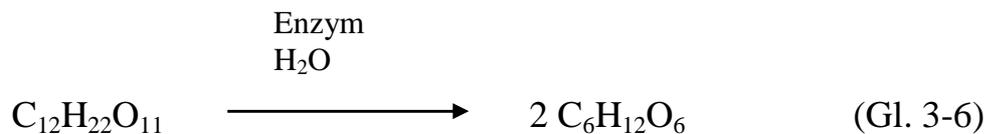
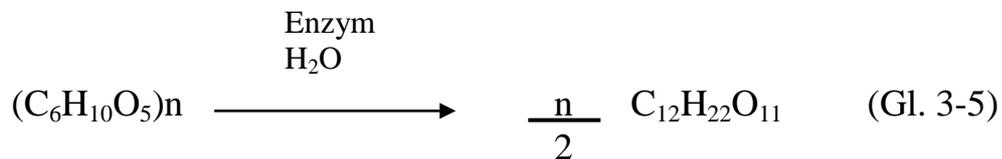
Abbildung 3.3.10: Vergleich der Konzentration von Kohlenhydraten im Zulauf und Ablauf der Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und mit gesiebttem kommunalem Abwasser beschickt wurden.

Die gelösten niedermolekularen Kohlenhydrate sollten durch Mikroorganismen leicht abgebaut werden. Die ungelösten Kohlenhydrate der hochmolekularen Verbindungen bestehen aus unverdaulichen Polysacchariden aus Nahrung und Abwasser aus Haushalt und Industrie, wie z. B. Cellulose

des Toilettenpapiers. Die Polysaccharide werden mit Mikroorganismen (z.B. Cellulomonas, der Cellulosomen, Enzyme zum Abbau von Cellulose bildet) über mehrere Stufen zu Oligosacchariden und Monosacchariden bis hin zu den Endprodukten der Veratmung, Kohlenstoffdioxid und Wasser, aufgespalten.

Die nachfolgende allgemeine Abbaugleichung für die anaerobe Umsetzung von Kohlenhydraten lautet:

Abspaltung von Disacchariden aus Polysacchariden (Gl. 3-5), Spaltung der Disaccharide (3-6), Versäuerung, Acetogenese und Methanogenese (Gl. 3-6)



Makromolekulare organische Naturstoffe können von der heterotrophen Mikrobenezelle nur dann als Kohlstoff- und Energiequelle genutzt werden, wenn sie zuvor im Außenmedium durch Hydrolyse in die entsprechenden löslichen oligomeren oder monomeren Bausteine aufgespalten worden sind (Kap.1.4.2.1). Cellulose wird sowohl im aeroben Millieu wie auch im anaeroben Millieu abgebaut. Zuerst erfolgt die Zerlegung der hochmolekularen Cellulose durch Cellulase, angeordnet im Komplex der Cellulosomen, zu Oligosacchariden und Glucose (Gl. 3-5, 3-6). Die Glucose wird durch anaerobe Bakterien in Essigsäure umgewandelt, die ihrerseits

durch anaerobe Methanbakterien in Methan und Kohlenstoffdioxid gespalten wird.

Die Kohlenhydrat-Elimination der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und des kommunalen Abwassers in der Sandsäule ist in Abbildung 3.3.11 dargestellt. Die Elimination gelöster Kohlenhydrate belief sich auf ca. 88 % in der Säule mit der gelösten Fraktion und in der Säule mit kommunalen Abwasser und auf ca. 30 % in der Säule mit der Partikelfraktion. Die Kohlenhydrat-Elimination ist ähnlich der DOC-Elimination (Tabelle 3.3.2). Trotz des hervorragenden Abbaus gelöster Kohlenhydrate in biologischen Kläranlagen findet man in Vorflutern regelmäßig gelöste und ungelöste Kohlenhydrate (Koppe et al. 1986).

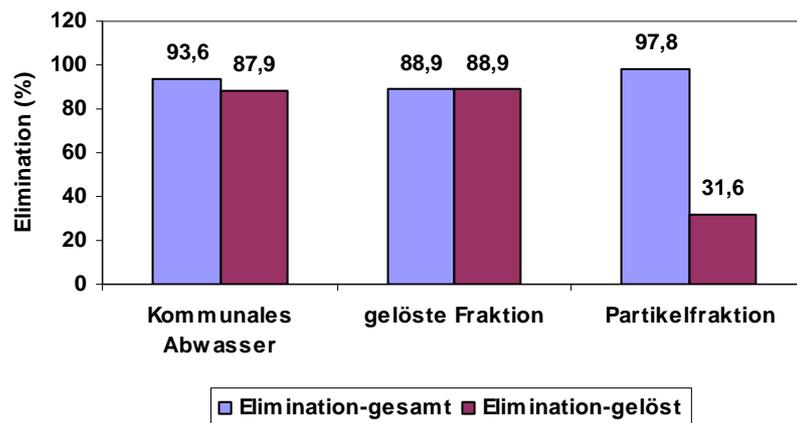


Abbildung 3.3.11: Kohlenhydratelimination aus der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und aus kommunalem Abwasser in der Sandsäule

Die gesamten Kohlenhydrate wurden zu 88,9 % in der gelösten Fraktion, zu 93,6 % im kommunalen Abwasser und zu 97,8 % in der Partikelfraktion eliminiert (Abb.3.3.11). In Abbildung 3.3.9 kann man deutlich sehen, dass der ungelöste CSB-Anteil 220 mg/L betrug, der nicht abbaubare CSB 86,1 mg/L (akkumuliert in den Sandsäulen). Ca. 60 % der Partikelfraktion in den Sandsäulen werden unter anaeroben Bedingungen hydrolysiert. Die gesamten Kohlenhydrate der Partikelfraktion teilen sich wahrscheinlich wie der CSB in den Sandsäulen auf.

### **3.3.6 Methan, Sauerstoff und Kohlendioxid-Veränderungen im kommunalen Abwasser, in der Partikelfraktion und im gelösten Anteil des Abwassers in den Sandsäulen während der Versickerung**

Die Luft der Atmosphäre enthält Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Edelgase. Die Zusammensetzung der Atmosphäre wird wesentlich durch die Aktivität der Lebewesen mitbestimmt. Die heutige Zusammensetzung der Atmosphäre beträgt: Stickstoff 78,09 %, Sauerstoff 20,95 %, Kohlendioxid 0,03 %, Argon und Spurengase 0,93 % (Holler et al. 1996). Die Bodenpartikel bilden ein Hohlraumssystem aus Poren unterschiedlicher Form und Größe. Diese Poren sind entweder mit der Bodenluft oder Bodenlösung gefüllt. Über den theoretisch und experimentell ermittelten Anteil des Sickerwassers in den Sandsäulen ergab sich, dass die Sandsäulen nur zu ~ 15 % mit Sickerwasser gesättigt waren. Der Rest des Volumens musste somit von Gas gefüllt gewesen sein (Franz 2000). Der aerobe mikrobielle Totalabbau der organischen Substanzen bis hin zu Kohlendioxid und Wasser basiert auf Respiration (Atmung) und erfolgt typischerweise unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff aus der Luft/der Bodenluft. Die drei untersuchten Sandsäulen (je 1,1 m lang) wurden mit kommunalem Abwasser, der Partikelfraktion und dem gelösten Anteil von kommunalem Abwasser beschickt. Das Entnehmen der Gasproben erfolgte nach jeweils 5 cm, 85 cm und 105 cm ausgehend vom oberen Ende der Säulen (Abbildung 2.10). Die drei Sandsäulen wurden mit einer Durchflussrate von ca. 800 ml/d mit CSB des kommunalen Abwassers (544 mg/L), des gelösten Anteils (316 mg/L) und der in Leitungswasser resuspendierten Partikelfraktion (266 mg/L) beschickt (Tabelle 3.3.1). In der Abbildung 3.3.12 ist dargestellt, dass es nach 13 Tagen an den Messpunkten in 5 cm und 85 cm Tiefe und nach 53 Tagen am Messpunkt in 105 cm Tiefe keinen Sauerstoff mehr gab. Die Sauerstoffkonzentration nahm innerhalb der 53 Tage auf Null ab. Im Gegenzug dazu nahm aber die Methanbildung nach 53 Tagen nur sehr langsam zu. Die erhöhte Methankonzentration im oberen Bereich könnte auf

verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Im oberen Bereich könnte, durch die Einlagerung der Schwebstoffe, ein für die Methanproduktion erhöhtes Nährstoffangebot geherrscht haben. Im unteren Bereich der Säule war das Nährstoffangebot mit zunehmendem Abbaugrad geringer. Aus der Anlage 3.3.5 kann ersehen werden, dass es nach 41 Tagen an den Messpunkten von 5 cm, 85 cm und 105 cm Tiefe keinen Sauerstoff mehr gibt, dass aber bis zu einer Laufzeit von mehr als 90 Tagen kein messbares Methan gebildet wurde. In Abbildung 3.3.13 ist für die Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser erkennbar, dass nach 66 und 72 Tagen an den Messpunkten kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Ebenso ist in der Säule mit der Partikelfraktion während der ganzen Zeit kein messbares Methan entstanden.

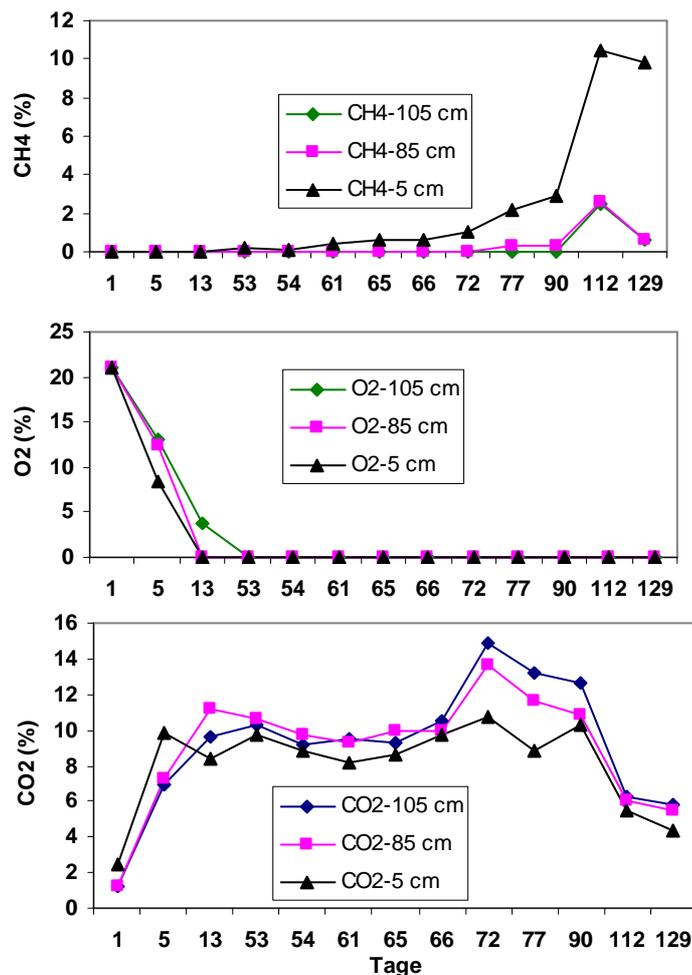


Abbildung 3.3.12: CH<sub>4</sub>-, O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>- Änderung in einer Sandsäule bei der Versickerung von kommunalem Abwasser

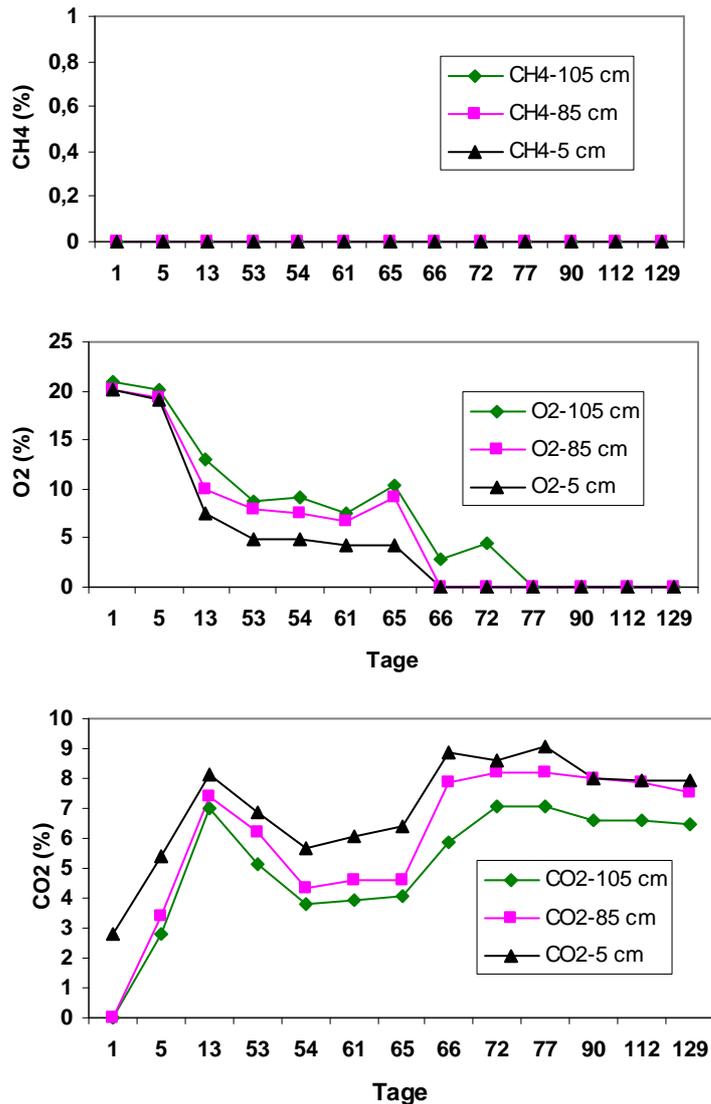


Abbildung 3.3.13: CH<sub>4</sub>-, O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Änderungen in einer Sandsäule bei der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser

Die Sauerstoffabnahme in den Sandsäulen mit den drei verschiedenen Abwässern bzw. Abwasserfraktionen wurde verglichen. Bei der Versickerung von kommunalem Abwasser ist an den Messstellen in 5 cm und 85 cm Tiefe Sauerstoff ab dem 13. Tag nicht mehr nachzuweisen. Bei der Versickerung der resuspendierten Partikelfraktion und des gelösten Anteils ist in 5 cm und 85 cm Tiefe Sauerstoff jeweils ab dem 41. Tag bzw. ab dem 66. Tag nicht mehr nachweisbar. Während der Beschickung der Sandsäule mit den drei verschiedenen Zuläufen bildete sich eine

Schmutzdecke auf der oberen Sandschicht aus. Zuerst war die Schmutzdecke ganz dünn und teilweise in die obere Sandschicht der Sandsäule eingeschwemmt. Mit fortschreitender Abwasserversickerung durch die Sandsäulen wurde die Kolmationsschicht immer dicker, bis die gesamte Oberfläche der Sandsäule bedeckt war. Die Kolmationsschicht verhinderte den weiteren Lufteintritt in die Sandsäule. Nach Ausbildung der Kolmationsschicht war also der Luftzutritt in die Säule von oben nicht mehr möglich. Der in der Säule vorhandene Sauerstoff wurde für die Atmung der aeroben und anoxischen Bakterien in der Sandsäule verbraucht. Der Sauerstoffanteil in der Sandsäule nahm mit der Betriebszeit kontinuierlich ab. In Abhängigkeit von CSB-Fracht und den Schwebstoffen des Zulaufs unterschied sich die Dauer bis zum Verbrauch des Sauerstoffes in der Sandsäule. Bei der Versickerung von kommunalem Abwasser waren die gesamte CSB-Fracht und die Partikelfraktion höher als bei der Versickerung des löslichen Anteils bzw. der resuspendierten Partikel (Tabelle 3.3.1). Der Sauerstoff war nach 41 Versuchstagen bei Versickerung der Partikelfraktion schneller aufgebraucht als bei der Versickerung der gelösten Fraktion (66 Versuchstage) des kommunalen Abwassers, wahrscheinlich weil in der Sandsäule mit der gelöster Fraktion keine Schwebstoffe vorhanden waren, die die Sauerstoffnachführung verhindert hätten. Direkt unter der Leckage bildet sich eine Kolmationsschicht durch die partikulären Schwebstoffe des Abwassers, in der auch Abwasserbakterien zurückgehalten und immobilisiert werden. Diese werden gut mit gelösten Substraten versorgt und vermehren sich, scheiden eventuell extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) aus und „verkleben“ so den Kolmationsbereich (Gallert et al. 2006). Die Kombination physikalischer und mikrobieller Ursachen führte im Grobsand zu synergistischer Wirkung beider Ursachen (Turković et al. 2006). Je höher der Biomassegehalt wird, umso geringer wird die hydraulische Leitfähigkeit (Fuchs et al. 2004).

In den Sandsäulen wurde nach 66 Versuchstagen der Versickerung der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers und nach 41 Tagen der Versickerung der resuspendierten Partikelfraktion kein Sauerstoff mehr nachgewiesen. Trotzdem wurde bis zu einer Betriebszeit von 129 Tagen kein Methan gefunden. Der Methangehalt in der Sandsäule wurde durch organische Substanzen in den Zuläufen und mikrobiellen Abbau unter anaeroben Bedingungen gesteuert. Die organischen Substanzen der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion im Zulauf waren niedriger als die des kommunalen Abwassers. Eine weitere Möglichkeit des Verlustes von Methan wäre, wenn Methan durch Diffusion aus der Sandsäule in die Atmosphäre entweichen könnte. Alternativ könnte in einer nicht vollständig anaeroben Sandsäule auch eine mikrobielle Methanoxidation zu  $\text{CO}_2$  ablaufen: Methan würde somit ständig in Mikroporenräumen beziehungsweise in tieferen Biofilmschichten gebildet werden und dann in Übergangszonen zu den aeroben Bereichen mikrobiell oxidiert werden (Rettinger 1991).

### **3.3.7 Keimzahlverteilung in den Sandsäulen während der Versickerung der gelösten Fraktion, der resuspendierten Partikelfraktion und von kommunalem Abwasser in Sandsäulen**

Durch drei Sandsäulen wurde drei Jahre lang kommunales Abwasser, der lösliche Anteil bzw. der in Leitungswasser resuspendierte partikuläre Anteil mit einer Sickerrate von ca. 800 ml/d versickert. Dann wurde der Sand aus den drei Sandsäulen schichtweise ausgebaut, um die Populationsverteilung in verschiedenen Tiefen zu analysieren. In Abbildung 3.3.14 ist der Gesamtgehalt von aeroben Bakterien pro Gramm Sand in den Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und mit kommunalem Abwasser beschickt wurden, aufgezeigt. Die Gesamtkeimzahlen der aeroben Bakterien waren in den Sandsäulen mit kommunalem Abwasser mit Schmutzdecke bis ca. einem Meter Tiefe höher

als die in den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion im Zulauf. In der Schlammschicht ist die Gesamtkeimzahl (GKZ) der aeroben Bakterien in den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion im Zulauf kleiner als die mit dem Abwasser bzw. mit der Partikelfraktion im Zulauf. Die GKZ aerober Bakterien in den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion im Zulauf nahm mit der Tiefe von der Schmutzdecke bis 103 cm ab. Die Abnahme der GKZ in der Sandsäule mit kommunalem Abwasser war geringer als die mit den fraktionierten löslichen und partikulären Zuläufen. In einer Tiefe von 90 –103 cm wurden noch 4,4E+05 aerobe Keime pro Gramm Sand vorgefunden, während weiter oben von 0-1 cm 5,1E+05 Keime/g Sand nachgewiesen wurden.

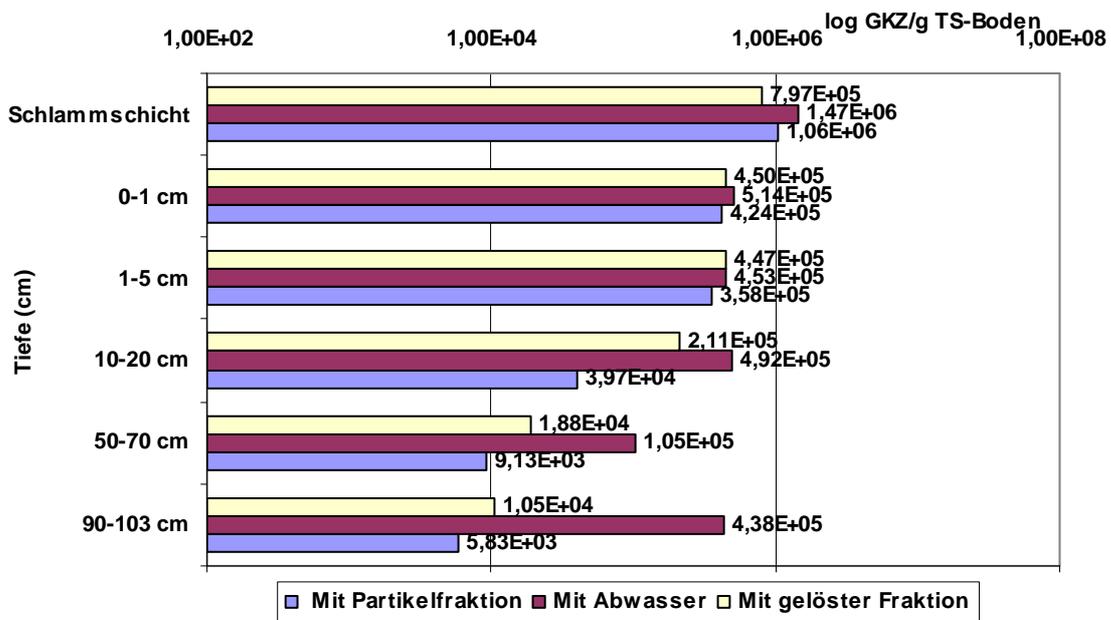


Abbildung 3.3.14: Gesamte aerobe Bakterien des Biofilms in den Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion bzw. mit kommunalem Abwasser beschickt wurden.

Die anaerobe GKZ in der Schlamm- und Sandschicht von 0-5 cm Tiefe ist bei Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser höher als bei Versickerung der Partikelfraktion und bei der Versickerung des kommunalen Abwassers (Abbildung 3.3.15). In einer Tiefe von 10 bis 103

cm war die anaerobe GKZ auf dem Sand bei Versickerung von kommunalem Abwasser höher als bei der Versickerung der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion in einer Sandsäule. Die anaerobe GKZ der drei Zuläufe nahm mit der Tiefe von der Schlammschicht bis 103 cm ab. Die Abnahme der anaeroben GKZ in der Sandsäule, die mit kommunalem Abwasser beschickt wurde war geringer als die in den Sandsäulen die mit den zwei anderen Zuläufen beschickt wurden. Aerobe und anaerobe Bakterien waren über die Säulenlänge mit etwa gleichen, aber von oben nach unten abnehmenden Populationsdichten verteilt.

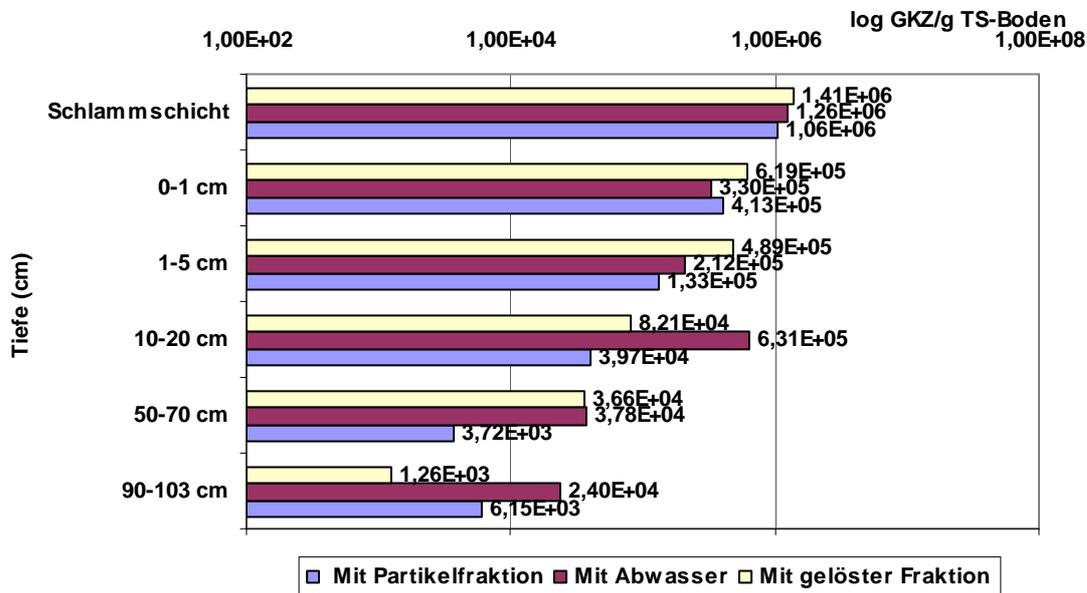


Abbildung 3.3.15: Gesamte anaerobe Bakterien in Sandsäulen, die mit der gelösten Fraktion, der Partikelfraktion und mit kommunalem Abwasser drei Jahre lang beschickt wurden.

Coliforme Keime und *Escherichia coli* haben eine große Bedeutung in der Abwasserbiologie als Fäkalindikatoren. Neuerdings kommen auch noch Enterococcus-Arten dazu. In der Abbildung 3.3.16 sind die Populationsdichten coliformer Keime für 1 m Sickerstrecke im Sand dargestellt. Im Zulauf der Sandsäule für die Versickerung von kommunalem Abwasser befand sich eine höhere Konzentration an coliformen Keimen als in den Zuläufen zu den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion und der

Partikelfraktion. Die coliformen Keime nahmen mit der Sickerstrecke von der Schlammschicht durch den Sand bis zum Auslauf bei 103 cm ab. In einer Tiefe von 90-103 cm wurden noch  $1,4E+04$  coliforme Keime nachgewiesen. Die coliformen Keime auf Sandpartikeln nahmen bei Versickerung der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion mit der Tiefe sehr stark ab. Nach 20 cm Sickerstrecke sind dann keine coliformen Keime auf Sandpartikeln mehr nachweisbar. Dies könnte daran liegen, dass in den beiden Abwasserfraktionen weniger Nährstoffe vorhanden sind und daher eine Biofilmbildung oder ein „Festhalten stoffwechselaktiver Bakterien“ an den Sandkörnern unterbleiben.

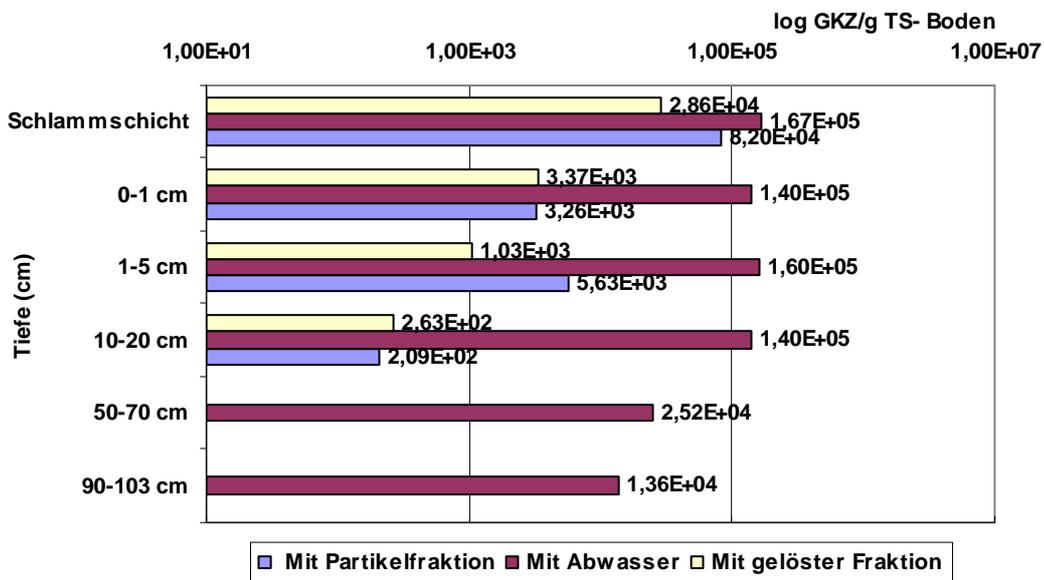


Abbildung 3.3.16: Verteilung von coliformen Keimen im Biofilm von Sandsäulen nach 3-jähriger Versickerung der gelösten Fraktion bzw. der Partikelfraktion von kommunalen Abwasser bzw. von kommunalem Abwasser selbst.

Aus der Abbildung 3.3.17 geht hervor, dass die *E. coli*-Konzentration im Biofilm der Schmutzdecke von Säulen, die mit der Partikelfraktion bzw. dem kommunalen Abwasser beschickt wurden ca. 40-fach größer ist als in der Schmutzdecke der Säule, die mit der gelösten Fraktion beschickt wurde. *E. coli* scheint an Abwasserpartikel sehr gut zu adsorbieren. *E. coli*-Keime

waren in einer Tiefe von 10 cm bis 103 cm in der Sandsäule mit der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser nicht mehr nachweisbar. Die *E. coli*-Population in der Säule, die mit kommunalem Abwasser beschickt wurde nahm bis zu 70 cm Sandtiefe auf  $1,0E+02$  ab. In der Sandschicht von 90-103 cm waren *E. coli*-Bakterien nicht nachweisbar.

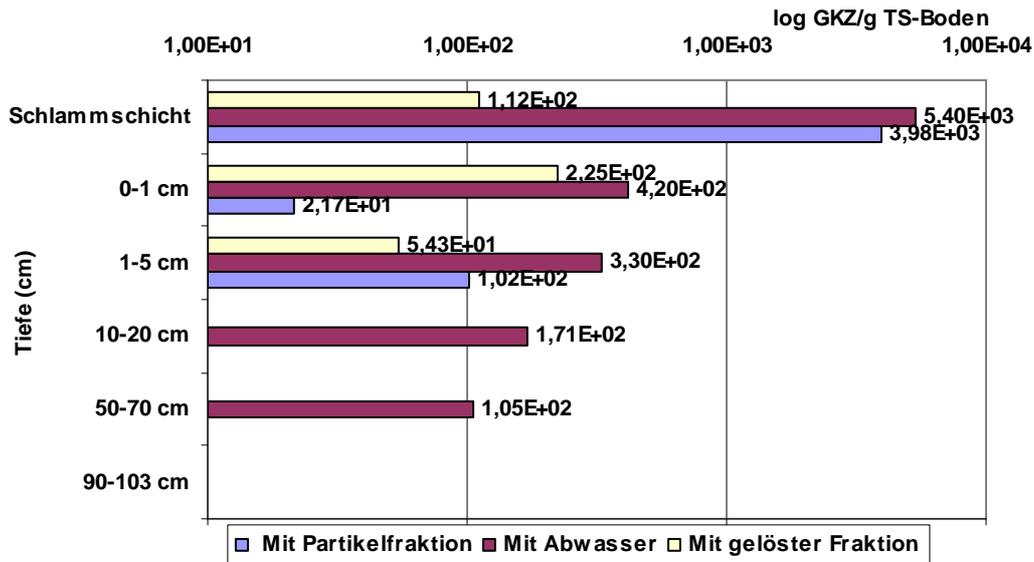


Abbildung 3.3.17: Verteilung von *Escherichia coli* im Biofilm von Sandsäulen nach 3-jähriger Versickerung der gelösten Fraktion bzw. der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser bzw. von kommunalem Abwasser selbst.

### 3.4 Vergleich der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser in einer geschlossenen und einer offenen Sandsäule

Wie in Kap. 2.2.4 beschrieben, wurde ab dem 08.03.2002 eine geschlossene Sandsäule mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt. Dazu wurde eine offene Sandsäule an der oberen Öffnung mit einem durchbohrten Gummistopfen für die Abwasserzufuhr geschlossen. Die Vorrats- und Ablaufflasche wurde ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Stickstoff begast. Ab dem 26.03.2004 wurde eine offene Sandsäule neu in Betrieb genommen. Die Säule sowie Zu- und Ablaufflaschen wurden offen gelassen. Vom 26.03.2004 bis zum 14.04.2004

wurden an beiden Sandsäulen Untersuchungen zum Verhalten von dotierten Schwermetallen während der aeroben bzw. anaeroben Versickerung des löslichen Anteils von kommunalem Abwasser durchgeführt. Dann wurden beide Säulen wieder ausschließlich mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt. Als gelöste Fraktion wurde der Überstand (ca. 28 L) von kommunalem Abwasser nach 20 Stunden Standzeit in einen 30 L Kanister durch ein Glasfilterpapier (GF 6, Poren Durchmesser 0,5-1,5µm, Schleicher Schuell) unter Vakuum filtriert. Die Sickerate durch die Sandsäule war an der Schlauchpumpe auf 800 ml/d eingestellt (Anlage 4.4.1).

### **3.4.1 Vergleich der CSB, SAK<sub>254</sub> und DOC- Konzentration und Elimination während der Versickerung der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers in der geschlossenen und offenen Sandsäule**

Wie in Abbildung 3.4.1 zu sehen ist, schwankte die CSB-Konzentration der gelöster Fraktion des Abwassers zwischen 156 mg/L und 577 mg/L mit einem Mittelwert um 300 mg/l. Die CSB-Konzentration des Versickerungswassers in der geschlossenen und offenen Sandsäule unterlag geringeren Schwankungen: Zwischen 76 mg/L und 185 mg/L für den Auslauf aus der geschlossenen und zwischen 59 mg/L und 165 mg/L für den Auslauf aus der offenen Säule. Der SAK der gelösten Fraktion des Abwassers schwankte im Bereich zwischen 25,1 und 69,9 m<sup>-1</sup> und wiederum stärker als im Ablauf. In diesem schwankte der SAK im Bereich zwischen 14 und 25,5m<sup>-1</sup> in der offenen Sandsäule und zwischen 11,7 und 22 m<sup>-1</sup> in der geschlossenen Sandsäule (Abb. 3.4.2). Die CSB-Konzentration und der SAK<sub>254</sub> des Ablaufs aus der geschlossenen Sandsäule waren immer niedriger als die entsprechenden Konzentrationen aus der offenen Sandsäule. Die CSB-Elimination in der geschlossenen Sandsäule betrug durchschnittlich 61,4 % und 55,5 % in der offenen Sandsäule. Die SAK<sub>254</sub>-Elimination in der geschlossenen Sandsäule lag bei 60,7 % und in der offenen Sandsäule bei

55,4 % (Abbildung 3.4.4). Die DOC-Konzentrationen im Ablauf der geschlossenen Sandsäule und der offenen Sandsäule waren ungefähr gleich (Abbildung 3.4.3). Die DOC-Eliminationen in der geschlossenen und der offenen Sandsäule lagen bei jeweils 84,1 % und 84,6 % (Abbildung 3.4.4).

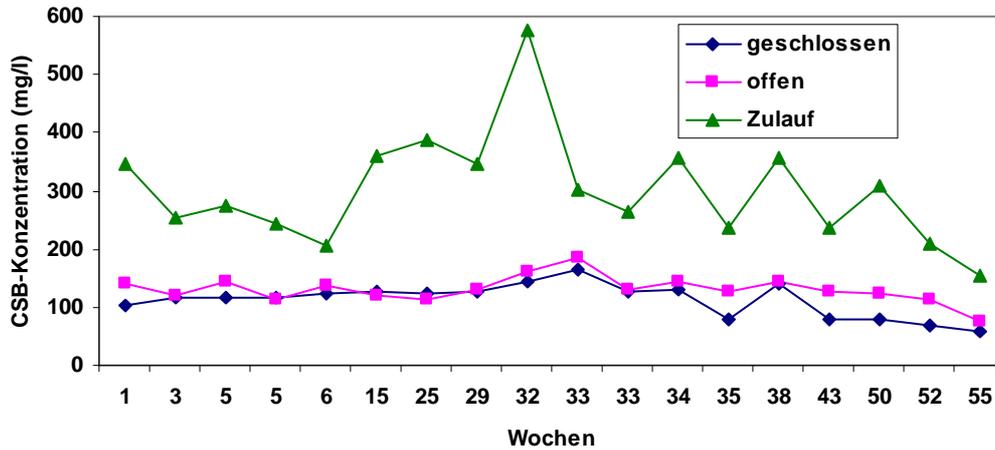


Abbildung 3.4.1: CSB-Konzentration des Zulaufs (lösliche Fraktion von kommunalem Abwasser) und Ablaufs einer geschlossenen und offenen Sandsäule.

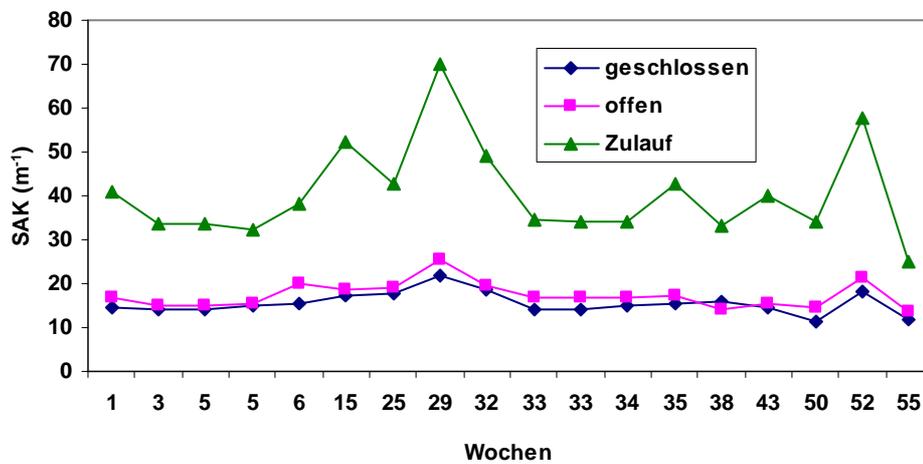


Abbildung 3.4.2: SAK<sub>254</sub> im Zulauf und Ablauf einer geschlossenen und offenen Sandsäule

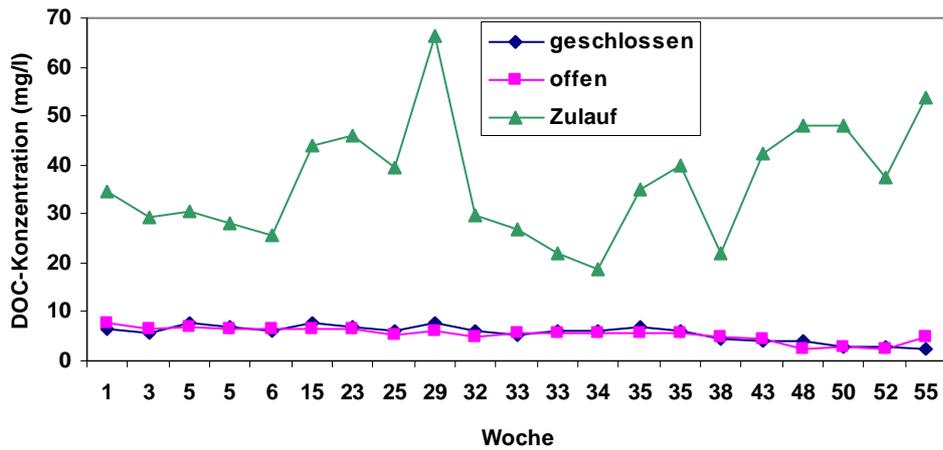


Abbildung 3.4.3: DOC-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf einer geschlossenen und offenen Sandsäule.

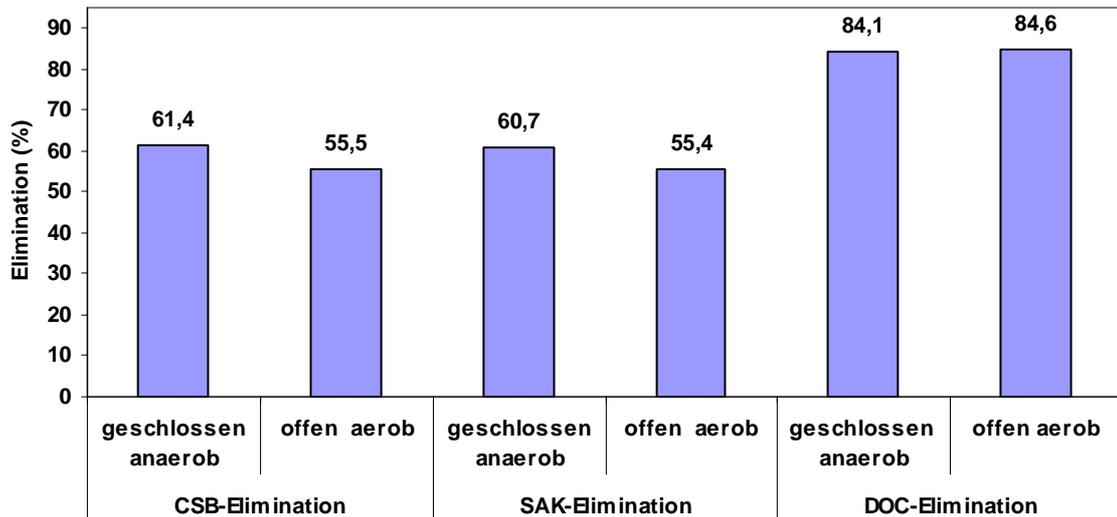


Abbildung 3.4.4: Vergleich der CSB, SAK, DOC-Elimination aus der gelösten Fraktion des Abwassers nach der Versickerung in einer geschlossenen (anaeroben) und offenen (aeroben) Sandsäule

Sowohl die geschlossene als auch die offene Sandsäule besaßen den gleichen Zulauf, wobei jedoch die geschlossene Sandsäule 2 Jahre länger als die offene Sandsäule lief. Die geschlossene Sandsäule wurde unter Sauerstoffausschluss betrieben. Da aerobe Bakterien viel schneller wachsen als anaerobe Bakterien entstand in der offenen Sandsäule eine größere Menge an Biofilm als in der geschlossenen, anaeroben Sandsäule. Anhand der hohen DOC-Elimination kann gezeigt werden, dass viele lösliche

Verbindungen relativ leicht abbaubare organische Substanzen sind. Viele schwerer abbaubare Substanzen können mittels der CSB-Elimination und insbesondere der SAK<sub>254</sub>-Elimination als aromatische Verbindungen identifiziert werden. Dies betrifft insbesondere die aromatischen Kohlenwasserstoffe. In vielen Fällen sind Aerobier den Anaerobiern im Abbau überlegen oder doch gleichwertig, mit der Ausnahme, dass halogenierte Kohlenwasserstoffe fast ausschließlich nur anaerob gut umgesetzt werden können. Die sauerstoffabhängigen Abbauleistungen aerober Mikroorganismen können durch eine Vielzahl anaerober Reaktionen teilweise wettgemacht werden. Gelegentlich katalysieren anaerobe Mikroorganismen bei niedrigem Redoxpotential reduktive Umsetzungen, die aerob nicht möglich wären (Fuchs 1990).

### **3.4.2 Vergleich von Stickstoffverbindungen in der gelösten Fraktion des Abwassers mit denen im Ablauf der geschlossenen und offenen Säule**

Wie in Abbildung 3.4.5 zu sehen ist, befanden sich 49,6 mg/L Gesamtstickstoff im Zulauf, 22,7 mg/L und 34,0 mg/L Gesamtstickstoff im Ablauf der geschlossen und offenen Sandsäule. Eliminiert wurden 54,2 % bzw. 31,5 % des Stickstoffes (Tabelle 3.4.1). Für die offene Sandsäule ist dies gut nachzuvollziehen. Das Ergebnis ließ den Schluss einer fast vollständigen aeroben Nitrifikation zu, da die offene Sandsäule immer mit Sauerstoff versorgt werden konnte. Allerdings beträgt die Elimination des Gesamtstickstoffes der offenen Sandsäule nur 31,5 %. Die Elimination von Gesamtstickstoff kann verschiedene Ursachen haben, z. B. Rückhalt durch Sorption oder Filtration von Eiweiß, Inkorporation organischen und anorganischen Stickstoffs in Zellmaterial, Verflüchtigung von Ammoniak und Denitrifikation. Der Stickstoff lag nur zu 1,2 % in der Sandsäule im gelösten Zustand vor (Tabelle 3.3.3, Kap.3.3.3). Die Verflüchtigung von Ammoniak war vermutlich vernachlässigbar, da der pH-Wert zwischen 8 und 8,5 lag. Der Rückhalt durch Sorption, Inkorporation in Zellmaterial und

Verflüchtigung von Ammoniak ist vermutlich ebenfalls unbedeutend. Hauptursache des Stickstoffverlustes ist die Denitrifikation. Die beiden Reaktionen der Nitrifikation und Denitrifikation finden in der Sandsäule nacheinander statt. Die Denitrifikation kann auch im scheinbar aeroben Milieu ablaufen, indem sich z.B. an der partikulären Substanz und in Hohlräumen des mineralischen Korngerüstes im Grundwasserleiter durch erhöhte Stoffwechselaktivität der Aufwuchsflora anaerobe Mikrozonon bilden (DVWK. 1988). Ähnliche Ursachen der sogenannten aeroben Denitrifikation diskutieren z.B. Mechsner & Hamer 1985, die in Rein- und Mischkultur unter Beteiligung eines typischen Grund- und Oberflächenwasserbakteriums (Hyphomicrobium) Atmung und Denitrifikation simultan nachweisen konnten.

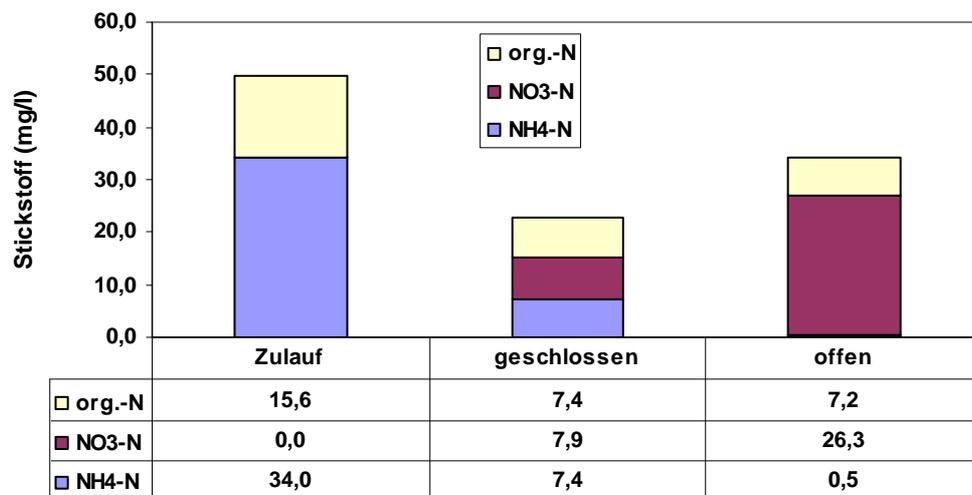


Abbildung 3.4.5: Gehalt von Stickstoffverbindungen in der gelösten Fraktion des Abwassers und im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.4.1: Stickstoff-Bilanzierung in der geschlossenen und offenen Sandsäule nach Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser

Stickstoff (%)	Zulauf		Ablauf (geschlossen)			Ablauf (offen)		
	mg/L	%	mg/L	Rest (%)	Elim. (%)	mg/L	Rest (%)	Elim.
organ. N	15,6	100	7,4	47,4	52,6	7,2	46,2	53,8
NO <sub>3</sub> -N	0,0		7,9			26,3		
NH <sub>4</sub> -N	34,0	100	7,4	21,8	68,2	0,5	1,5	98,5
Gesamt- N	49,6	100	22,7	45,8	54,2	34,0	68,5	31,5

Wie in Abbildung 3.4.5 zu sehen ist, fand Nitrifikation und Denitrifikation in der geschlossenen Sandsäule statt. Die Ammoniumverbindungen wurden vermutlich unter Sauerstoffverbrauch zu Nitrat oxidiert. Allerdings war während der ganzen Zeit kein messbarer Sauerstoff in der geschlossenen Sandsäule (Tabelle 3.4.2). Dies heißt aber nicht, dass Spuren von Sauerstoff verfügbar sind, z. B. über O<sub>2</sub>-durchlässige Silikonschläuche. Bei Sauerstoffgehalten um 0,2 mg/L laufen Denitrifikations- und Nitrifikationsvorgänge bereits simultan nebeneinander ab (Wieland 1985). Eine andere Ursache wäre ein höherer Sauerstoffgehalt in der gelösten Abwasserfraktion. Der Sauerstoffgehalt des kommunalen Abwassers aus dem Kanister im Kühlraum und der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers nach Filtration wurde gemessen und war unterschiedlich. Der Sauerstoffgehalt der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers lag bei 0,6 bis 1,45 mg/L, im kommunalen Abwasser lag er dagegen nur bei 0,09 mg/L.

Tabelle 3.4.2: Gashaushalt in verschiedenen Tiefen in der geschlossenen Sandsäule

Tiefe	10 cm	90 cm	110 cm
CH <sub>4</sub> %	0,41	0	0
CO <sub>2</sub> %	5,03	8,4	8,53
O <sub>2</sub> %	0	0	0

Tabelle 3.4.3: Gashaushalt in verschiedenen Tiefen in der offenen Sandsäule

Tiefe	10 cm	90 cm	110 cm
CH <sub>4</sub> %	0	0	0
CO <sub>2</sub> %	0	0	0
O <sub>2</sub> %	18,4	18,5	18,6

### **3.4.3 Vergleich von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule bei Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser**

Die Ergebnisse der pH-Wert-Messungen sind in Abbildung 3.4.6 wiedergegeben und zeigen nur eine geringe Schwankung im Zulauf von 7,5 bis 8 und im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule von 8 bis maximal 8,5. Der pH-Wert des Ablaufes der geschlossenen Sandsäule was etwas geringer als der der offenen Sandsäule. Die Ergebnisse gleichen denen von zwei ungesättigten Sandsäulen, die im Kap. 3.1 beschrieben sind.

Veränderungen von pH-Werten im Boden haben komplexe Ursachen und sind kompliziert zu beurteilen. Viele Faktoren beeinflussen den pH, z. B. die Struktur und das Material des Bodens, der organische Gehalt, die Umsetzungen von Abwasserinhaltsstoffen bzw. Anionen und Kationen des Bodens und von anthropogenen Einträgen. Auch die Gaszusammensetzung (Methan, insbesondere Kohlendioxid, Sauerstoff und gasförmige N-Verbindungen) hat einen Einfluss. Allerdings ist die Änderung des pH-Wertes im Boden bei Abwasserversickerung hauptsächlich von der Pufferkapazität für Protonen und Hydrogencarbonationen abhängig.

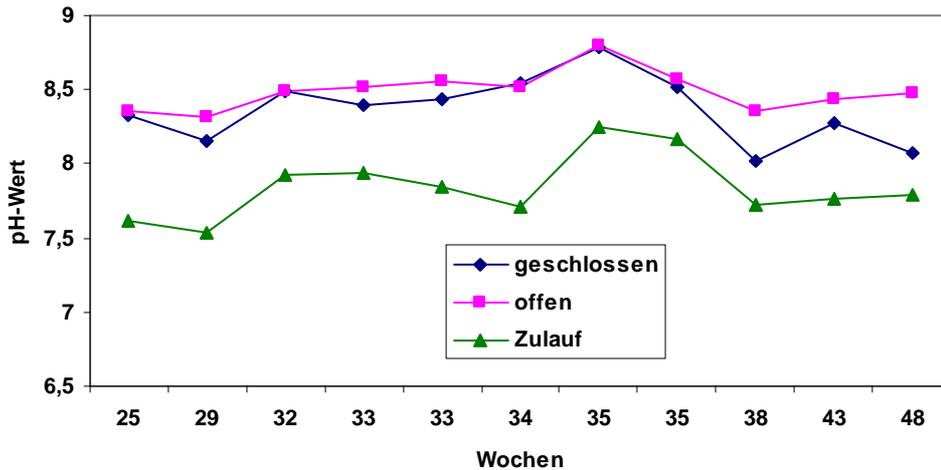
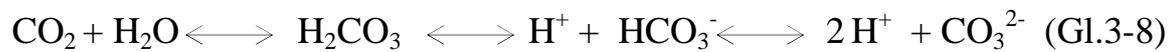


Abbildung 3.4.6: Vergleich der gelösten Fraktion des Abwassers mit dem pH im Zulauf und Ablauf der geschlossen und offen Sandsäule

Der pH-Wert in einem Boden mit Abwasserversickerung wird wesentlich von zwei Faktoren beeinflusst: Dem Abbau von organischen Substanzen zu Fettsäuren oder  $\text{CO}_2$  und durch den Stickstoffmetabolismus der Mikrobenflora. Wie in Tabelle 3.4.1 zu sehen ist, wurden 99,5 % Ammonium und 53,8 % des organischen Stickstoffes aus dem ursprünglichen Abwasser-Zulauf in der offenen, aerob betriebenen Sandsäule zu Nitrat nitrifiziert. Weil bei der Nitrifikation in den Sandsäulen zunehmend Protonen frei werden (GL.1-2, 1-3), sollte der pH-Wert in den Sandsäulen absinken. In Böden kommt es durch die Umwandlung des Ammonium-Kations zum Nitrat-Anion und die dabei freiwerdenden Protonen zu einer Ansäuerung, was letztlich die Löslichkeit von Mineralien erhöht (Janke 2002). Man schätzt, dass z. B. in landwirtschaftlich genutzten Böden etwa 90 % des Ammoniums zu Nitrat oxidiert wird.

Die in der Humusschicht des Bodens lebenden Bakterien verarbeiten die dort vorhandene organische Substanz durch Oxidation unter Verbrauch von Sauerstoff und bilden dabei  $\text{CO}_2$ . Da dieses nicht schnell genug in die Atmosphäre entweichen kann, erhöht sich der Partialdruck an  $\text{CO}_2$  in der Humusschicht bis auf Werte von  $10^{-2}$  bar und höher. Dadurch erreicht die

Menge an gelöstem  $\text{CO}_2$  im Bodenwasser Werte von  $3\text{-}5 \text{ mol/m}^3$ . Das gelöste  $\text{CO}_2$  kann im Boden weiter reagieren (Frimmel 1986). Im Wasser gelöstes Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  reagiert zunächst mit dem Wasser unter Bildung von Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Diese vermag weiter zu Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ , die im Folgenden als  $\text{H}^+$ - Ionen geschrieben werden, in Hydrogencarbonationen  $\text{HCO}_3^-$  sowie in Karbonationen  $\text{CO}_3^{2-}$  dissoziieren. Die verschiedenen pH-abhängigen chemischen Reaktionen sind in der nachfolgenden Gleichung aufgeführt (links saurer pH, rechts alkalischer pH):



Wie oben beschrieben, blieb der pH-Wert trotz der freien Protonen aus der Nitrifikation basisch. Die Chemie im Boden kann formal als Puffersystem aufgefasst werden. Die Puffersysteme können mit dem Säure-/Basen-Konzept von Brønsted erklärt werden. Nach Brønsted besteht ein Gemisch, das gegenüber Säuren puffert, aus einer schwachen Brønsted-Säure (d.h. einem Protonendonator) und der konjugierten Base (d.h. einem Protonenakzeptor). Beim Carbonatpuffer wäre dies z.B.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Protonendonator) und  $\text{HCO}_3^-$  (Protonenakzeptor). Die konjugierte Base stammt aus einem basischen Salz dieser Säure, z. B.  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Bei Zugabe einer stärkeren Säure wird diese in die schwächere Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  überführt. Der pH-Wert steigt wieder an. Wie in Tabelle 3.4.4 weiter hinten zu sehen ist, belief sich der Mittelwert der Hydrogencarbonationen-Konzentration im Zulauf auf  $8,45 \text{ meq/L}$  und auf  $5,02 \text{ meq/L}$  bzw.  $3,98 \text{ meq/L}$  im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule. Somit besaßen der Ablauf der geschlossenen Sandsäule und der Ablauf der offenen Sandsäule  $40,6 \%$  Hydrogencarbonat bzw.  $52,9 \%$  Hydrogencarbonat weniger als der Zulauf.

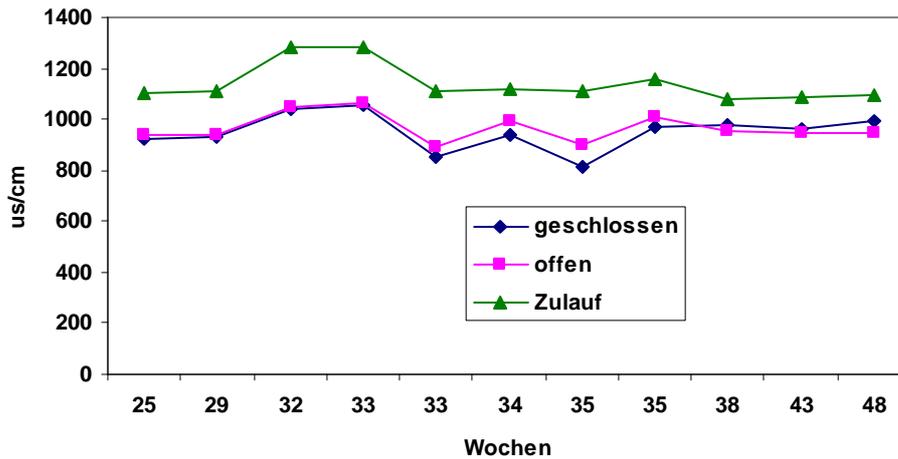


Abbildung 3.4.7: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der gelösten Fraktion des Abwassers mit der im Zulauf und Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule

Die spezifische Leitfähigkeit hängt von der Temperatur, der Natur des Elektrolyten und seiner Konzentration ab. Mit steigender Konzentration und damit höherer Anzahl an frei beweglichen Ionen nimmt die spezifische Leitfähigkeit so lange zu, bis die gleichfalls steigende gegenseitige Behinderung der Ionen wieder eine Herabsetzung und damit ein Maximum in der Konzentrationsabhängigkeit bewirkt (Frimmel 1986). Die elektrische Leitfähigkeit der gelösten Fraktion des Abwassers war im Zulauf höher als im Ablauf (Abbildung 3.4.7), die Leitfähigkeiten im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule waren fast gleich. Die elektrische Leitfähigkeit des Zulaufs besitzt im Mittel einen Wert von 1140 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ), der Ablauf der geschlossenen Sandsäule einen Wert von 951 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) und der Ablauf der offenen Sandsäule eine Leitfähigkeit von 966 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) (Tabelle 3.4.4). Die elektrische Leitfähigkeit des Ablaufes war ca. 17 % geringer als die des Zulaufes. Vom 01.09.2005 bis 03.11.2005 wurde die Anionen- und Kationenkonzentration gemessen. Die gesamte Anionen- und Kationenkonzentration liegt bei 23,73 meq/L im Zulauf und bei 19,16 meq/L bzw. 19,05 meq/L im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäule (Tabelle 3.4.4). Die gesamte Ionenkonzentration im Ablauf war ca. 19 %

geringer als im Zulauf. Dies liegt u. a. daran, dass ein Teil des Ammoniumionen nitrifiziert und denitrifiziert wurde, aber auch neue Ammoniumionen durch Abbau von organischen Stickstoffverbindungen gebildet wurden (siehe auch Abb.3.3.7).

### **3.4.4 Vergleich der Anionen und Kationen in der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers mit den Ionenkonzentrationen im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäulen**

Im Wasser lösen sich zahlreiche anorganische Verbindungen, wobei diese in der Regel in ihre Ionenbestandteile, also zu Kationen und Anionen dissoziieren. Die in natürlichen Wässern am häufigsten vorliegenden Kationen sind Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )-, Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ )-, Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )-, Natrium ( $\text{Na}^+$ )- und Kalium ( $\text{K}^+$ )-Ionen. Alle weiteren Alkali- und Erdalkaliionen kommen ebenso wie andere Metallkationen normalerweise nur in Spuren vor. Der Anionengehalt natürlicher Wässer wird ebenso wie der Kationengehalt durch Reaktion des Wassers mit den Bodenmineralien verursacht. Zu den wichtigsten Anionen zählen Chlorid ( $\text{Cl}^-$ )-, Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )-, Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) und Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ )-Ionen (Frimmel, 1986). In kommunalem Abwasser gibt es noch weitere Kationen und Anionen, z.B. Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ), andere Schwermetallionen und Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Neben Nitraten, Ammoniumstickstoff und Phosphaten besitzen andere Kationen und Anionen für das Gefährdungspotential des Abwassers eine große Bedeutung. Die verschiedenen chemischen und biologischen Reaktionen organischer Abwasserbestandteile werden durch Kationen und Anionen in den geschlossenen und offenen Sandsäulen beeinflusst.

In Abbildung 3.4.8 wird die Sulfat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule dargestellt. Die Sulfat-Konzentration des Ablaufs in der geschlossenen Sandsäule war niedriger als die des Zulaufs. Umgekehrt war die Sulfat-Konzentration des Ablaufs in den offenen Sandsäulen relativ höher als die des Zulaufes, was mit

Sulfatreduktion unter anaeroben und Sulfatbildung aus Sulfiden unter aeroben Bedingungen zusammenhängt. Vom 01.09.2005 bis 03.11.2005 wurden 46,4 % des Sulfates in der geschlossenen Sandsäule reduziert und das Sulfat in der offenen Sandsäule stieg um 14,5 % an (Tabelle 3.4.4).

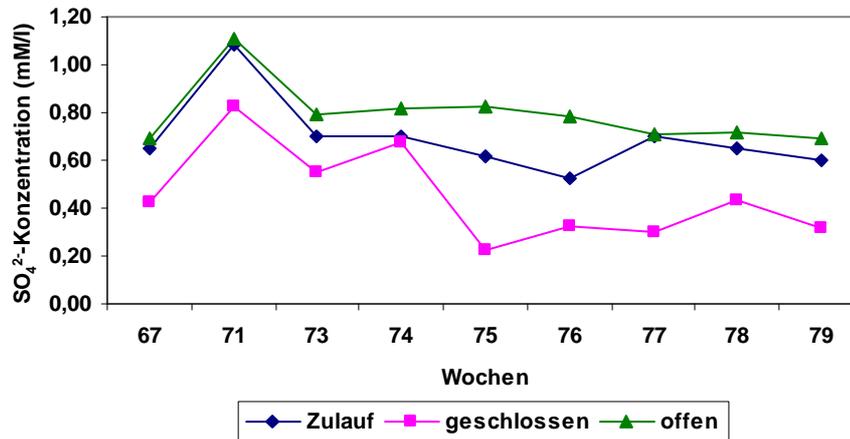


Abbildung 3.4.8: Sulfat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule

Die Phosphat-Konzentration des Ablaufs aus der anaeroben Säule (geschlossenen Sandsäule) war größer als im Zulauf, dafür war die Phosphat-Konzentration des Ablaufs aus der aeroben, offenen Sandsäule geringer als im Ablauf aus der geschlossenen Sandsäule, bzw. ungefähr gleich der Zulauf-Konzentration (Abb.3.4.9). Vom 01.09.2005 bis 03.11.2005 nimmt die Phosphat-Konzentration des Ablaufs aus der geschlossenen Sandsäule um 31,3 % zu und reduziert sich um 12,5 % im Ablauf der aeroben, offenen Sandsäule. Der Schwefelgehalt wurde im Mittel zu etwa 70 % als Sulfat-Schwefel und zu 30 % als Sulfid-Schwefel in die lysimeterartigen Sandsäulen eingetragen. Das dabei frei werdende Sulfidion kann mit Schwermetallen zur Bildung geringlöslicher Sulfide führen (Rettinger 1991). Es bildet sich z.B. dunkles Eisensulfid (FeS) in der anaeroben, geschlossenen Sandsäule auf dem Biofilm. Der Sulfatumsatz in parallel betriebenen segmentierten Sandsäulen betrug 40 - 55 % in den ersten 25 cm

Sickerstrecke des Abwassers, katalysiert durch sulfatreduzierenden Bakterien (Dissertation Koydon 2004).

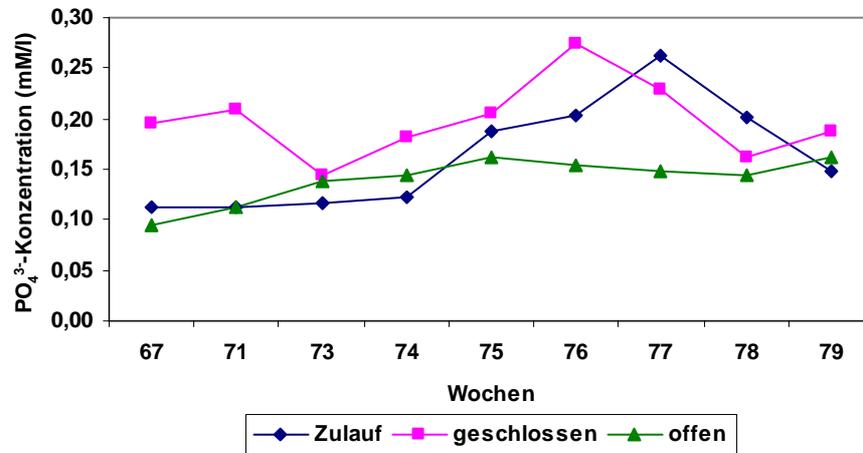
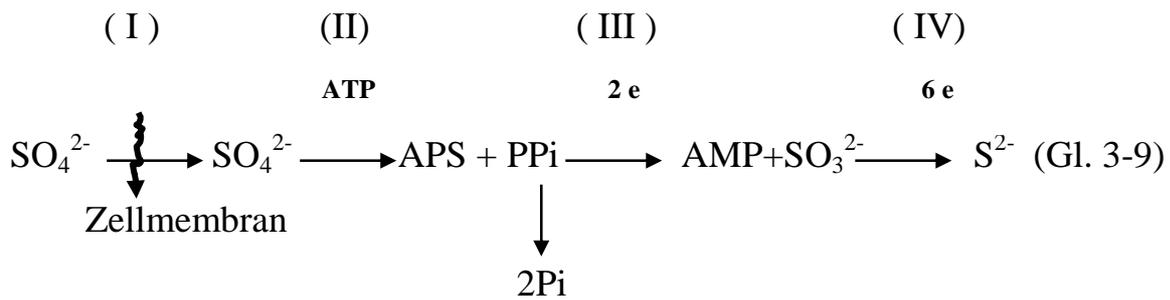


Abbildung 3.4.9: Phosphat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule

In der geschlossenen Sandsäule wurde das Sulfat unter anaeroben Bedingungen durch Desulfurikation zu Schwefelwasserstoff reduziert. Dabei werden die organischen Stoffe und molekularer Wasserstoff mit Sulfat vollständig oder unvollständig oxidiert (Kap. 1.4.3.3). Bevor das Sulfat-Molekül biochemisch reduziert werden kann, muss es jedoch in der Bakterienzelle zunächst unter ATP-Verbrauch in eine aktivierte Form (Adenosinphosphosulfat, APS) überführt werden (Janke 2001).

Wenn unter aeroben Bedingungen Sulfid als Elektronendonator fungiert, wird es dabei zu Sulfat oxidiert. Bei aeroben Bedingungen im Energiestoffwechsel wird ATP aus ADP (Adenosindiphosphat) und anorganischem Phosphat ( $P_i$ ) gebildet, wobei die dafür erforderliche Energie aus exergonen (energieliefernden) Prozessen stammt (Kap. 1.4.1).

Der Reaktionsweg der bakteriellen Sulfatreduktion mit den ratenlimitierenden Teilschritten (I bis IV), die zu einer Isotopenfraktionierung führen können, ist nach Kaplan (1983) nachfolgend aufgetragen:



ATP: Adenosintri-phosphat

APS: Adenosinphosphosulfat

AMP: Adenosinmonophosphat

PPi: Pyrophosphat

Pi: Phosphat

Sulfat wird unter anaeroben Bedingungen durch Sulfatreduktion zu Sulfid reduziert, wodurch die Sulfat-Konzentration des Ablaufs in der geschlossenen Sandsäule absinkt (Gl. 3-9). Wenn unter anaeroben Bedingungen durch Mikroorganismen ortho-Phosphat freigesetzt wird, dann nimmt die Phosphat-Konzentration des Ablaufs zu. Man schätzt, dass von dem im Boden enthaltenem Phosphor nur etwa 5 % bioverfügbar sind. Die Hauptmenge liegt in Form schwerlöslicher Phosphorsalze (Phosphatsalze mit Kationen wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ ) vor oder ist adsorptiv an Tonmineralien bzw. Humusstoffe gebunden (Janke 2001). In der Anlage 3.4.3 und 3.4.4 ist deutlich zu sehen, dass Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) und Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) im Ablauf der geschlossenen und offenen Sandsäulen immer niedriger als im Zulauf sind. Die Chlorid- und Natriumkonzentration unterscheidet sich dagegen in Zu- und Ablauf nicht (Anlage 3.4.5, 3.4.9). Die Kaliumkonzentration im Ablauf war geringer als im Zulauf. Die Veränderung der Ammonium- und Nitratkonzentration in der geschlossenen und offenen Sandsäule ist in Kap. 3.4.2 beschrieben. Der Anstieg des Kaliums in größeren Bodentiefen ist im Wesentlichen in dem mit Ammonium konkurrierenden Kationenaustausch begründet (Rettinger 1991).

Tabelle 3.4.4: pH, Leitfähigkeit (Lf), Kationen und Anionen der gelösten Fraktion des Abwassers verglichen mit dem Ablauf aus der geschlossenen und offenen Sandsäule (01.09.2005 – 03.11.2005).

Parameter (meq/l)	Zulauf			Ablauf der geschlossenen Säule				Ablauf der offenen Säule			
	$\bar{x}$	s	n	$\bar{x}$	s	n	$\eta(x)$ %	$\bar{x}$	s	n	$\eta(x)$ %
PH	7,8	0,45	11	8,4	0,38	11	-	8,5	0,30	11	-
Lf ( $\mu\text{s/cm}$ )	1140	144	11	951	102	11	-	966	94	11	-
Mg <sup>2+</sup>	1,10	0,24	9	0,98	0,26	9	10,9	1,02	0,20	9	7,3
Ca <sup>2+</sup>	2,88	0,08	9	2,82	0,18	9	2,1	2,78	0,14	9	3,6
Na <sup>+</sup>	3,59	0,51	9	3,62	0,48	9	+ 0,8	3,65	0,45	9	+ 1,6
K <sup>+</sup>	0,46	0,11	9	0,42	0,13	9	8,7	0,42	0,19	9	8,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,37	0,71	9	0,93	0,41	9	60,8	0,05	0,09	9	97,9
$\Sigma$ Kationen	10,3			8,79				8,06			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,45	2,50	9	5,02	0,65	9	40,6	3,98	0,93	9	53,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	0,05	9	0,77	0,47	9	-	1,86	0,38	9	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,38	0,78	9	0,74	0,76	9	46,4	1,58	0,64	9	14,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,48	0,27	9	0,60	0,24	9	+25,0	0,42	0,24	9	12,5
Cl <sup>-</sup>	3,11	0,51	9	3,08	0,50	9	0,9	3,15	0,52	9	+ 1,3
$\Sigma$ Anionen	13,43			10,37				10,99			
$\Sigma$ Kationen + Anionen	23,73			19,16				19,05			

### 3.4.5 Keimzahlverteilung in der geschlossenen und offenen Sandsäule nach der Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser

Nach 45 Monaten Versickerung der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers durch die geschlossene Sandsäule und 21 Monaten durch die offene Sandsäule wurde der Sand aus beiden Säulen schichtweise ausgebaut, um die Population von aeroben und anaeroben Bakterien zu vergleichen. In

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.4.10 ist der Gesamtgehalt aerober Bakterien in der geschlossenen und offenen Sandsäule verglichen. In der geschlossenen Sandsäule waren mehr aerobe Bakterien von der Schlammschicht bis in 20 cm Sandschicht anzutreffen als in der offenen Sandsäule (keine Schlammschicht in der offenen Sandsäule). Zwischen 50 cm und 103 cm war es umgekehrt. Die Gesamtkeimzahlen der anaeroben Bakterien waren in der geschlossenen Sandsäule in der Schlammschicht und in der Sandschicht (0-103 cm) immer höher als die in der offenen Sandsäule (Abb. 3.4.11). Aerobe und anaerobe Gesamtkeimzahlen nahmen von der Schlammschicht (nur geschlossene Säule) und in der Sandschicht bis 103 cm ab. Die Gesamtkeimzahlen der aeroben und anaeroben Bakterien in der oberen Schicht (Schlammschicht und 0-5 cm Sandschicht) waren 10 bis 100mal größer als in tieferen Schichten (5-103 cm). Schlammschicht und obere Sandschichten wirken als Filter.

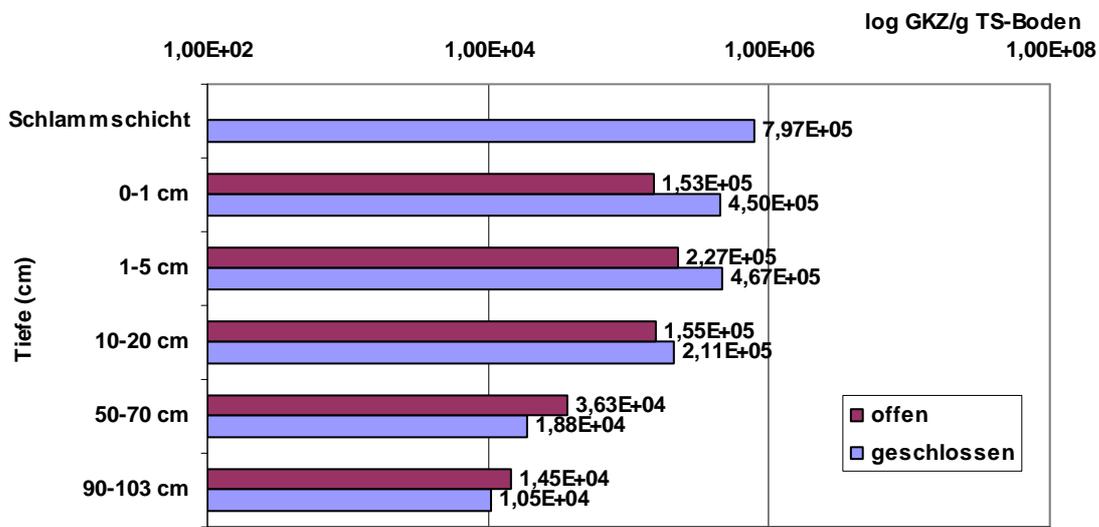


Abbildung 3.4.10: Kultivierbare Gesamtpopulation aerober Bakterien (einschließlich von denitrifizierten Bakterien) in der geschlossenen Sandsäule nach 45 Monaten und in der offenen Sandsäule nach 21 Monaten Versickerzeit der gelösten Fraktion von Kommunalem Abwasser.

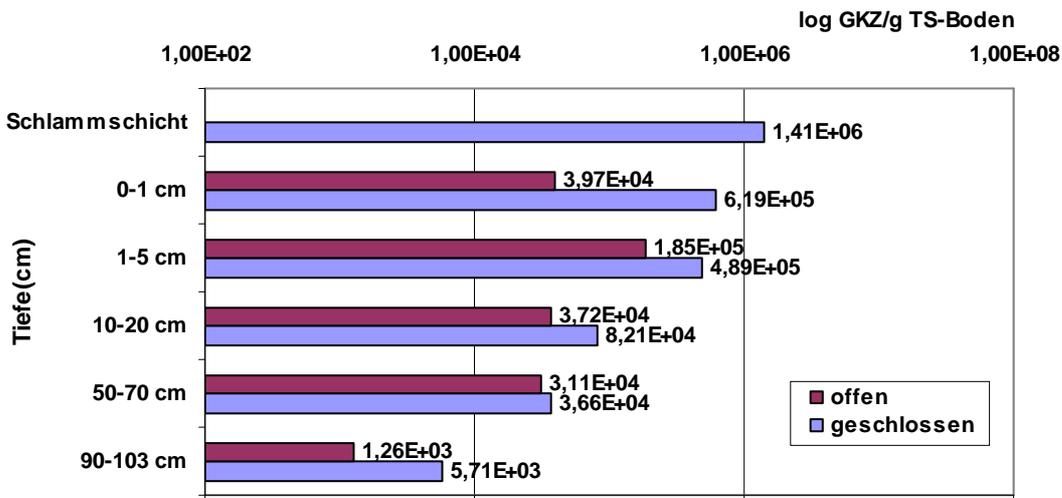


Abbildung 3.4.11: Kultivierbare Gesamtpopulation anaerober Bakterien in der geschlossenen Sandsäule nach 45 Monaten und in der offenen Sandsäule nach 21 Monaten Versickerzeit der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser.

### 3.5 Vergleich der Stickstoffänderung im kommunalen Abwasser und im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers während der Abwasserversickerung bei Verwendung von Schläuchen aus Silikon-bzw. PVC-Gummi

Da Silikonschläuche offensichtlich Sauerstoff durchlässig waren wurden 2 Sandsäulen parallel mit Silikonschläuchen bzw. mit PVC-Schläuchen (nicht oder weniger O<sub>2</sub>-durchlässig) betrieben (Abb.3.5.1).

Wie in Tabelle 3.4.1 (Kap. 3.4.2) gezeigt, fand in der geschlossenen Sandsäule Nitrifikation und Denitrifikation statt. Dabei wurden 54,2 % des Stickstoffes in der geschlossenen Sandsäule eliminiert. Allerdings bestand während der ganzen Laufzeit kein Sauerstoffzutritt in die geschlossene Sandsäule (Tab. 3.4.2, Kap. 3.4.2). Um nachzuweisen, wo Nitrifikation und Denitrifikation bei der Versickerung von Abwasser in der geschlossenen Sandsäule stattfindet, wurden Ammonium, Nitrat und TKN in Zulauf-1, Zulauf-2 (Abbildung 3.5.1) und im Ablauf gemessen. In der ersten Variante wurden die Zuläufe der Sandsäule mit einem Silikonschlauch der Länge 70

cm und einem Innendurchmesser von 0,6 cm versehen und durch die Pumpe beschickt. In der zweiten Variante wurden die Silikonsschläuche der Sandsäule gereinigt, d.h. Entfernung des Biofilms, der sich nach einigen Tagen bildete und dann die Säule weiterbetrieben. In der dritten Variante wurden die Zuläufe der Sandsäule über einem PVC-Schlauch mit 70 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser auf die Säule gepumpt. Die Durchflussrate betrug in allen Fällen ca. 800 mL/d. Die Abstromgeschwindigkeit (Sickergeschwindigkeit) betrug ca.  $800/24/(0,3*0,3*3,14) = 117,8$  cm/h.

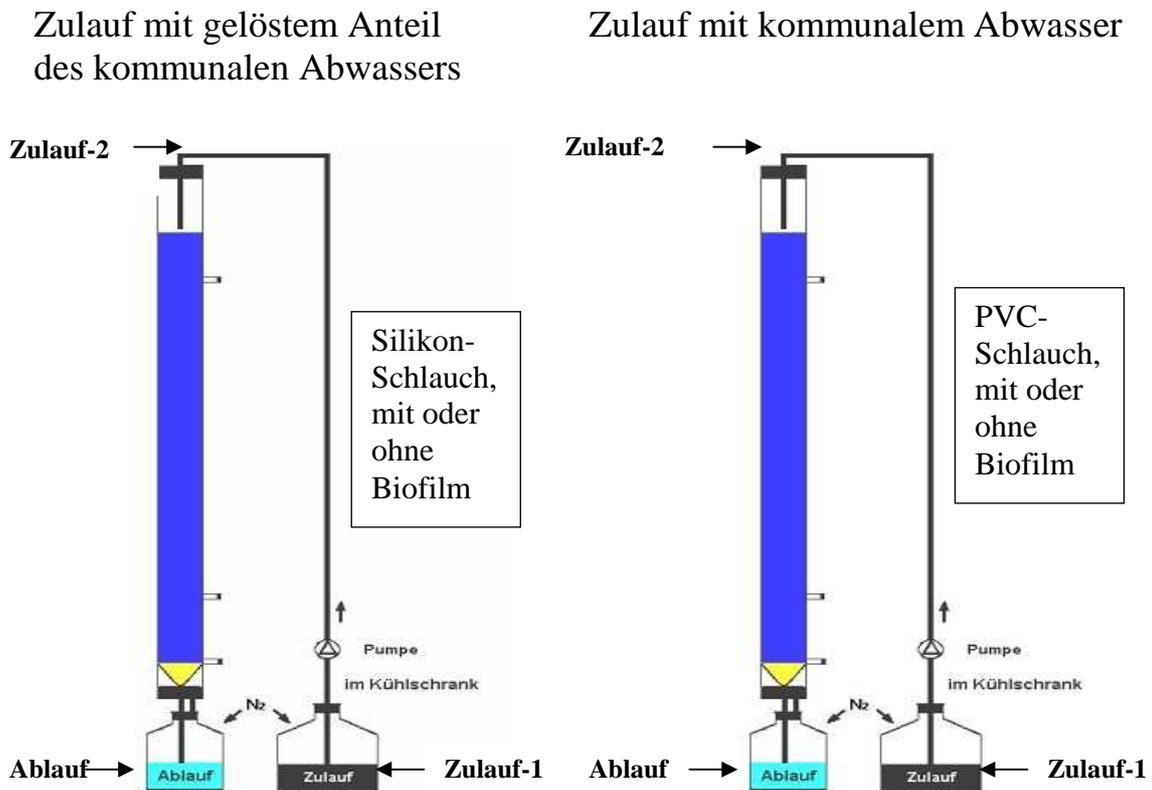


Abbildung 3.5.1: Schema des Zulaufs von kommunalem Abwasser und des gelösten Anteils des kommunalen Abwassers in die Sandsäulen. Die Schlauchverbindungen waren aus Silikon- bzw. PVC-Schläuchen.

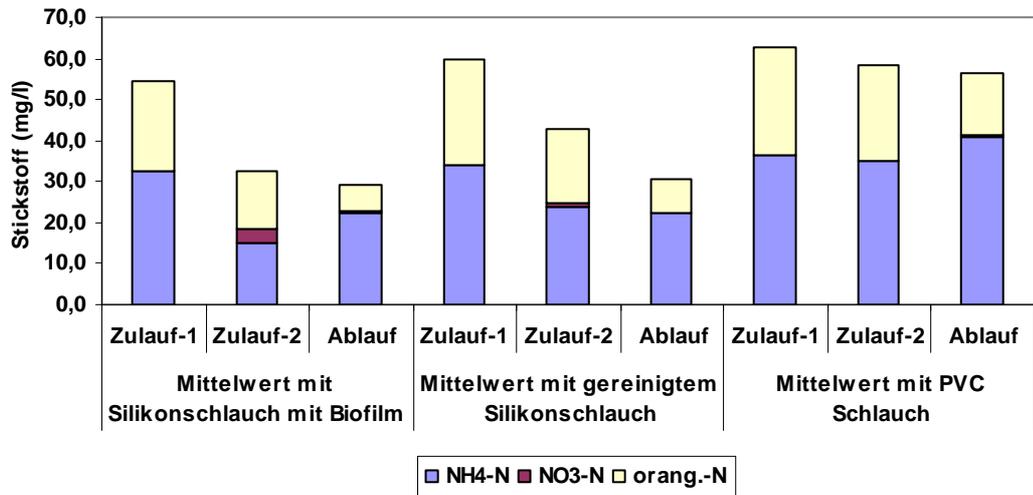


Abbildung 3.5.2: Stickstoff-Bilanzierung der Versickerung von kommunalem Abwasser nach Zuleitung mit Silikon- und PVC-Schläuchen

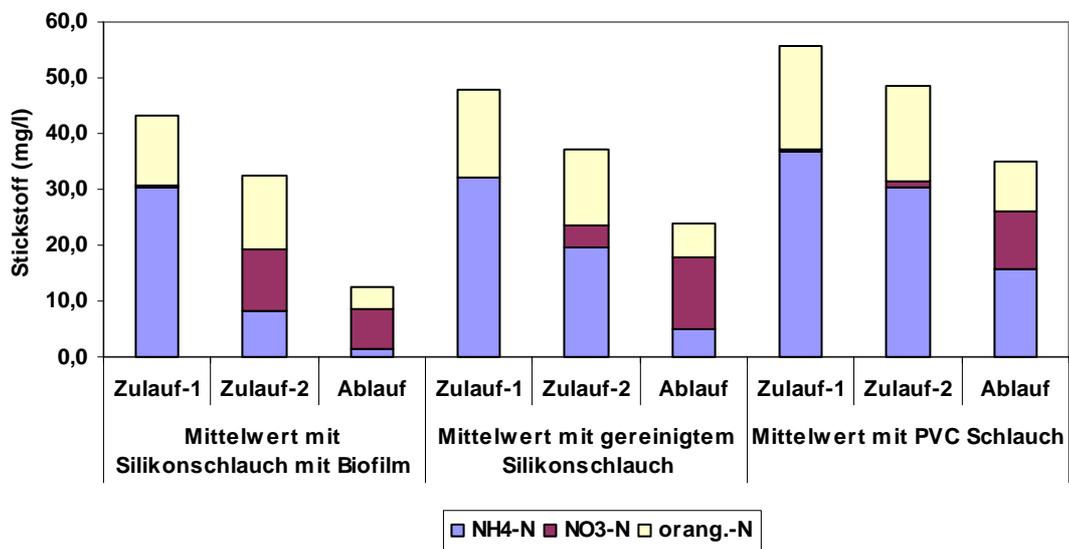


Abbildung 3.5.3: Stickstoff-Bilanzierung der Versickerung des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser nach Zuleitung mit Silikon- und PVC-Schläuchen

Nitrifikation und Denitrifikation fanden im bewachsenen Silikonschlauch im großen Umfang, im gereinigten Silikonschlauch deutlich weniger und im PVC-Schlauch nur marginal statt (Abbildung 3.5.2 und 3.5.3, Zulauf 2). Vergleicht man die Stickstoff-Umsetzungen im Zulauf von kommunalem

Abwasser bzw. des gelösten Anteils von kommunalem Abwasser im Silikon- bzw. PVC-Schlauch kann man deutlich sehen, dass die Nitrifikation und Denitrifikation des gelösten Anteils in kommunalem Abwasser mit beiden Schlauchtypen immer größer war als im kommunalen Abwasser. Eine Ursache ist in Kap.3.4.2 beschrieben. Der Sauerstoffgehalt der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers lag bei 0,6 bis 1,45 mg/L, in kommunalem Abwasser lag er sehr viel niedriger bei 0,09 mg/L. Somit war der Sauerstoffgehalt in der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers höher als in kommunalem Abwasser. Eine zweite Ursache ist die Sauerstoffdurchlässigkeit des Schlauchmaterials, die bei Silikon deutlich größer ist als bei PVC.

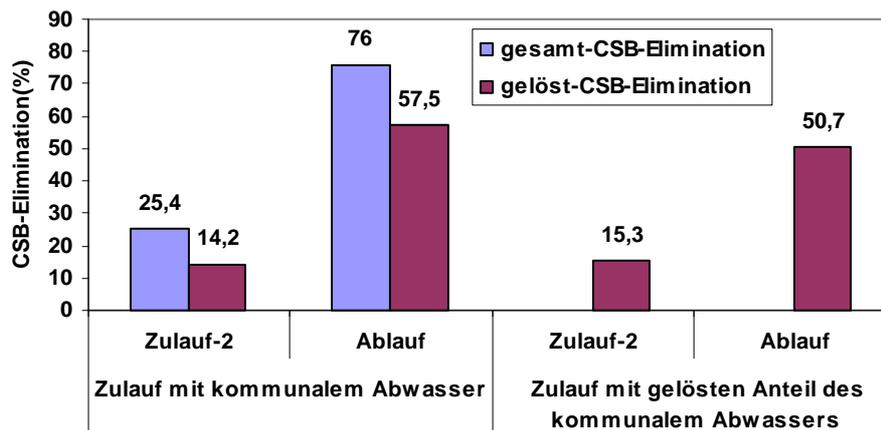


Abbildung 3.5.4: CSB-Elimination beim Auftrag des kommunalen Abwassers, bzw. des gelösten Anteils (als Zulauf-2 bezeichnet) und im Ablauf bei Verwendung von PVC Schläuchen

Die Elimination von gelöstem CSB in den beiden Sandsäulen nach Beschickung mit einem PVC-Schlauch betrug jeweils ca. 15 % und 50 % (Abbildung 3.5.4). Im PVC-Schlauch der beiden Sandsäulen wurde der CSB um ca. 15 % abgebaut. Der Gesamtstickstoff wurde im PVC-Schlauch der beiden Sandsäulen aus dem kommunalen Abwasser um 7,1 % und aus dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers um 14,5 % abgebaut.

### **3.6 Diskussion der Umsetzungen der organischen Stoffe und des Stickstoffs in den Sandsäulen**

Ein Boden besteht aus Mineralien und organischen Stoffen, dem Humus. Die Bodenmineralien unterschieden sich in Art und Größe (z. B. Ton, Schluff, Sand, Kies und Gesteine). Der Bodenumus besteht teilweise aus abgestorbenen Pflanzen(teilen) und Tieren, das heißt aus Streustoffen und teilweise aus den braun oder schwarz gefärbten Huminstoffen. Minerale und Humus sind miteinander verknüpft, bilden also miteinander ein Bodengefüge mit bestimmten Eigenschaften. Die Poren des Hohlraumsystems sind teilweise mit Bodenlösung, d.h. Wasser mit darin gelösten organischen Stoffen und Salzen und teilweise mit Bodenluft gefüllt (Blume 1992). Die Bodenstruktur, die organische und anorganische Substanz, die Bodenluft, das Bodenwasser und Bodenorganismen bilden einen kompletten „Reaktor“. Die organischen Bodensubstanzen und die damit verbundenem biologischen Aktivitäten im Boden sind für die Aufrechterhaltung des Porensystems von größter Bedeutung (Rowell 1997). Sand ist eine Art von Boden und wurde verwendet, um die Analyse der Abwasserversickerung im Untergrund unter undichten Kanälen unter ungünstigsten Bedingungen für das Grundwasser (hohe Sickergeschwindigkeit) zu simulieren. Alle verwendeten Glassäulen besitzen einen Innendurchmesser von 10 cm und wurden von unten nach oben mit Kies (ca. 4 cm Schichtdicke), grobem Sand (5 - 20 mm Korndurchmesser; ca. 1 cm Schichtdicke) und Feinsand (0,4 - 2,0 mm Korndurchmesser, ca. 100 cm Schichtdicke) gefüllt. Die Inhaltsstoffe des Abwassers wurden in der oberen Sandschicht abfiltriert (Feststoffe), im Sand der Sandsäule zurückgehalten (Rest und gelöste Stoffe) und/oder durch geochemische Reaktionen sowie physikalische und biochemische Prozesse in der Sandsäule abgebaut (gelöste Stoffe).

### **3.6.1 Umsetzungen der organischen Stoffe im CSB, DOC und SAK<sub>254</sub> in den verschiedenen Sandsäulen**

Die Reinigung von häuslichen, kommunalen und industriellen Abwässern unter Ausnutzung der Filter- und Sorptionsfunktion des Bodens wird seit Mitte des 19. Jahrhunderts in vielen Regionen der Welt betrieben (Hoffmann 2002). CSB, DOC und SAK<sub>254</sub> sind ein Gefahrenpotential des Abwassers. In den ungesättigten Sandsäulen unter aeroben Bedingungen (Kap. 3.1) lagen die Abbauleistungen zwischen ca. 50 bis 85 %. Die CSB-Eliminationen in den Sandsäulen hing von den CSB-Konzentrationen des Zulaufs ab. Die Abbauleistungen in Sandsäulen während einer Trockenwetterperiode (geringe Abwasserverdünnung, hoher Eingangs-CSB) lagen zwischen 75 - 85 %, während einer Regenwetterperiode hingegen nur bei 50 - 60 %. Unter anaeroben Bedingungen (Kap. 3.2) liegt die CSB-Elimination in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule zwischen 60 % und 80 %. Man kann deutlich sehen, dass die Elimination in den Sandsäulen in den ersten drei Wochen fast gleich war und dass dann die Elimination in der gesättigten Sandsäule immer höher als in der ungesättigten Sandsäule war. Vergleicht man die CSB-Elimination der gesättigten und ungesättigten Sandsäule bzw. die Elimination unter aeroben und anaeroben Bedingungen, so lag diese zwischen 50 % bis 85 %. Die Ergebnisse anderer Wissenschaftler waren ähnlich. Dohmann (1999) berichtete eine CSB-Elimination nach einer 66 cm langen Sickerstrecke in einer Sandsäule von 76 %. Die CSB-Reinigungsleistung in einer Pflanzenkläranlage (5m x 7m x 1m) war im Rahmen der gewählten Einstellungen unabhängig von der hydraulischen Belastung und der Flächenbelastung und war größer als 96 % (K. von Felde et al. 1996). Eine statistische Analyse zeigte, dass die in der Bundesrepublik Deutschland in Betrieb befindlichen Pflanzenkläranlagen überwiegend kommunales Abwasser reinigen. Die mittlere CSB-Elimination bei den vertikal betriebenen Anlagen betrug 84,5 % (Schmager 2000).

43,6 % des gesamten CSB des kommunalen Abwassers sind Partikel ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ). Von den 43,6 % Anteil wurden ca. 43,0 % durch Hydrolyse gelöst. Die restlichen 57 % der Partikel (ca. 25 % des CBS des kommunalen Abwassers) wurden in den Sandsäulen aufgrund von Siebung oder Filtration zurückgehalten (Abb. 3.3.8).

DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) ist der Summenparameter für gelöste, in der Regel leicht abbaubare Stoffe, deren Elimination bei 88,1 % in der gesättigten Säule und bei 87 % in der ungesättigten Säule lag. Der DOC des kommunalen Abwassers bestand zu 2 bis 15 % aus hydrolysierbaren Kohlenhydraten, wobei Galactose, Glucose, Fructose und Ribose den Hauptanteil der gefundenen Monosaccharide bildeten. Die Kohlenhydrate gehörten zur biologisch labileren Fraktion des DOC. Die dominierenden Monosaccharide in allen untersuchten Ablaufproben waren Galactose, Glucose, Fucose und Rhamnose, wobei die Anteile von Galactose sowie der mikrobiellen Zucker Fucose und Rhamnose an der Gesamtheit aller Kohlenhydrate mit zunehmender biologischer Alterung der Proben zunahmen (Abbt-Braun et al. 2006). Die meisten Monosaccharide (niedermolekulare Verbindungen) sollten durch Mikroorganismen leicht abgebaut werden können.

Mit dem  $\text{SAK}_{254}$  (gemessen über den UV-spektralen Absorptionskoeffizienten) werden überwiegend schwer abbaubare aromatische Verbindungen in den gelösten organischen Substanzen (z. B. gelöste Huminstoffe) erfasst. Die Elimination des  $\text{SAK}_{254}$  in der gesättigten Sandsäule (Mittelwert) liegt bei 64,3 % und in der ungesättigten Sandsäule bei 58,7 %. Die hydraulische Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule war fast doppelt so lange wie die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers in der ungesättigten Sandsäule (Tabelle 3.2.1). Die Aufenthaltsdauer ist somit von erheblicher Bedeutung für die Adsorption und

auch die biochemischen Prozesse, wie die deutlich höheren Wirkungsgrade der gesättigten im Vergleich zu den ungesättigten Varianten belegen.

Vergleicht man die Gesamtkeimzahlen der anaeroben Bakterien in den gesättigten und ungesättigten Sandsäulen, stellt man fest, dass die GKZ der anaeroben Bakterien in den gesättigten Sandsäulen größer als die in den ungesättigten Sandsäulen sind. Durch die Bestimmung der Gesamtkeimzahl im Biofilm auf dem Sand in verschiedenen Tiefen dieser Säule nach verschiedenen Versickerungszeiten konnte auch quantitativ nachgewiesen werden, dass die Zahl der anaeroben Bakterien mit der Betriebszeit zunahm. Anaerobe Bakterien sind wahrscheinlich hauptsächlich für den Abbau von aromatischen Verbindungen verantwortlich (Hua 2007). Polyhalogenaromaten scheinen eher anaeroben als aeroben Initialreaktionen zugänglich zu sein. Bezeichnenderweise werden Polynitroaromaten wie Pikrinsäure oder 2,4,6-Trinitrotoluol sogar durch aerobe Bakterien reduktiv angegriffen. Da diese Verbindungen durch Oxygenasen schwer angreifbar sind, erfolgt die Aktivierung des aromatischen Rings durch Hydridaddition (Ottow et al. 1997).

Das kommunale Abwasser wurde in die gelöste Fraktion und in eine Partikelfraktion aufgetrennt. Die CSB-Konzentration des kommunalen Abwassers unterlag Schwankungen, deshalb war das Verhältnis der gelösten Fraktion zur Partikelfraktion nicht immer gleich. Der CSB-Mittelwert des kommunalen Abwassers (Probenahme 14-tägig über ein Jahr) belief sich auf 544 mg/L, der CSB des gelösten Anteiles auf 316 mg/L (58 %) und der CSB der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers auf 266 mg/L (49 %). Uhlenhut et al. (1999) hat mehrmals die Probe des Ablaufes des Sandfanges gemessen und das Verhältnis des unfiltrierten, homogenisierten zum filtrierten CSB bestimmt. Es lag bei jeweils 1,96 und 2,57. In grober Abschätzung lässt sich sagen, dass bei Papierfiltration rund 1/3 und bei

Membranfiltration 2/3 der organischen Substanz zurückgehalten werden (Koppe et al. 1986).

Mit dem Zulauf der Partikelfraktion, der gelösten Fraktion und von kommunalem Abwasser nach mechanischer Reinigung wurde in den Sandsäulen die CSB-, SAK- und DOC-Elimination bestimmt. Die Umsetzung der organischen Stoffe von CSB, SAK und DOC mit den drei verschiedenen vorbehandelten Zuläufen war unterschiedlich. Die CSB-Elimination aus der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser betrug 61 %. Der partikuläre CSB wurde nicht nur in der Schlammschicht und in der oberen Sandschicht zurückgehalten, sondern durch Mikroorganismen zum Teil hydrolysiert. Nach Hydrolyse wurden über 80 % des gelösten CSB abgebaut (Abb. 3.3.8, 3.3.9). Die CSB-Bilanzierung zeigte aber, dass der CSB-Abbau in der Sandsäule von der Betriebszeit abhing. Die partikuläre CSB-Fraktion wurde anfangs zu einem größeren Anteil nur abfiltriert und reicherte sich in der Sandsäule an. Mit zunehmender Betriebszeit wurde von den Mikroorganismen in der Sandsäule ein größerer Anteil der Filterschicht hydrolysiert und gelöst und schließlich abgebaut (An et al. 2004). Die CSB-Elimination in Sandsäulen mit Zuläufen bestehend aus kommunalem Abwasser, der Partikelfraktion und der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers wird in der Reihenfolge: Partikelfraktion (85 %) > kommunales Abwasser (74 %) > gelöste Fraktion des kommunalen Abwassers (61 %) geringer.

Über die Proportion der UV-Absorption  $SAK_{254}$  (spektraler Absorptionskoeffizient) zu DOC (gelöst organische Substanzen) im kommunalen Abwasser, dem gelösten Anteil und der Partikelfraktion im Zu- und Ablauf wurde gezeigt (Kap. 3.3.1), dass sich die relativ schlecht abbaubaren aromatischen Verbindungen bei fortschreitendem biologischen Abbau relativ zur Gesamtheit an organischen Verbindungen im Sickerwasser anreichern.

### 3.6.2 Umsetzung von Stickstoff in den verschiedenen Sandsäulen

Das kommunale Abwasser enthält als N-Komponenten hauptsächlich Ammonium und organischen Stickstoff. Die Konzentration der Stickstoffverbindungen des kommunalen Abwassers war ebenso wie die des CSB Schwankungen unterworfen. Der Mittelwert der Daten ist in der Tabelle 2.5 dargestellt (Gallert et al. 2001). Der Gesamtstickstoff des Trockenwetterzulaufs betrug 50 mg/l. Davon lagen 64 % (32 mg/l) als Ammonium-N und 36 % (18 mg/l) als organischer Stickstoff vor. Bei Regenwetter betrug der Gesamtstickstoff des Zulaufs nur 29 mg/l. Davon lagen 58,6 % (17 mg/l) als Ammonium-N und 41,4 % (12 mg/l) als organischer Stickstoff vor.

Die Stickstoff-Elimination in den verschiedenen Sandsäulen war unterschiedlich. In den ungesättigten, oben offenen, aerob betriebenen Sandsäulen wurde der Ammonium-Stickstoff zu ca. 98 % und der Gesamtstickstoff zu ca. 54 % eliminiert (Tabelle 3.1.3). In den gesättigten und ungesättigten geschlossenen, anaerob betriebenen Sandsäulen wurde der Ammonium-Stickstoff zu 77,6 % bzw. zu 48,6 % und der Gesamtstickstoff zu 53,9 % bzw. zu 40,8 % reduziert (Tabelle 3.2.3). Beispielsweise wurde mit der gelösten Fraktion als Zulauf zu der offenen und geschlossenen Sandsäule Ammonium-N zu 98,5 % bzw. 78,2 % und der Gesamtstickstoff zu 54,2 % und 31,5 % eliminiert (Tabelle 3.4.1).

Der organische Stickstoff in der gesättigten und ungesättigten oben geschlossenen Sandsäule wurde zu ca. 50 % (Tabelle 3.2.3) zu Ammoniak bzw. Ammoniumionen mineralisiert. Im Ablauf der gesättigten und ungesättigten Sandsäule waren 46,1 % bzw. 59,2 % des Gesamtstickstoffs noch vorhanden.

Vom Ammoniumgehalt des kommunalen Abwassers, das durch eine offene, ungesättigt betriebene Sandsäule versickert wurde, wurde ca. 98 % nitrifiziert. Der reduzierte Stickstoff wird bei der Bodenpassage fast

vollständig zu Nitratstickstoff oxidiert. Ammonium und Nitrit aus kommunalem Abwasser konnten in Bodenproben nach der Versickerung nur noch in sehr geringen Konzentrationen analysiert werden (Rott et al. 1999).

Wenn kommunales Abwasser in geschlossenen, ungesättigt und gesättigt betriebenen Sandsäulen versickert wurde, wurde im Vergleich zu offenen Sandsäulen weniger Ammonium eliminiert. Unter anaeroben oder sauerstofflimitierten Bedingungen liegen die spezifischen Umsatzraten von Nitrifizierern im Vergleich zu aeroben Nitrifikationsraten um den Faktor 100-1000 mal niedriger (Van Niel et al. 1993). Unter anoxischen Bedingungen wurde eventuell gebildetes Nitrat durch eine Vielzahl von Bakterien, die in der Lage sind, den Sauerstoff des Nitrates für ihren Stoffwechsel zu nutzen, denitrifiziert. Der Stickstoff wird dabei als atmosphärischer Stickstoff freigesetzt und entweicht in die Atmosphäre.

In den geschlossenen ungesättigten Sandsäulen (kein messbarer Sauerstoff), die mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt wurden fand teilweise Nitrifikation statt. Die Ursache wurde in Kapitel 3.4.2 erklärt. In der offenen Sandsäule, die mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers beschickt wurde, wurde ein Teil des Gesamtstickstoffes eliminiert. In den beiden Sandsäulen wurde der Stickstoffgehalt durch Abbau von organischem Stickstoff, Nitrifikation und Denitrifikation oder Anammox eliminiert. Bei niedriger Konzentration an Sauerstoff ( $O_2 < 1 \text{ mg/l}$ ) wird beim Anammox-Prozess Ammonium als Elektronendonator und Nitrit als Elektronenakzeptor verwendet. In diesem Prozess (ANAMMOX) wird  $NH_4\text{-N}$  zu Nitrit oxidiert und zusammen mit  $NH_3$  zu gasförmigem Stickstoff disproportioniert. Das vorgelegte Ammonium ging zum Teil in eine Nitrifikation, zum Teil in eine anaerobe Ammonium-Oxidation ein. Durch die aerobe Ammonium-Oxidation zu Nitrit in den äußeren sauerstoffversorgten Biofilmschichten wird der Reaktionspartner für die anaerobe Ammonium-Oxidation in den inneren Biofilmschichten produziert (Helmer et al. 1999).

Im Zulauf von kommunalem Abwasser zu den geschlossenen Sandsäulen (1,1 m) sind 43,6 % ( 237 mg/l) des Gesamt-CSB partikulär, d.h. der Größenfraktion  $> 0,45 \mu\text{m}$  zuzuordnen. Davon wurden ca. 25 % ( 135 mg/l) als nicht abbaubare Partikel aufgrund von Siebung oder Filtration in den Sandsäulen zurückgehalten (Abb. 3.3.8). Im Gegensatz dazu enthält das kommunale Abwasser 49,6 % (13,5 mg/l) des organischen Stickstoffs in der Partikelfraktion und davon wurden nur 2 % ( 0,3 mg/l) bis 4,3 % ( 2,6 mg/l) als nicht abbaubare Stickstoffverbindungen in den Sandsäulen zurückgehalten (Abb. 3.3.7, Anlage 3.3.4). Von den Stickstoffverbindungen blieb daher ein deutlich geringerer Anteil in den Sandsäulen zurück als vom CSB: 36 % werden zu gasförmigen  $\text{N}_2$  durch Nitrifikation/Denitrifikation oder Anammox umgesetzt und 59,7 % der Stickstoffverbindungen verblieben als organischer Stickstoff (15,7 %), Ammonium-N (42,3 %) oder Nitrat (1,7 %) in dem Sickerwasser (Abb. 3.3.7). Der nicht abgebaute Stickstoff aus undichten Abwasserkanälen kontaminiert die Böden und das Grundwasser. Im Untergrund von Nottingham wurde Nitrat aus Kanalleckagen nachgewiesen (Wakida et al. 2005). In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) ist der Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser auf 50 mg/l festgelegt. Im Sickerwasser der Sandsäulen war zwar wenig Nitrat enthalten, trotzdem waren aber ca. 60 % des Stickstoffs mit dem kommunalen Abwasser in den geschlossenen Sandsäulen ins Sickerwasser gelangt. Dies erhöht das Gefährdungspotential von Abwasser aus Kanalleckagen für das Grundwasser.

### **3.6.3 Verteilungen der Gesamtkeimzahlen in den verschiedenen Sandsäulen**

Die Kies- und Sandpartikel innerhalb der Säule bieten optimale Bedingungen für Mikroorganismen zur Ausbildung von Biofilmen. Innerhalb solcher Biofilme ist die Versorgung mit Nährstoffen wesentlich besser gewährleistet als im flüssigen Medium. Die Organismen befinden sich somit im Vorteil gegenüber freilebenden Bakterien (Amann et al. 2000). Durch die generell

geringe Filtergeschwindigkeit werden nicht nur die größeren organischen und anorganischen Partikel vornehmlich in der obersten Filterschicht mechanisch zurückgehalten, was zu einer Schmutzdecke führt, sondern es werden auch kleine und kleinste Partikel wie Kolloide, Bakterien und Viren durch Adsorptions-, chemische Bindungs- und Massenanziehungskräfte, sowie durch biochemische Prozesse dem Wasser entzogen (Zimmermann 2000).

Die Zusammensetzung der Mikroorganismen in den Sandsäulen, die mit Abwasser bzw. Abwasserfraktionen zur Versickerung beschickt wurden nahm mit der Tiefe von der Schlammschicht oben auf der Säule bis 103 cm Sickerstrecke durch Sand ab. Die Abnahme der aeroben und anaeroben GKZ in den Sandsäulen mit kommunalem Abwasser war geringer als die in den Sandsäulen mit der gelösten bzw. der Partikelfraktion des Abwassers. Die coliformen Keime nahmen bei der Versickerung der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion mit der Tiefe sehr stark ab und in einigen Fällen waren schon nach 20 cm Sickerstrecke keine coliformen Keime mehr vorhanden. Auch *E. coli* war in einer Tiefe von 10 cm bis 103 cm Sandschicht nach Versickerung der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion nicht mehr nachweisbar. Die *E. coli*-Population sank in der Sandschicht bei Versickerung von kommunalem Abwasser nach 70 cm auf  $1,05E+02$  Keime/ml. In der Sandschicht von 90 - 103 cm war *E. coli* nicht mehr nachweisbar (Kapitel 3.3.6).

Zur Herstellung der gelösten Fraktion des Zulaufs wurde das kommunale Abwasser mit einem Filter (  $0,45 \mu\text{m}$ ) filtriert und zur Herstellung der Partikelfraktion des Zulaufs wurde das Schlammsediment mit Leitungswasser verdünnt. Die gesamte suspendierte Bakterienpopulation (GKZ = Gesamtkeimzahl) beider Zuläufe war erwartungsgemäß deutlich niedriger als im kommunalen Abwasser. Trotzdem war die Keimzahl für aerobe und anaerobe Keime im Biofilm in den drei Sandsäulen von der

Schlammsschicht bis 5 cm Tiefe nicht unterschiedlich. Bei der Versickerung von kommunalem Abwasser in Sandsäulen sind mehr aerobe, anaerobe und coliforme Keime bis zu 10 cm Tiefe vorhanden als weiter unten. Wahrscheinlich liegt die Ursache dafür bei den mit kommunalem Abwasser in die Sandsäulen eingetragenen Nährstoffen die dem Wachstum von Mikroorganismen zur Verfügung stehen. Die *E. coli*-Konzentration in der Partikelfraktion und dem kommunalen Abwasser in der Schlammsschicht war ca. 40-fach größer als in der gelösten Fraktion, offensichtlich weil *E. coli* an der Partikelfraktion sehr gut adsorbiert. Die Struktur der Kolmationsschicht mit sehr geringen Porendurchmessern ist wahrscheinlich verantwortlich für den höchsten Anteil an der Reduktion von *E. coli* im Sickerwasser. Die Bakterien werden sehr effektiv durch Filterwirkung zurückgehalten. Wenn die Kanalisation in einem Boden ohne Makroporen verlegt ist, wird eine Kontamination des Grundwassers mit Abwasserbakterien nicht signifikant sein (Vollertsen 2003).

### **3.7 Schwermetalle**

Ein Gemisch aus häuslichem und gewerblichem Schmutzwasser wird als kommunales Abwasser bezeichnet. Es wird in einer Mischkanalisation gemeinsam mit „verschmutztem“ Niederschlag oder separat in einem Trennsystem zur Kläranlage geleitet. Neben organischen Abwasserinhaltsstoffen enthält Abwasser auch anorganische Stoffe wie z. B. Salze und Schwermetalle. Bei der Metallverhüttung und der anschließenden industriellen Weiterverarbeitung von Metallen werden Stoffe in Produkte umgewandelt, bei deren Herstellung, Gebrauch und Verbrauch metallhaltige Abwässer und Stäube entstehen. Gelöste Metallverbindungen können von höheren Pflanzen und Mikroorganismen aufgenommen und über Nahrungsketten angereichert werden. Staubförmige Metallemissionen können aber auch in benachbarte Ökosysteme verweht und über den

Niederschlag in das Abwasser gelangen. Andere Eintragsquellen für Schwermetalle sind Straßenabläufe, verzinkte Dachrinnen, Wasserrohre, u.s.w.

„Schwermetall“ ist ein allgemeiner Überbegriff für Metalle und Halbmetalle mit einer Dichte von mehr als  $6 \text{ g/cm}^3$ . Auch wenn es sich um eine ungenaue Definition handelt, ist dieser Begriff doch sehr gängig und wird gewöhnlich auf Elemente wie Chrom, Kupfer, Nickel, Cadmium, Blei, Zink, und Quecksilber angewendet, die häufig mit Verschmutzungs- und Toxizitätsproblemen im Zusammenhang stehen.

Die Mobilität von Schadstoffen in Böden wird als jene Eigenschaft definiert, bei der aus stabilen Verbindungen lösliche bzw. verlagerungsfähige Formen von Ionen, Komplexen oder Verbindungen freigesetzt werden. Mobile Schadstoffe können also mit dem versickernden oder aufsteigenden Bodenwasser transportiert werden. Die genannten Prozesse werden vor allem durch Ad- und Desorptionsreaktionen sowie Komplexierungsvorgänge und Lösungs-/ Fällungsreaktionen bestimmt. Die Sorption, also die Wechselwirkung von Sorbat-Sorbent-Systemen von Schwermetallen wird durch chemische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Bodenkomponenten und Metallionen hervorgerufen. Dabei spielen pH-Effekte oft die entscheidende Rolle (Hoffmann 2002). In welchen Mengen Schwermetalle in adsorbierter, gelöster oder mobiler Form vorliegen, entscheiden die physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften, die Menge an Komplexbildern sowie die Metallkonzentration an der Festphase. Von besonderer Bedeutung sind die im Boden häufig vorkommenden anorganischen Kolloide (Tonminerale) und natürliche organische Substanzen (NOM). Bei diesen Stofftransportvorgängen im Untergrund spielen Grenzflächenphänomene und hydraulische Bedingungen eine wichtige Rolle. Die im Abwasser vorhandenen verschiedenen Schwermetalle können bei der

Versickerung aus undichten Abwasserkanälen eine Gefahr für das Grundwasser darstellen.

### 3.7.1 Schüttelversuche zur Adsorption der Schwermetalle

Die experimentellen Randbedingungen der Schüttelversuche wurden in 2.2.5.1 aufgezeigt, die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7.1 und Anlage 3.6.1 dargestellt. Als feste Parameter wurde ein Lösungs-Bodenverhältnis von 100 ml/20 g und eine Schüttelzeit von 24 Stunden gewählt. Die Ausgangskonzentrationen der Metalllösungen lagen zwischen 0,1 und 10 mg/L.

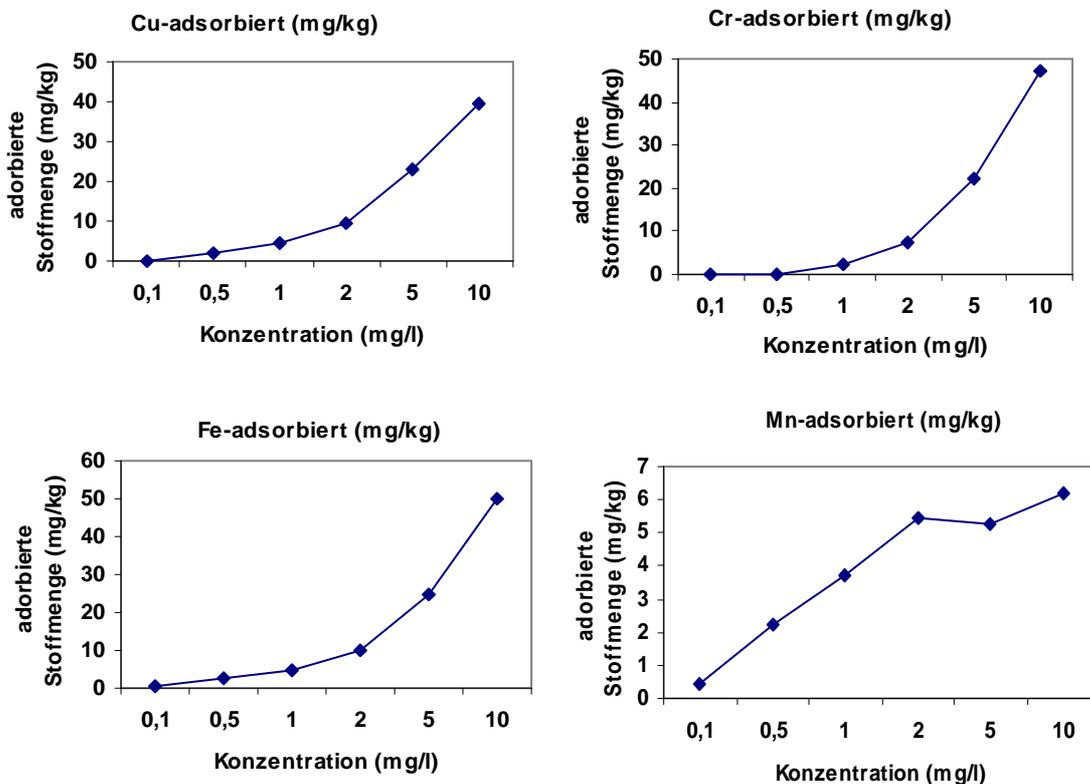


Abbildung 3.7.1: Adsorptionsisothermen für die Schwermetalle Kupfer, Chrom, Eisen und Mangan

Die Kurven der Adsorptionsisothermen von Kupfer, Chrom und Eisen sind sich ähnlich (Abbildung 3.7.1). Die drei Metallionen wurden vom Sand sehr gut adsorbiert, wohingegen Manganionen vom Sand schlecht adsorbiert wurden. Die drei Schwermetalle Nickel, Kobalt und Zink verhalten sich ähnlich, werden aber weniger gut adsorbiert als Kupfer, Chrom und Eisen

(Anlage 3.7.1). Der pH-Wert der Lösungen lag für Absorptionsversuche zwischen 7 - 8. Die spezifische Adsorption hängt stark vom pH-Wert ab und verläuft analog zu Hydrolyse von Schwermetallionen (Jones et al. 1991). Metalle, die stark zur Bildung von Hydroxokomplexen neigen, werden auch sehr spezifisch adsorbiert.

Bei der Adsorption von Metallen wirken unterschiedlich Faktoren auf das Substrat ein, darunter z. B. Kationenaustausch (oder unspezifische Adsorption), spezifische Adsorption, Mitfällung und Reaktion mit organischen Komplexbildnern. Zwar kann das Ausmaß der Adsorption häufig leicht gemessen und so die Adsorptionsisotherme abgeleitet werden, aber es ist schwer, genau zu sagen, welcher Prozess im Einzelnen für die Zurückhaltung von Metallen in einem bestimmten Boden verantwortlich ist (Alloway 1999). Spezifische Adsorption beruht auf der Anlagerung von Schwermetallkationen an Bodenoberflächenliganden unter Ausbildung von teilweise kovalenten Bindungen, bzw. bei Anionen auf deren Bindung an Gitterkationen (Fergusson 1990).

### **3.7.2 Batchversuch für Adsorption von Schwermetallionen an Sand als Adsorbens**

Die experimentellen Randbedingungen der Batch-Versuche zur Adsorption von Schwermetallionen an Sand wurden in Kap. 2.2.5.2 beschrieben, die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7.2 und Anlage 3.7.2 bis 3.7.9 dargestellt. Als feste Parameter wurden ein Lösungs-/Bodenverhältnis von 150 ml/30g und Schüttelzeiten von 3 bis 144 Stunden gewählt. Die Ausgangskonzentrationen der Lösungen lagen zwischen 0,1 bis 10 mg/L für Chrom, Nickel, Kobalt, Cadmium und Zink. Für Kupfer und Blei beliefen sich Ausgangskonzentration auf 0,2 bis 20 mg/L. Eisenlösungen besaßen Ausgangskonzentration von 0,5 bis 50 mg/L, Manganlösungen von 0,1 bis 5 mg/L.

Die Chrom-Adsorption aus einer Lösung mit Milliporewasser an Sand war bei Ausgangskonzentrationen von 0,1 mg/L und 1 mg/L unter aeroben Bedingungen gleich (Abb. 3.7.2a, 3.7.2b). Die Cr-Adsorption an Sand aus Lösungen von 5 mg/L und 10 mg/L innerhalb von 3 Stunden war geringer als unter anaeroben Bedingungen, blieb dann aber bis 144 Stunden gleich. Aus dem mit Cr dotierten gelösten Anteil des kommunalen Abwassers war das Absorptionsverhalten an Sand unter aeroben und anaeroben Bedingungen ähnlich. Die Adsorption von Chromionen aus Milliporewasser an Sand unter aeroben und anaeroben Bedingungen war geringer als die von Chromionen im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers unter diesen Bedingungen. Der pH-Wert der mit Milliporewasser hergestellten Lösungen mit den Ausgangskonzentrationen von 0,1 und 1 mg/L war unter aeroben und anaeroben Bedingungen gleich. Der Ausgangs- pH-Wert betrug 5,9 und 4,4. Nach 3 Stunden stieg er auf 8,2 und 7,6 unter aeroben Bedingungen und auf den fast gleichen pH-Wert unter anaeroben Bedingungen (8,3 und 7,8) an. Bei einer Ausgangskonzentration von 5 und 10 mg Chromionen/L ergab sich ein pH-Wert von 3,5 und 3,2, welcher nach 3 Stunden unter aeroben Bedingungen niedriger als unter anaeroben Bedingungen war (Abbildung 3.7.3a und 3.7.3b). Abbildung 3.7.3c und 3.7.3d zeigt den pH-Wert von Adsorptionsversuchen mit Chromionen und dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers, der für Ausgangskonzentrationen von 0,1 bis 10 mg/L bei aeroben Bedingungen größer war als bei anaeroben Bedingungen. Die Metalladsorption ist hauptsächlich abhängig von der Ausgangskonzentration, wenn diese zugleich den pH-Wert bestimmt und Lösungssubstanz ist (Abbildung 3.7.2 und Anlage 3.7.2 bis 3.7.9). Wenn gleiche Ausgangskonzentrationen vorliegen, ist die Metall-Adsorptionsleistung in der Hauptsache abhängig vom pH-Wert und den Metalleigenschaften. In Abbildung 3.7.2a ist z.B. gezeigt, dass ca. 20 mg Cr/kg Sand bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg/L nach 3 Stunden

und ca. 40 mg/kg nach 20 Stunden adsorbiert waren. Der pH-Wert lag nach 3 Stunden bei 3,5 und nach 20 Stunden bei 6,5.

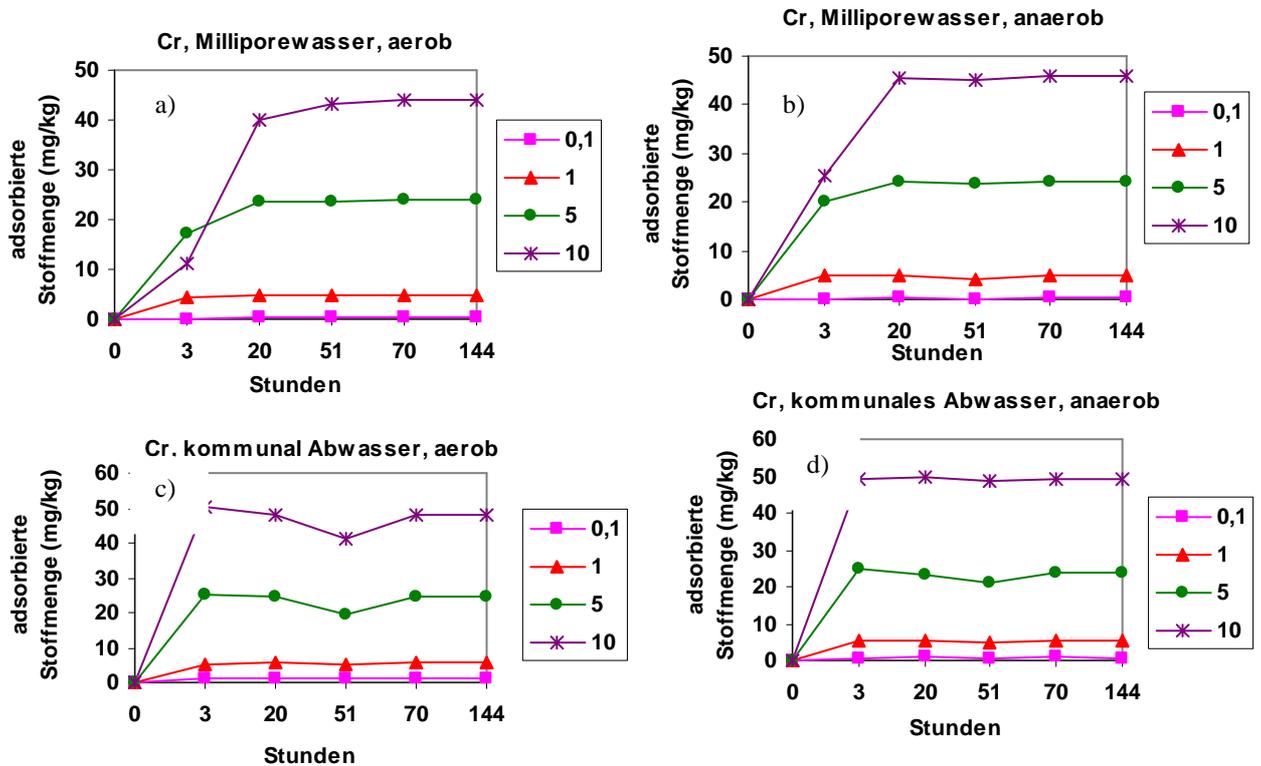


Abbildung 3.7.2: Cr-Adsorption an Sand mit Milliporewasser und dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers bei aerober und anaerober Inkubation (Zahlenwerte in der Regende: Konzentrationen in mg/l)

Vergleicht man Anlage 3.7.3 und 3.7.4, so sieht man, dass ca. 250 mg Eisen und ca. 20 mg Mangan pro kg Sand aus Lösungen im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers adsorbiert wurden. Dies rührt aus den unterschiedlichen Eigenschaften von Eisen und Mangan her. Bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg Cd/L unter aeroben Bedingungen (Anlage 3.7.7) lag die maximale Adsorptionsleistung mit Milliporewasser bei nur ca. 12 mg/kg. Aus Cadmiumlösungen im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers wurden bis ca. 50 mg/kg Sand absorbiert, da es im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers eine vermehrte Beteiligung von Huminstoffen und gelösten organischen und anorganischen Substanzen gibt.

Der pH-Wert gleicher Metallionenlösungen in Milliporewasser ist unter aeroben und anaeroben Bedingungen identisch (Abb. 3.7.2a, 3.7.2b, 3.7.3c und 3.7.2d). Nach 20 Stunden Adsorptionszeit an Sand ist der pH-Wert höher als der pH-Wert der Ausgangslösungen. Der pH-Wert des gelösten Anteils des kommunalen Abwassers unter aeroben und anaeroben Bedingungen ist nicht gleich. Der pH-Wert ist unter aeroben Bedingungen immer höher als unter anaeroben.

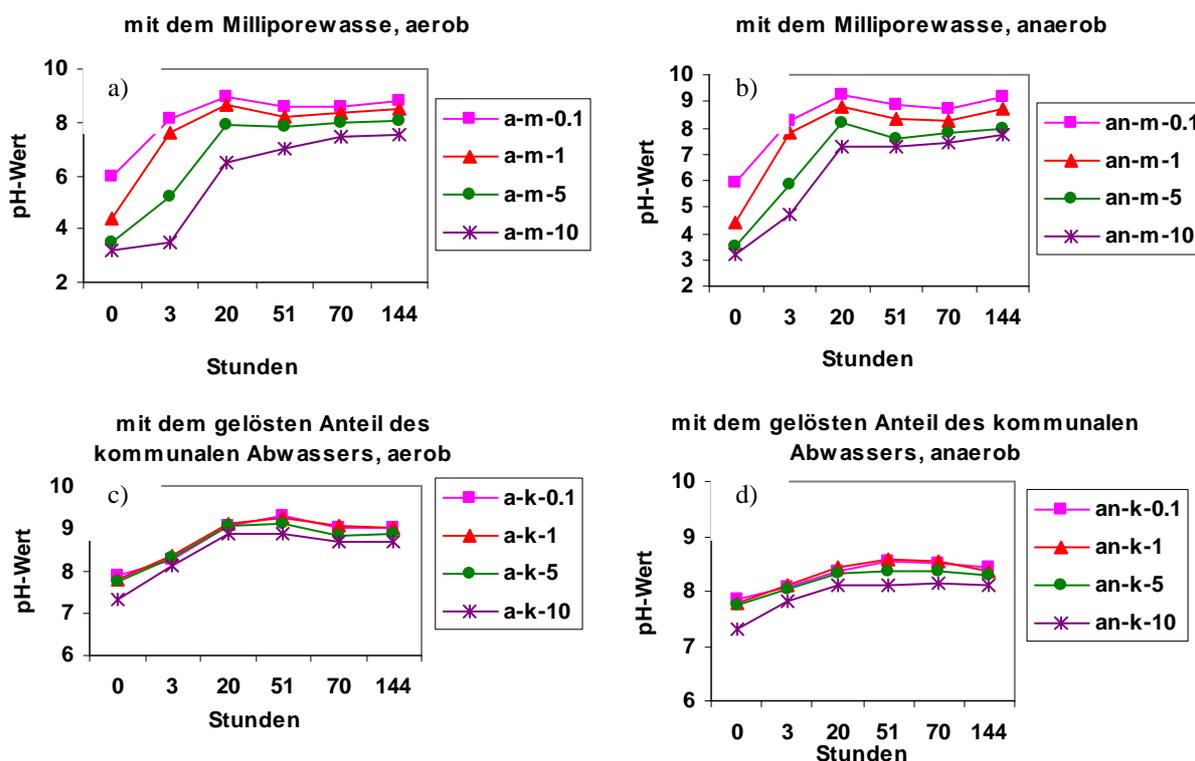


Abbildung 3.7.3: Änderung des pH-Wertes in Schwermetall- Lösungen in Milliporewasser und dem gelösten Anteil von kommunalen Abwasser während der Adsorption an Sand unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Legende: a, aerob; an, anaerob; m, Milliporewasser; k, gelöster Anteil kommunales Abwasser. Zahlenwerte sind Konzentration in mg/l.

Der pH-Wert des gelösten Anteils des kommunalen Abwassers unterscheidet sich von Beginn bis Ende der Messung nicht sehr stark. Eine allgemeine Tendenz des pH-Werts im Sandboden war eine leichte Zunahme, da der pH-Wert des Sandbodens und der gelöste Anteil des kommunalen Abwassers gepuffert waren. Die Pufferungseigenschaften eines Bodens beruhen darauf,

dass gelöste Stoffe durch Adsorption an Adsorbentien gebunden werden, nach Reaktion mit bodeneigenen Stoffen chemisch gefällt werden oder dass Säuren nach Reaktion mit bodeneigenen Stoffen neutralisiert werden. Als Puffersubstanzen wirken die Erdalkalicarbonate, die Tonminerale und Huminstoffe als Austauscher mit variabler Ladung, die Silicate sowie die Sesquioxide (Blume 1992).

Im gelösten Anteil des kommunalen Abwassers waren mehr Huminstoffe, Karbonate und Hydrokarbonate als im entionisierten Wasser enthalten. Deshalb war der pH-Wert von Beginn an viel höher als im „Millipore“-Wasser. Mit steigendem pH-Wert in der Bodenlösung nimmt gleichzeitig sowohl der Protonierungsgrad wie auch die elementspezifische unterschiedliche Neigung der einzelnen Metalle zur Bildung von Hydroxo-Komplexen zu. In der Literatur finden sich zudem entsprechende Hinweise auf eine Adsorption der Schwermetallionen, die größtenteils innerhalb weniger Minuten erfolgt (Cheng et al. 1975, Nelson et al. 1981, Lawson et al. 1984). Ergebnisse von Uhlenhut (Uhlenhut et al. 1999) zeigen, dass in der flüssigen Phase nach Zugabe von Belebschlamm (3,5 g TS/l) zu einer schwermetallhaltigen Lösung mit einer Anfangskonzentration von 50 ppm Cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) in 10 Minuten nur noch 10 ppm nachgewiesen werden können.

### **3.7.3 Schwermetalle in verschiedenen Sandsäulen**

#### **3.7.3.1 Schwermetalladsorption und -elution in geschlossenen und offenen Sandsäulen bei der Versickerung der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser**

In einer geschlossenen Sandsäule wurde die gelöste Fraktion von kommunalem Abwasser zwei Jahre lang kontinuierlich mit 800 ml/d versickert. Die Umsetzungen von CSB, DOC,  $\text{SAK}_{254}$ , Stickstoff, pH-Wert, Anionen und Kationen wurden schon im Kapitel 3.4 dargestellt. Der Sand in der geschlossenen Sandsäule war mit einem Biofilm bewachsen und es

konnte kein Sauerstoff in der Sandsäule nachgewiesen werden. Die offene Sandsäule wurde neu zusammengestellt und ein paar Tage mit Leitungswasser und der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers durchflutet. In der offenen Sandsäule ist daher noch kein gewachsener Biofilm vorhanden.

Ab 05.04.2004 wurden 2400 mL Schwermetalllösungen von jeweils 100 mg/L mit einer Pumpe (Durchflussrate 800 mL/d) auf die geschlossene (anaerob, mit Biofilm) und offene Sandsäule (aerob, ohne Biofilm) aufgetragen. Die Schwermetalllösung wurde durch Zugabe von Nitratsalzen von Kupfer, Mangan, Eisen, Kobalt, Cadmium und Zink zur gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers hergestellt. Diese Lösung wurde mittels einer Schlauchpumpe mit ca. 800 mL/d drei Tage lang auf beide Sandsäulen gepumpt.

Proben des Zulaufs und des Sickerwassers wurden entnommen und die Metallkonzentrationen und der pH-Wert bestimmt. Aus Abbildung 3.7.4 ist deutlich zu erkennen, dass die Elution des Sickerwassers von Mangan, Kobalt, Cadmium und Zink mit dem Sickerwasser in der offenen Sandsäule nach 5 Tagen maximal war. Die Konzentrationen betragen 25 mg/L bis 65 mg/L. Nach 6 Tagen erreichte die Elution von Mangan und Kobalt im Sickerwasser der geschlossenen Sandsäule ihr Maximum von 60 mg/L und 8 mg/L (Abbildung 3.7.5). Die Konzentrationen von Kupfer und Eisen im Sickerwasser der offenen Sandsäule (Abb. 3.7.4) und von Kupfer, Eisen, Cadmium und Zink in der geschlossenen Sandsäule (Abb. 3.7.5) waren sehr niedrig.

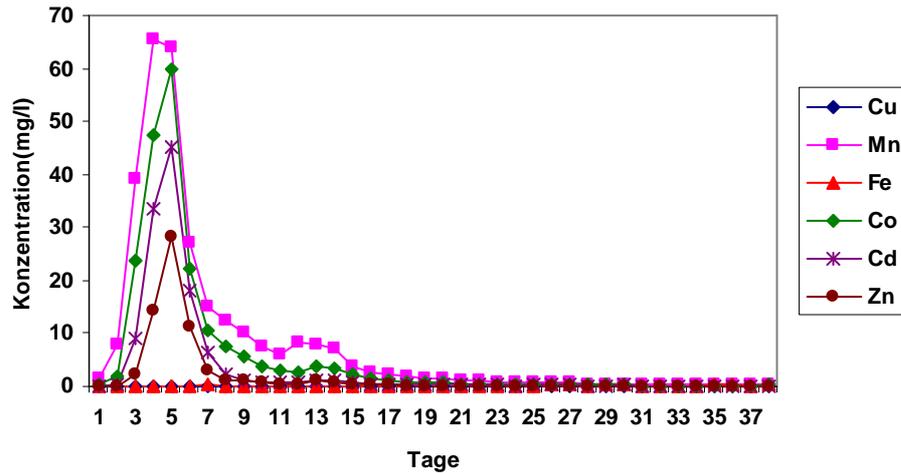


Abbildung 3.7.4: Schwermetallkonzentration des Sickerwassers in der offenen Sandsäule

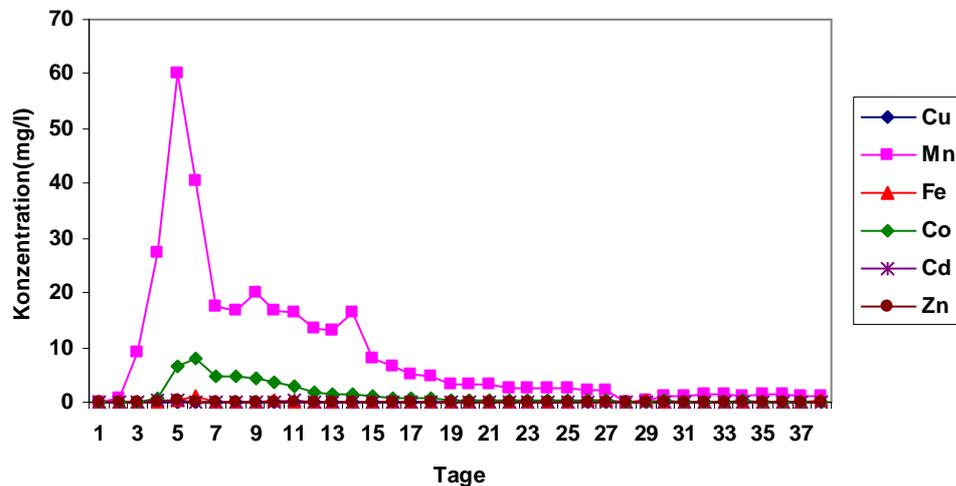


Abbildung 3.7.5: Schwermetallkonzentration des Sickerwassers in der geschlossenen Sandsäule

Der pH-Wert des Zulaufs der Schwermetalllösung und der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers lag immer bei ca. 7. Am Anfang der ersten Woche (Tag 1 bis 6) war der pH-Wert des Ablaufs von den beiden Sandsäulen ungefähr 8 und stieg nach der ersten Woche auf ca. 8,5 an (Abbildung 3.7.6). Da in der ersten Woche viele Schwermetallionen in den beiden Sandsäulen reagiert haben, werden vermutlich die Puffereigenschaften der Carbonate und Hydrogencarbonate niedriger.

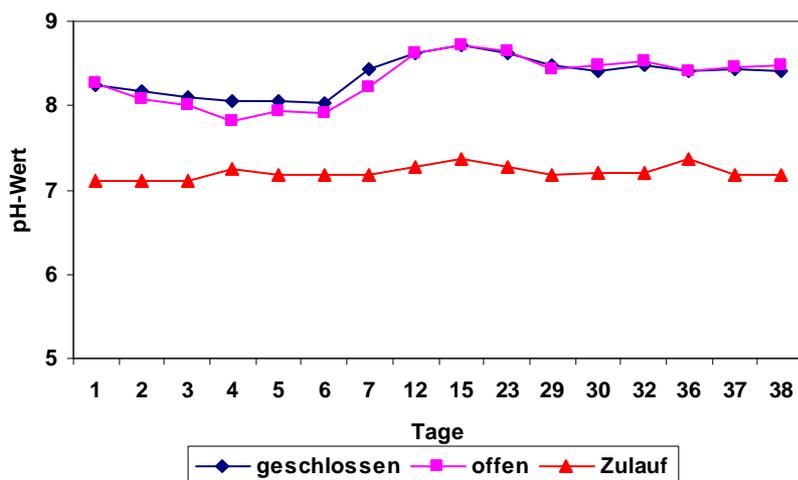


Abbildung 3.7.6: pH-Wert des Zu- und Ablaufs der offenen und geschlossenen Sandsäule

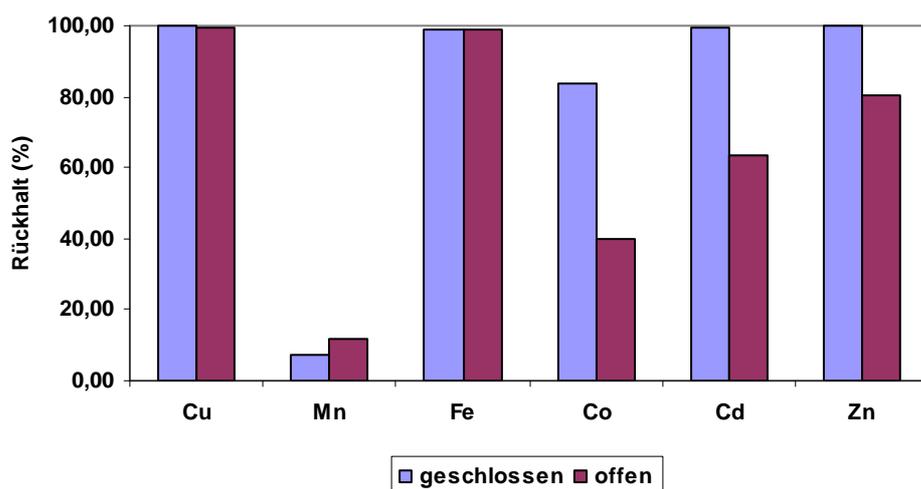


Abbildung 3.7.7: Bilanz der Schwermetalle in der geschlossenen und der offenen Sandsäule nach 38 Tagen.

Nach 38 Tagen wurde der Versuch mit der Zugabe von Schwermetallen in die gelöste Fraktion des kommunalen Abwassers für die Versickerung in Sandsäulen bilanziert. In der geschlossenen, weitgehend anaeroben Sandsäule wurde Kupfer, Eisen, Cadmium und Zink zu über 99 %, Kobalt zu 83 % und Mangan zu nur 7 % zurückgehalten (Abb. 3.7.7). Kupfer und Eisen hatten in der offenen Sandsäule ähnlich hohe Eliminationswerte wie in der geschlossenen Sandsäule (über 99 %). Mangan wurde nur zu 12 %, Kobalt

zu 40 %, Cadmium und Zink zu 63 % bzw. 80 % in den offenen Sandsäule zurückgehalten (Abb. 3.7.7).

In der geschlossenen Sandsäule gibt es Biofilmbewuchs des Sandes und keinen Sauerstoff, im Gegensatz zur offenen Sandsäule, die keinen Biofilmbewuchs hatte und mit Sauerstoff Kontakt hatte (Kap. 3.4.1). Die Ergebnisse der beiden Sandsäulen wurden verglichen. Man kann deutlich zu sehen, dass Kupfer und Eisen sowohl ohne als auch mit Sauerstoff bzw. Biofilm in beiden Sandsäulen immer gut unter leicht alkalischen Bedingungen immobilisiert wurde, im Gegensatz zu Mangan, das in beiden Sandsäulen immer mobil war. Cadmium, Zink und Kobalt wurden vermehrt in der geschlossenen Sandsäule und weniger gut in der offenen Sandsäule zurückgehalten.

### **3.7.3.2 Schwermetalladsorption und -elution in gesättigten und ungesättigten Sandsäulen**

Nach 44 Monaten Betriebszeit mit Versickerung von täglich ca. 800 ml kommunalen Abwasser (am 22.09.2004) wurde die Schwermetallsorption in gesättigten und ungesättigten Bodensäulen (Abbildung 2.9) getestet. Am 22.09.2004 wurden 1000 ml Schwermetalllösung mit jeweils 50 mg Me/L mit einer Schlauchpumpe (Durchflussrate 800 ml/d) auf die gesättigte und ungesättigte Bodensäule aufgetragen. Nachdem die 1000 mL Schwermetalllösung aufgetragen waren wurden täglich 800 ml kommunales Abwasser aufgepumpt. Die Ergebnisse der Schwermetallelution von diesen Säulen sind in Anlage 3.7.3.1 bis 3.7.3.4 dargestellt. Die Konzentration der Schwermetalle bei der Elution in der ungesättigten Bodensäule lag für Eisen und Mangan bei maximal ca. 0,2 mg/L. Die Konzentration der Schwermetalle bei der Elution in der gesättigten Bodensäule betrug maximal ca. 0,1 mg/L. Nach 6 Tagen war die Elution von Eisen, Nickel und Kobalt maximal, nach 9 Tagen die Elution von Mangan in der ungesättigten

Bodensäule. Nach 6 Tagen erreichte die Elution von Nickel und Eisen ihr Maximum in der gesättigten Bodensäule. Der pH-Wert des Zulaufs der Schwermetalllösungen lag im sauren Bereich bei ca. 3 und der entsprechende pH-Wert des Ablaufs im alkalischen Bereich bei 8 - 9. Anhand der Ergebnisse der beiden Sandsäulen kann man ersehen, dass die Kapazität des Rückhaltes von Schwermetalllösungen in beiden Sandsäulen groß war, da die beiden Sandsäulen vor dem Adsorptionsversuch lange mit kommunalem Abwasser betrieben wurden und sich eine mächtige Kolmationsschicht und ein dicker Biofilm auf dem Sand in der Sandsäule bildete.

Um die Kapazität des Rückhaltes von Schwermetallen in beiden Sandsäulen deutlich zu machen, wurden nach 43 Tagen am 05.11.2004 erneut 1000 mL mit jeweils 100 mg/L einer jeden Schwermetalllösung mit einer Schlauchpumpe (Durchflussrate 800 ml/d) auf die gesättigte und ungesättigte Sandsäule gepumpt. Nachdem die 2. Charge von 1000 mL Schwermetalllösung aufgepumpt war, wurde in den Sandsäulen wieder kommunales Abwasser versickert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7.8 und 3.7.9 wiedergegeben. Nach 7 Tagen war die Elution von Eisen, Chrom, Nickel und Kobalt maximal und erreichte bis zu 0,8 mg/L in den gesättigten Bodensäulen. Die maximale Elution trat bei den Schwermetalllösungen von 100 mg/L 2 Tage früher als bei den Lösungen mit 50 mg/L auf. Wenn die Konzentration des Zulaufs höher war, wurde die Ionen schneller von der Säule eluiert, eventuell wegen Überschreitung der Adsorptionskapazität. Nach 6 Tagen erreichte die Eisen-, Cobalt- und Chromelution ihr Maximum von bis zu ca. 0,8 mg/L in der ungesättigten Bodensäule. Nach 5 Tagen trat Nickel mit maximal bis zu 1 mg/L im Auslauf der ungesättigten Bodensäule auf. In der ungesättigten Sandsäule war die Elution von Mangan viel höher als die der anderen Metalle. Nach 43 Tagen Elutionszeit befanden sich immer noch 1,5 mg/L im Eluat.

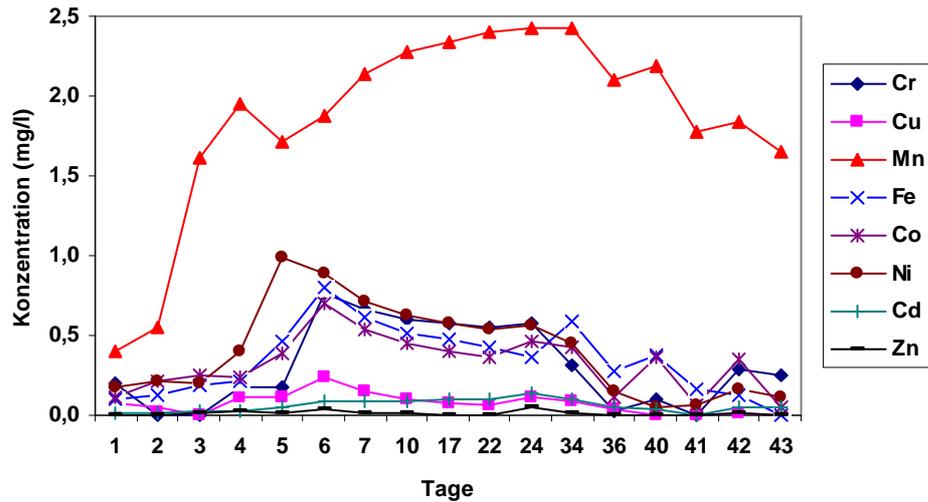


Abbildung 3.7.8: Schwermetall-Ablaufkonzentrationen in der ungesättigten Säule (Aufgabe von je 100 mg pro Schwermetallspecies)

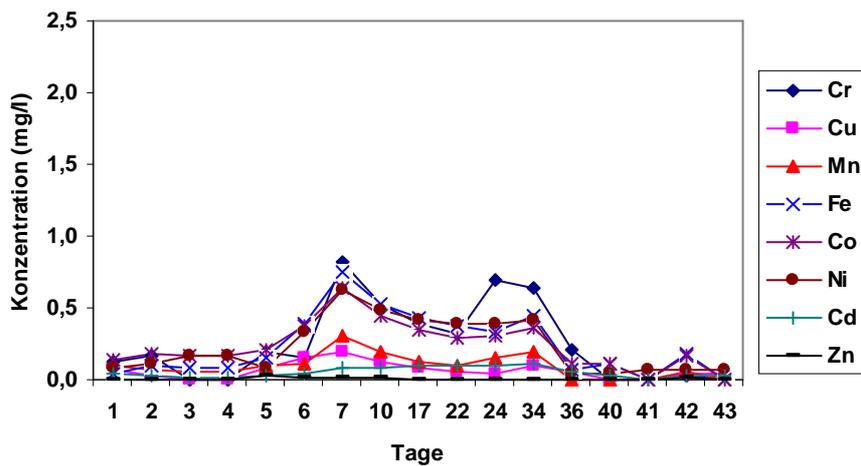


Abbildung 3.7.9: Schwermetall-Ablaufkonzentration in der gesättigten Säule (Aufgabe von je 100 mg/L pro Schwermetallspecies)

In Abbildung 3.7.10 ist zu erkennen, dass, mit Ausnahme von Mangan in der ungesättigten Bodensäule alle Metalle in der gesättigten und ungesättigten Bodensäule zu über 80 % zurückgehalten wurden. Das Mangan in der ungesättigten Bodensäule wurde nur zu 46 % zurückgehalten. Die Änderung des pH-Werts ist in Abbildung 3.7.11 für 100 mg/l und in Anlage 3.7.3.4 für 50 mg/L Schwermetallionenkonzentration dargestellt, wobei der pH-Wert des Zulaufs der Schwermetalllösungen im sauren Bereich von ca. 3 und der entsprechende pH-Wert des Ablaufs im alkalischen Bereich von ca. 8 - 9 lag.

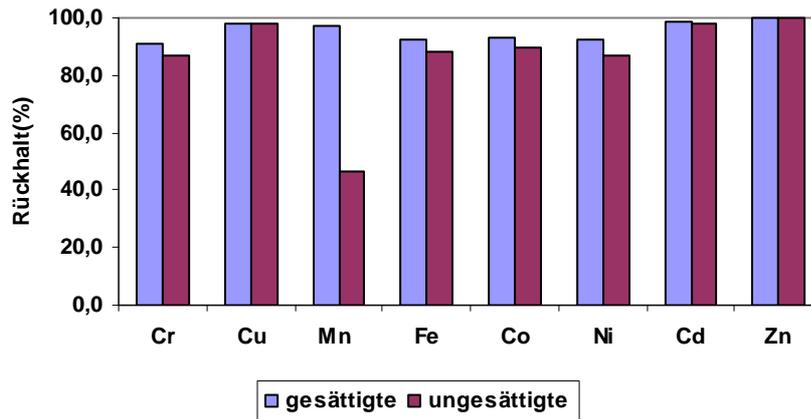


Abbildung 3.7.10: Bilanz des Schwermetallrückhaltes in der gesättigten und ungesättigten Bodensäule nach Auftrag von je 100 mg/L Schwermetallionen (6 unterschiedliche Schwermetalle) nach 43 Tagen Elution.

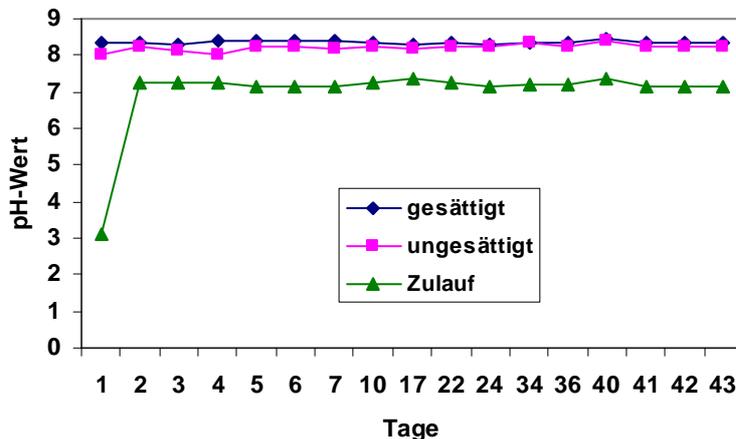


Abbildung 3.7.11: pH-Wert -Änderung in der gesättigten und ungesättigten Sandsäule nach Auftrag von je 100 mg/L Schwermetallionen (6 unterschiedliche Schwermetalle)

Nachdem 1000 ml eines Gemisches von unterschiedlichen Schwermetalllösungen auf die Sandsäule aufgetragen wurden, wurde in der Sandsäule wieder kommunales Abwasser versickert. Der pH-Wert des Zulaufs lag im neutralen Bereich bei ca. 7 (Abb. 3.7.11). Im Zulauf des kommunalen Abwassers sind vermehrt organische und anorganische Substanzen bzw. Mikroorganismen enthalten. Deshalb gibt es eine Mitfällung der Schwermetalle durch Eisen- und Manganoxide sowie die aktive Aufnahme durch Mikroorganismen. In Konkurrenz zur Bindung von Metallionen an Oberflächen steht deren Komplexbildung durch lösliche

organische und anorganische Liganden (Sigg et al. 1989). Diese Komplexierung in Lösungen verändert aber nicht nur das Adsorptions- und Desorptionsverhalten, sondern auch die Löslichkeit und trägt damit zur Verlagerung von Spurenmetallen bei (Rettinger 1991).

Bei neutralem bis zu alkalischem pH-Wert können Metallkationen Protonen an den Oberflächen ersetzen. Die Verteilung der Spurenelemente zwischen gelöster und fester Phase beruht auf Koordinationsreaktionen der gelösten Stoffe mit funktionellen Gruppen an Oberflächen. Organische Oberflächen können Metalle an funktionellen Gruppen (z. B. Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen), die bei neutralem pH-Wert negativ geladen sind, adsorbieren (Morel 1983).

### **3.7.3.3 Schwermetalladsorption in einer neuen Sandsäule, einer alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule und in der Schlammschicht (Schmutzdecke)**

Wie in Kap.2.2.5.3.2 beschrieben, ist das Ziel der Untersuchungen die Analyse der Rückhalte-mechanismen für Schwermetalle (Adsorption, Fällung, Komplexierung) und die Überprüfung welchen Anteil die Filtermaterialien wie frischer Sand, bewachsener Sand/Schlammschicht und Schlammschicht an der Adsorption haben.

In den Sandsäulen mit frischem Sand war die Elution von Mangan, Kobalt, Nickel, Cadmium und Zink nach 2 Tagen maximal (Abbildung 3.7.12). Chrom, Kupfer, Eisen und Blei wurden in der Säule zurückgehalten.

Wie in Abbildung 3.7.13 zu sehen ist, ist die Eisen-, Mangan-, Kobalt- und Nickelelution in der alten Sandsäule mit Biofilmbewuchs auf den Sandkörnern nach 2 Tagen maximal. Die maximal eluierten Konzentrationen lagen um den Faktor 2 niedriger als in S12 (neue Sandsäule). Chrom, Kupfer, Eisen, Kadmium und Blei wurden in der alten Sandsäule zurückgehalten.

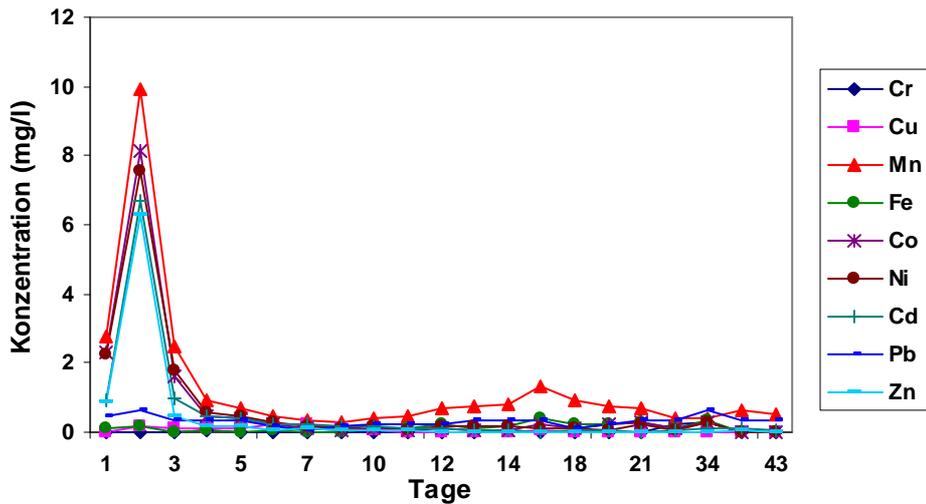


Abbildung 3.7.12: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S12 (neue Sandsäule) nach einmaliger Dotierung

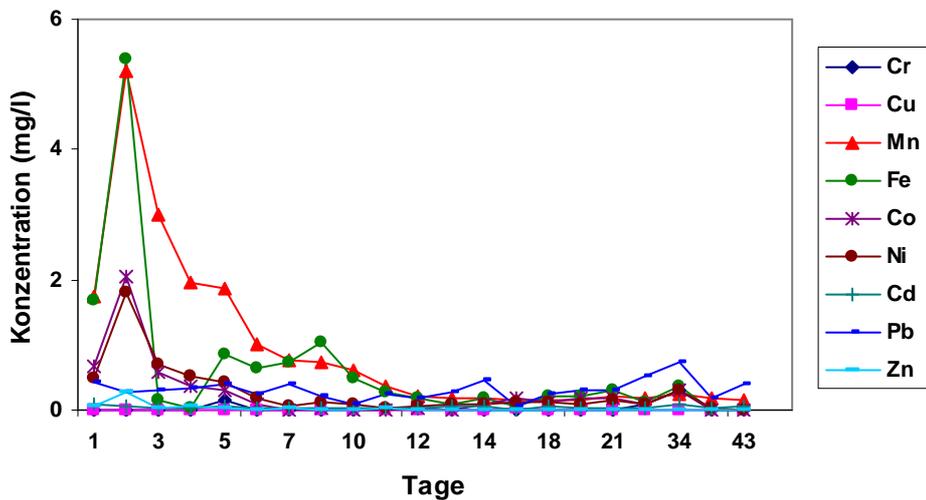


Abbildung 3.7.13: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S13 (alte Sandsäule, mit Biofilm bewachsen) nach einmaliger Dotierung

In der Schlammschicht war die Elution von Mangan, Kobalt und Nickel nach 2 Tagen maximal (Abbildung 3.7.14). Die maximal eluierten Konzentrationen lagen deutlich unter denen der Säulen S12 (neue Sandsäule) und S13 (alte Sandsäule). Eisen, Chrom, Kupfer, Kadmium und Blei wurden in der Schlammschicht zurückgehalten.

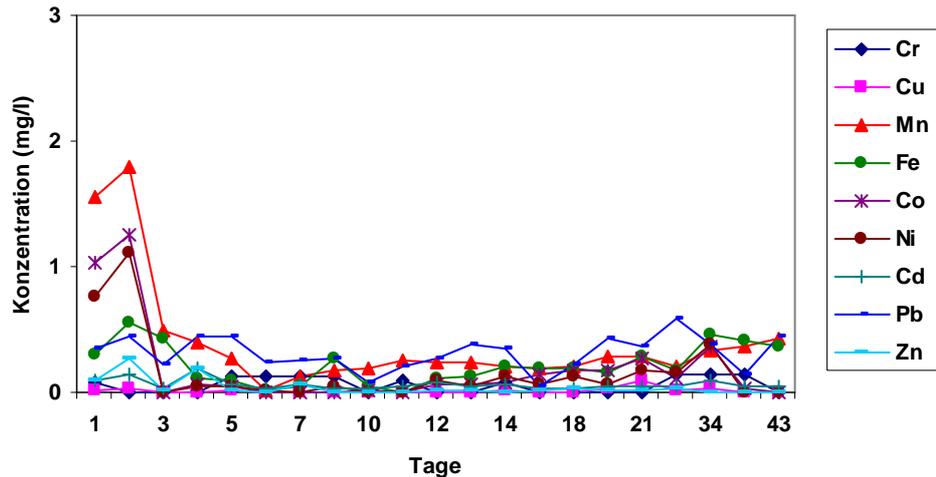


Abbildung 3.7.14: Konzentration der Schwermetalle im Ablauf von S14 (Schlammschicht) nach einmaliger Dotierung

Eine Bilanzierung der Schwermetalle ist in Abbildung 3.7.15 dargestellt. Chrom, Kupfer und Blei wurden unabhängig vom Filtermaterial (Schlammschicht, Sand mit Biofilm und neuer Sand ohne Biofilm) in den Säulen zurückgehalten. Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink wurden vom neuen Sand weniger gut zurückgehalten als von der Schlammschicht und dem Sand mit Biofilm. Mangan wurde nicht in S12 mit neuem Sand zurückgehalten. Eisen wurde zu ~ 90% in der Schlammschicht und in der Säule mit neuem Sand zurückgehalten, in der Säule mit bewachsenem Sand nur zu 50 %.

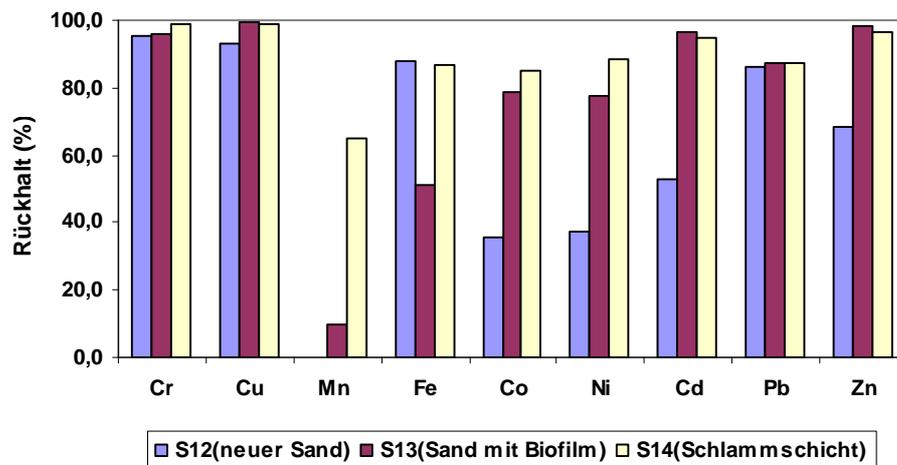


Abbildung 3.7.15: Bilanzierung der Schwermetalle in der neuen Sandsäule, der alten Sandsäule und der Schlammschicht.

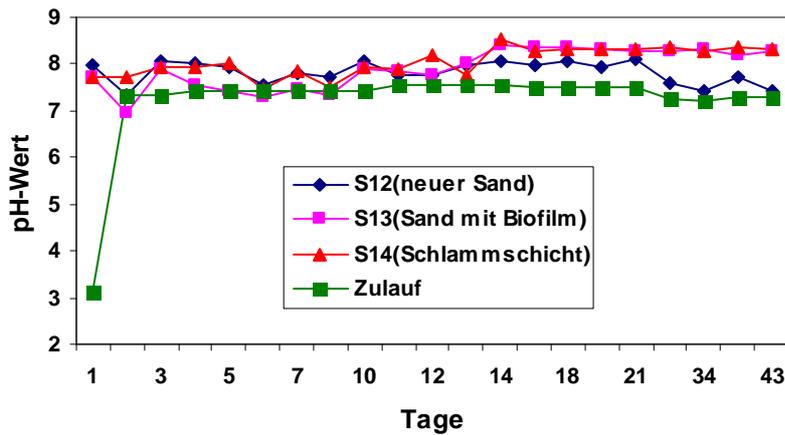


Abbildung 3.7.16: pH-Wert Änderung im Ablauf der neuen Sandsäule, der alten Sandsäule und der Säule mit der Schlammschicht nach Zugabe der Schwermetalllösungen.

Wie in Abbildung 3.7.16 zu sehen ist, beträgt der pH-Wert des Zulaufs der Schwermetalllösungen ca. 3 und der entsprechende pH-Wert des Ablaufs liegt im alkalischen Bereich bei ca. 7-8. Der pH-Wert des Ablaufes der Säulen mit den Filtermaterialien frischer Sand, bewachsener Sand und Schmutzdecke alleine (= Schlammschicht auf dem Sand) war in einem ähnlich hohen Bereich, trotzdem wurden die Schwermetalle unterschiedlich stark zurückgehalten. Das unterschiedliche Zurückhalten der Schwermetalle ist abhängig vom Filtermaterial. Die Schwermetalle werden besser in der Schlammschicht als in der frischen Sandsäule und in der alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule zurückgehalten (Abbildung 3.7.15), obwohl die „Schlammschichtsäule“ nur aus 1,5 cm Feinsand und dann 1,5 cm Schlamm bestand. Vergleicht man die frische Sandsäule und die alte Sandsäule, so war das Rückhaltevermögen in der alten Sandsäule größer als das in der frischen Sandsäule.

Es gibt anorganische und organische Substanzen sowie Mikroorganismen im Schlamm. Der anorganische Kern von Schlammflocken besteht überwiegend aus Hydroxiden des Siliciums, Aluminiums, Eisens und deren Einbindung in z.B. Tone, sowie aus schwerlöslichem Calciumcarbonat und

Calciumphosphat (Koppe et al. 1986). Die organische Fraktion enthält hauptsächlich lebende und abgestorbene Bakterienmasse bzw. Protein, Fette, Desoxyribonucleinsäure (DNS) und Ribonucleinsäure (RNS) sowie andere Oligo- und Makromoleküle.

Anorganische Anionen (z. B. Hydroxid, Carbonat und Phosphat) führen zur Hydroxid-, Carbonat- und Phosphatfällung der Metallionen. Bei der Metallionen-Fällung hängen die Restgehalte an Metallionen vom Löslichkeitsprodukt ab. Für zweiwertige Metalle ergeben sich theoretisch für die Carbonatfällung fast durchweg niedrigere Restlöslichkeiten als bei der Hydroxid-Fällung. Bei der Carbonat-Fällung kann der gleiche Eliminationsgrad schon bei niedrigeren pH-Werten erreicht werden (Poon 1984).

Unter anaeroben Bedingungen wird Sulfat durch mikrobielle Prozesse zu Sulfid umgewandelt. Die Löslichkeitsprodukte der Sulfide sind so klein, dass sich ein Fremdsalzeinfluß kaum noch auswirkt und die Fällung auch in Gegenwart von Komplexbildnern möglich ist (Röhrich 1993).

### **3.7.4 Die Immobilisierung der Schwermetalle in der Sandsäule mit verschiedenen Zuläufen des kommunalen Abwassers**

Häusliches bzw. kommunales Schmutzwasser stellt ein Vielstoffgemisch dar. Neben dem Hauptbestandteil Wasser ( $> 99\% \text{ H}_2\text{O}$ ) enthält es eine große Zahl anorganischer und organischer Verbindungen in gelöster und ungelöster Form. Die anorganischen Verbindungen wie z. B. Schwermetalle im kommunalen Abwasser können nicht abgebaut sondern nur umgewandelt werden.

Das Verhalten von Schwermetallen im kommunalen Abwasser wurden in verschiedenen Sandsäulen untersucht. Die organischen Verbindungen (z.B. CSB, DOC, Stickstoff) in gesättigten und ungesättigten Sandsäulen und in den Sandsäulen für die Versickerung von verschiedenen Fraktionen des kommunalen Abwassers wurden in Kapitel 3.2 und 3.3 vorgestellt. Vom

25.04.2003 bis zum 10.11.2003 wurden die Konzentrationen der Schwermetalle im Zulauf des kommunalen Abwassers und im Ablauf des Versickerungswassers der Sandsäulen einmal in der Woche gemessen. Die Daten wurden gemittelt, um das Rückhaltevermögen von Schwermetallen zu ermitteln.

Die Schwermetallanreicherungen in den gesättigten Sandsäulen liegen bei Chrom, Kupfer, Eisen, Kobalt und Blei um 2 bis 10 % und bei Mangan um über 30 % höher als in den ungesättigten Sandsäulen (Abbildung 3.7.17). Die Schwermetallanreicherung von Nickel, Cadmium und Zink ist identisch in beiden Säulentypen. Chrom, Kupfer, Eisen und Zink wurden zu über 80 %, Kobalt, Nickel, Blei und Cadmium zwischen etwa 50 und 70 % in beiden Sandsäulen zurückgehalten. Mangan wurde zu 75 % in der ungesättigten Sandsäule und zu 47 % in der gesättigten Sandsäule mit dem Versickerungswasser eluiert.

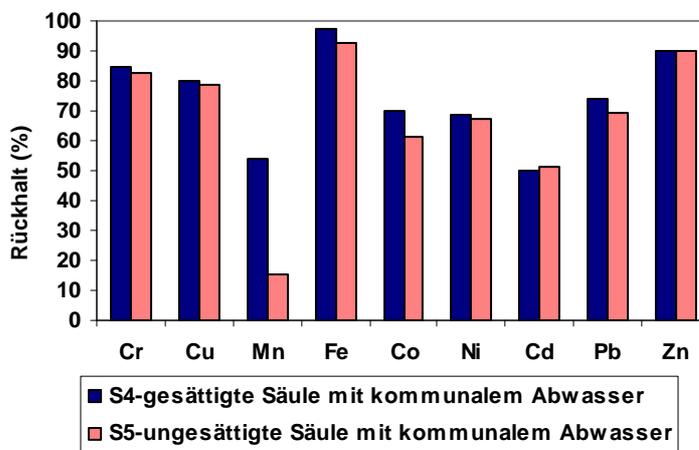


Abbildung 3.7.17: Rückhalt von Schwermetallen in einer gesättigten und einer ungesättigten Sandsäule bei Versickerung von kommunalem Abwasser

Die Konzentrationen der Schwermetalle in der Partikelfraktion, in der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers und im kommunalen Abwasser waren unterschiedlich (Tabelle 3.7.1). Die Schwermetalle wurden zu etwa 60 bis 70 % in der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers adsorbiert. Alle Schwermetalle reicherten sich in der Sandsäule mit

## Ergebnisse und Diskussion

Partikelfraktion bzw. dem kommunalen Abwasser stärker an als in der Säule mit der gelösten Fraktion. Chrom, Kupfer, Eisen und Zink wurde in der Sandsäule mit der Partikelfraktion und mit kommunalem Abwasser zu etwa 70 bis 90 % zurückgehalten (Abbildung 3.7.18).

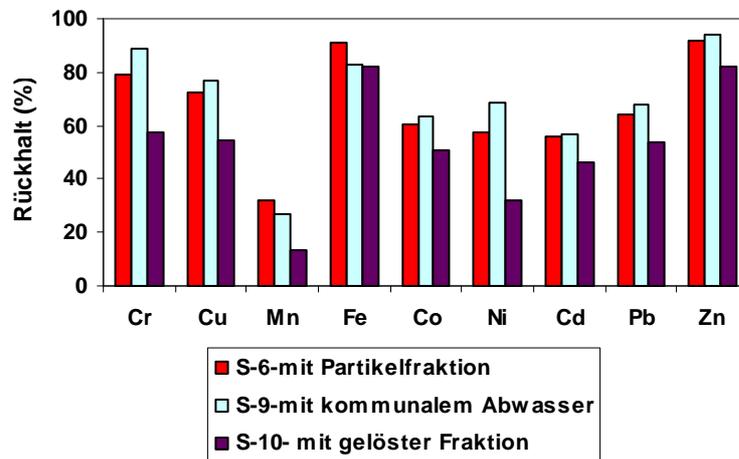


Abbildung 3.7.18: Adsorption von Schwermetallen in den Sandsäulen, in denen die Partikelfraktion, die gelöste Fraktion von kommunalem Abwasser und mechanisch gereinigtes kommunales Abwasser versickert wurden.

Tabelle 3.7.1: Schwermetallkonzentration des Zulaufs und Ablaufs und % Rückhalt in der Sandsäule mit der Partikelfraktion, der gelösten Fraktion von kommunalem Abwasser und mit mechanisch vorgereinigtem kommunalen Abwasser.

Sandsäule mit gelöster Fraktion		Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
Zulauf (µg/l)	Mittelwerte	20	25	134	268	47	32	18	135	95
Ablauf (µg/l)	Mittelwerte	9	11	116	47	23	22	10	62	17
Rückhalten	%	57,1	54,7	13,6	82,4	51,0	32,0	38,0	54,0	82,4
Sandsäule mit Partikelfraktion		Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
Zulauf (µg/l)	Mittelwerte	46	35	147	746	75	44	27	184	222
Ablauf (µg/l)	Mittelwerte	10	10	101	67	30	19	12	66	19
Rückhalten	%	79,0	72,5	31,9	91,0	60,7	57,5	55,5	64,0	91,6
Sandsäule mit komunalen Abwasser		Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
Zulauf (µg/l)	Mittelwerte	71	45	200	976	105	72	33	304	309
Ablauf (µg/l)	Mittelwerte	8	11	146	165	39	22	15	97	19
Rückhalten	%	88,9	76,7	26,8	83,1	63,4	68,8	56,4	68,1	94,0

Kobalt, Nickel, Blei und Cadmium wurden in der Sandsäule mit der Partikelfraktion und dem kommunalen Abwasser zu 50 % bis 70 % zurückgehalten. Die Ergebnisse der gesättigten und ungesättigten Sandsäule waren ähnlich. In der Sandsäule mit der gelösten Fraktion des Abwassers

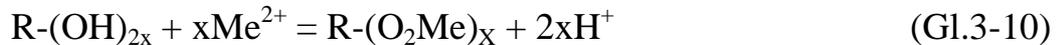
wurden Eisen und Zink zu über 80 % zurückgehalten, der Rückhalt aller anderen Schwermetalle lag unter 50 %. Mangan wurde nur zu 13,6 % zurückgehalten (Abbildung 3.7.18).

### **3.7.5 Diskussion der Immobilisierung der Schwermetalle im Sand der Sandsäulen**

Schwermetalle treten im Abwasser in verschiedenen Erscheinungsformen auf. In gelöstem Zustand stellen sie ionische oder neutrale Komplexe dar, in ungelöster Form sind sie an organischen oder anorganischen Substanzen adsorbiert, als Salze gefällt oder in andere Fällungsprodukte eingeschlossen (Gutekunst,1989). Die Immobilisierung der Schwermetalle in den Sandsäulen unterliegt verschiedenen Einflussfaktoren. Der wichtigsten Parameter sind pH-Wert, Redoxpotential, Schwermetallkonzentration, organische Bodensubstanz, Schwermetalleigenschaften und Mikroorganismen des Bodens und Grundwassers / Sickerwassers.

Die Metalladsorption ist hauptsächlich abhängig von der Ausgangskonzentration, wenn diese zugleich den pH-Wert bestimmt und Lösungssubstanz ist (Abbildung 3.7.2 und Anlage 3.7.2 bis 3.7.9). Wenn gleiche Ausgangskonzentrationen vorliegen, ist die Metall-Adsorptionsleistung in der Hauptsache abhängig vom pH-Wert und den Metalleigenschaften. Wie in Abbildung 3.7.3a und 3.7.3b zu sehen ist, ist der pH-Wert der Ausgangslösungen von 5 mg/l und 10 mgMe/l innerhalb von 3 Stunden mit Milliporewasser im anaeroben Milieu höher als im aeroben Milieu. Die Cr-Adsorption an aeroben Sand aus Lösungen von 5 mg/L und 10 mg/L innerhalb von 3 Stunden war geringer als unter anaeroben Bedingungen (Abbildung 3.7.3a und 3.7.2b). Der Einfluss des pH-Wertes auf die Schwermetallsorption, -desorption ist in einer Vielzahl von Arbeiten beschrieben worden ( Cottenie und Kiekens 1981, Brümmer et al. 1986, Delschen und Werner 1989, Herms 1989, Sauerbeck 1989, Hoffmann 2002).

Die Schwermetallbindung erfolgt bis in hohe Konzentrationsbereiche über Adsorption (Herms und Brümmer 1984) und kann nach Gerth (1985) als Eintausch gegen Protonen nach der Gleichung:



verstanden werden. R-OH stellt hydroxylierte Bindungspositionen an einer Oberfläche und (R) einen Molekülrest an der Oberfläche dar. Es kann aber auch zur Bildung von Komplexen nach der folgenden Gleichung kommen:



Die Beziehungen von pH-Wert und Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung sind nicht linear sowie elementspezifisch unterschiedlich (Hoffmann 2002). Der Einfluss einer pH-Wert-Absenkung ist im Hinblick auf eine Freisetzung von Schwermetallen wirkungsvoller als die Veränderung des Redox-Potentials. Das Absinken des pH-Werts wird in allen diesbezüglichen Untersuchungen als bedeutendste Einflussgröße auf das Remobilisierungsvermögen von Schwermetallen genannt (Förstner 1982, Eckhardt und Haberer 1986). Die spezifische Adsorption hängt stark von pH-Wert ab und verläuft analog zur Hydrolyse von Schwermetallionen (Brümmer 1986). Mit sinkendem pH-Wert und steigendem Redoxpotential nimmt der eluierbare Schwermetallanteil zu (Gutekunst 1989).

Der pH-Wert des gelösten Anteils des kommunalen Abwassers mit Schwermetalllösungen von 5 mg/l bzw. 10 mg/l unter aeroben Bedingungen ist gleich (Abbildung 3.7.3c). Die Adsorptionsleistung für Chrom waren ca. 20 mgMe/kg Sand bei einer Ausgangskonzentration von 5 mgMe/l und ca. 50 mgMe/kg Sand bei einer Ausgangskonzentration von 10 mgMe/l (Abbildung 3.7.2c).

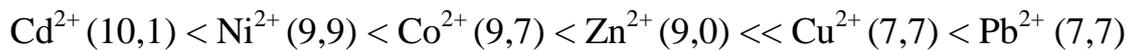
Die Ergebnisse in Kap. 3.7.3.3 zeigen, dass die Metalladsorption (Rückhalt) in der Schlammschicht von kommunalem Abwasser besser ist als in der frischen Sandsäule und als in der alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule und das Rückhaltevermögen in der alten Sandsäule größer als das in der

frischen Sandsäule war. In der Schlammschicht und der alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule waren mehr organische Substanzen und Mikroorganismen vorhanden. Die organische Substanzen und die Mikroorganismen spielen eine wichtige Rolle für die Metallsorption. Das Kationenaustauschervermögen mineralischer Böden beträgt bis  $60 \text{ cmol}_c / \text{kg}$ , während es in organischen Böden  $200 \text{ cmol}_c / \text{kg}$  überschreiten kann (Wiklander 1964). Die toten organischen Substanzen sind Polymere, wie z.B. Huminstoffe Polysaccharide und Proteine (Flemming 1991), die zum Teil aus kleineren Bruchstücken de novo synthetisiert werden (Morel 1983). Mehrere organische Substanzen in der Schlammschicht sind bei neutralem pH-Wert negativ geladen. Organische Oberflächen können Metalle an funktionellen Gruppen, z.B. Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen adsorbieren. Huminstoffe und gelöste organische Komplexbildner können ebenfalls Metalle komplexieren.

Beispiele solcher Anreicherungen sind erhöhte Schwermetallfrachten im Klärschlamm, die dazu führen, dass dieser immer seltener landwirtschaftlich genutzt werden kann. Bei der sogenannten Biosorption oder Bioakkumulation wird zwischen passiver und aktiver Biosorption unterschieden. Das Anreicherungsvermögen von ruhenden (inaktiven) oder toten Mikroorganismen für Metallionen beruht auf der Wechselwirkung der Schwermetalle mit reaktiven Gruppen auf der Zelloberfläche (passive Biosorption; Röhrich 1993). Für die passive Biosorption, die auch bei lebenden Mikroorganismen stattfindet, sind in erster Linie Bindungsstellen an der Zelloberfläche wie Carboxylreste, Phosphatreste, SH-Gruppen und Hydroxyl-Gruppen u. a. verantwortlich (Volesky 1987, Beveridge et al. 1980). Bei der Bindung durch aktive Prozesse können biochemische Transformationen durchgeführt werden, wodurch sich neue Möglichkeiten für die Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen ergeben. Da einige Schwermetalle schon in niedrigen Konzentrationen toxisch wirken

können, haben bestimmte Mikroorganismen Mechanismen entwickelt, um auch bei erhöhten Schwermetallkonzentrationen überleben zu können (Röhrich 1993).

Die Adsorption in den Batch-Versuchen und der Rückhalt von Schwermetallen in den Sandsäulen war unterschiedendlich (Kap. 3.7.2-3.7.4). Die Leistung der Adsorption und des Rückhaltes ist abhängig von den Schwermetalleigenschaften. Wenn es negativ geladene Oberflächen, z.B. mit Biofilm bewachsenen Sand gibt wurden Kupfer, Chrom, Cadmium, Zink über 90 % und Nickel, Kobalt, Blei zu ca. 80 % und Eisen zu ca. 50 % und Mangan nur zu ca. 15 % zurückgehalten. Die spezifische Adsorption nimmt mit abnehmendem pK-Wert zu. Für die Neigung zu spezifischer Adsorption gibt Brümmer (Brümmer 1986) die folgende Reihenfolge an (pK-Wert in Klammern):



Die pH-abhängige Adsorption durch organische Substanzen erfolgt vor allem durch Bildung organischkomplexer Bindungsformen mit Carboxylgruppen und phenolischen OH-Gruppen. Dabei nimmt die Stabilität der metallorganischen Bindung in der Reihenfolge  $\text{Cu} \gg \text{Pb} \gg \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn}$  zu (Kerndorff und Schnitzer 1980).

Die Immobilisierung der Schwermetalle in der Sandsäule mit verschiedenen Zuläufen des kommunalen Abwassers war unterschiedendlich. Die Schwermetallanreicherungen in den gesättigten Sandsäulen liegen bei Chrom, Kupfer, Eisen, Kobalt und Blei um 2 bis 10 % und bei Mangan um über 30 % höher als in den ungesättigten Sandsäulen (Abbildung 3.7.17). Alle Schwermetalle reicherten sich in der Säule mit der Partikelfraktion bzw. der Sandsäule mit dem kommunalen Abwasser stärker an als in der Sandsäule mit der gelösten Fraktion des kommunalen Abwassers. Chrom, Kupfer, Eisen und Zink wurde in der Säule mit der Partikelfraktion und der Sandsäule mit kommunalem Abwasser zu etwa 70 bis 90 % zurückgehalten (Abbildung

3.7.18). Alle Schwermetalle konnten sich in den Sandsäulen mit anorganischen Oberflächen, organischen Oberflächen oder Biofilmen (Mikroorganismen) anreichern. Die Schwermetalle wurden teilweise in den Sandsäulen mit dem Versickerungswasser wieder eluiert (Abbildung 3.7.17, 3.7.18 und Tabelle 3.7.1). Wenn eine starke Versäuerung durch anaerobe Umsetzungen von organischer Substanz im Oberboden und Reoxidation von Metallsulfiden im Unterboden vorlag, wurde eine starke Mobilisierung beobachtet (Hoffmann 2002). Eine besonders starke Mobilisierung von Schwermetallen erfolgt nach Herms und Brümmer (1984) im Verlauf von intensiven Mineralisationsprozessen. Dabei wird auch die Bildung von organischen Schwermetallkomplexen gefördert.

### **4 Zusammenfassung**

Um das Gefährdungspotential von Abwasser aus undichten Kanälen beurteilen zu können, müssen Untersuchungen von verschiedenen Disziplinen bezüglich Mengen, Konzentration, Kolmation, aeroben und anaeroben Bedingungen, gesättigten und ungesättigten Böden, Partikelfraktion und gelöster Fraktion des kommunalen Abwassers, Abbaubarkeit von CSB bzw. Stickstoff und Ausfällungen und Remobilisierung von Schwermetallen durchgeführt werden. Diese Arbeit sollte einen Beitrag zur Klärung der Elimination und von Abbauvorgängen im ungesättigten und gesättigten Untergrund, sowie die Bilanzierung der Stoffumsetzungen und Kontamination von Sandböden und Grundwasser während der Abwasserversickerung aus undichten Kanälen leisten.

Die Sickerrate in einer mit 800 ml/d beschickten Sandsäule blieb in den ersten 3 Monaten konstant, in einer mit 1600 ml/d beschickten Sandsäule nahm sie leicht ab. Offensichtlich wurde nach 3 Monaten die starke Abnahme der Durchflussrate durch das Verstopfen der Freiräume im Sand in den ersten Zentimetern der Sandsäule hervorgerufen. Auf beiden Säulen bildete sich außerdem eine Schlammdecke, die nach 3-4 monatiger Betriebszeit durch Gasbildung immer wieder aufriss und zu kurzfristig stark erhöhten Durchflussraten führte. Die CSB-Abbauleistungen der beiden Sandsäulen lagen für konzentrierteres Abwasser aus Trockenwetterperioden bei 75 % - 85 % und für weniger konzentrierteres Abwasser aus Regenwetterperioden bei 50 % - 60 %.

Da Abwasserkanäle häufig im Grundwasserwechselbereich verlegt werden gelangt Abwasser aus undichten Stellen in den gesättigten oder ungesättigten Untergrund. Abwasseraustritt in den gesättigten und ungesättigten Untergrund wurde durch den Vergleich der Abwasserversickerung durch eine gesättigte und eine ungesättigte Bodensäule simuliert und Abbauvorgänge wurden untersucht. Für eine fest eingestellte Durchflussrate

von 800 ml/d betrug die hydraulische Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule 76 Stunden, wohingegen es nur 33 Stunden in der ungesättigten Sandsäule waren. Wenn Durchflussraten von 1600 mL/d und 3200 mL/d eingestellt wurden, ergab sich jeweils eine doppelt so lange hydraulische Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule verglichen mit der ungesättigten Sandsäule. Bei einer Durchflussrate von 6400 ml/d beträgt die hydraulische Aufenthaltszeit in der ungesättigten Sandsäule nur 5 Stunden, in der gesättigten Sandsäule nur 10 Stunden. Die Elimination von CSB, DOC, SAK<sub>254</sub>, Ammonium und Gesamt-Stickstoff in der gesättigten Sandsäule war nach ca. 3 Wochen Betriebszeit etwas höher als in der ungesättigten Sandsäule. Die Elimination war in beiden Sandsäulen in den ersten drei Wochen fast gleich und erst dann war die Elimination in der gesättigten Sandsäule immer geringfügig besser als in der ungesättigten Sandsäule. Durch die längere Aufenthaltszeit in der gesättigten Sandsäule wurden Abwasserkomponenten, auch schwer abbaubare Stoffe, etwas vollständiger als in der ungesättigten Sandsäule abgebaut.

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Leitungswassers, des kommunalen Abwassers und der löslichen Fraktion des kommunalen Abwassers in den verwendeten Sandsäulen betrug 1,1 m/d, 0,75 m/d, und 0,83 m/d. Die CSB-Elimination aus dem kommunalen Abwasser, der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers und aus dem gelösten Anteil bei der Versickerung durch Sandsäulen von 1.1 m Länge betrug 74 %, 85 % und 61 %. Die TKN- Elimination des kommunalen Abwassers, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion belief sich nach Versickerung durch die Sandsäule auf 48 %, 54 %, und 44 %. Die Gesamtkeimzahlen der aeroben Bakterien waren in den Sandsäulen mit kommunalem Abwasser mit Schmutzdecke bis ca. einem Meter Tiefe höher als die in den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion im Zulauf. Die Abnahme der anaeroben GKZ in der Sandsäule mit kommunalem Abwasser mit der

Sickerstrecke war geringer als die in den Sandsäulen mit den zwei anderen Zuläufen. Im Zulauf der Sandsäule für die Versickerung von kommunalem Abwasser befand sich eine höhere Konzentration an allen Keimen, auch von coliformen Keimen als in den Zuläufen zu den Sandsäulen mit der gelösten Fraktion und der Partikelfraktion.

Die CSB und SAK<sub>254</sub>-Elimination in der geschlossenen Sandsäule war höher als in der offenen Sandsäule, wahrscheinlich wegen der längeren hydraulischen Aufenthaltszeit und damit der längeren „Kontaktzeit“ der CSB- und SAK<sub>254</sub>-Komponenten mit dem Bakterien des Biofilms. Die DOC-Elimination war fast gleich in der geschlossenen und offenen Sandsäule. Die Elimination des Gesamtstickstoffes betrug nur 31,5 % in der offenen Sandsäule und 54,2 % in der geschlossenen Sandsäule.

Die Metalladsorption ist hauptsächlich abhängig von der Ausgangskonzentration, wenn diese zugleich den pH-Wert bestimmt und Lösungssubstanz ist. Wenn gleiche Ausgangskonzentrationen vorliegen, ist die Metall-Adsorptionsleistung in der Hauptsache abhängig vom pH-Wert und den Metalleigenschaften. Die Metalladsorption (Rückhalt) in der Schlammschicht war besser als in der frischen Sandsäule und in der alten, mit Biofilm bewachsenen Sandsäule. Das Rückhaltevermögen in der alten Sandsäule war größer als das der frischen Sandsäule. Die Immobilisierung der Schwermetalle in Sandsäulen mit Zuläufen des kommunalen Abwassers oder der löslichen bzw. Partikelfraktion war unterschiedlich. Alle Schwermetalle reicherten sich in der Sandsäule mit der Partikelfraktion bzw. dem kommunalen Abwasser stärker an als in der Säule mit der gelösten Fraktion. Alle Schwermetalle konnten sich in den Sandsäulen an anorganische und organische Substanzen und an Mikroorganismen anlagern. Die Schwermetalle wurden in unterschiedlicher Menge mit dem Versickerungswasser aus den Sandsäulen eluiert.

## 5 Literatur

- Albertsen, M.: Labor- und Felduntersuchungen zum Gasaustausch zwischen Grundwasser und Atmosphäre über natürlichen und verunreinigten Grundwässern. Diss. an der Christian-Albrechts- Universität Kiel im Fachbereich Mathematik-Naturwissenschaften. 1977.
- Abbt-Braun, G., Glauner, T., Brinkmann, Hesse, Hörsch, T. S., Frimmel, F. H.: Abwasser im Grundwasser ? Identifizierung der Abwasserexfiltration aus Kanalleckagen mit chemischen Summenparametern und organischen Spurenstoffen. Undichte Kanäle -(K)ein Risiko? Gemeinschaftstagung 11./12. Oktober 2006 Frankfurt. DWA 53773 Hennef S.60-72
- An, P., Hua, J., Franz, M., Winter, J., Callert, C: Changes of Chemical and Biological Parameters in Soil Caused by Trickling Sewage. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 32 (2004)4-5, S.296-303.
- Amann, R., Ludwig, W.: Ribosomal RNA-targeted nucleic acid probes for studies in microbial ecology. FEMS Microbiology Reviews 24. S. 555-565 (2000).
- Alloway, Brian J.: Schwermetalle in Böden. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg 1999. 20 S
- Beck, T.: Mikrobiologie des Bodens. Bayer. Landwirtschaftsverlag München (1968) 452 S.
- Berger, C., Lohhaus, J., Wittner, A., Schäfer, R.: Zustand der Kanalisation in Deutschland – Ergebnisse der ATV-DWA-Umfrage 2001. Korrespondenz Abwasser 49:302-311 (2002)
- Berger, C., Lohaus, J. (2003): Zustand der Kanalisation in Deutschland. wwt 78. S.10-16
- Berger, C. und Lohhaus, J.: Zustand der Kanalisation in Deutschland: Ergebnisse der DWA-Umfrage 2004. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 52(5):528-539 (2005)
- Brinkmann, T., Abbt-Braun, G., Karle, E., Hesse, S., Lungar, N., Frimmel, F.H.: Humification of wastewater derived dissolved organic matter below leaky sewers –fate of amino acids and carbohydrates. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 32 (2004)
- Blume, Hans-Peter: Handbuch des Bodenschutzes: Bödenökologie und – Belastung, vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen 2. Auflage 1992 S. 100- 103.
- Brümmer G.W.: The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986, S. 169-192
- Brümmer, G. W.; Gerth, J.; Herms, U.: Heavy metal species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde.149, (1986). S. 382-398
- Brümmer, G.W.: Schadstoffe; in SCHEFFER/ SCHACHTSCHABEL; Lehrbuch der Bodenkunde, Enke, Stuttgart, (1992). S. 304- 347

- Blume, H. P. : Handbuch des Bodenschutzes. Bodenökologie und Bodenbelastung. Ecomed-Verlag (1990) 686 S.
- Beveridge, T., Murray, R.: Sites of Metal Deposition in the Cell Wall of *Bacillus subtilis*. *J. Bacteriology*, 141 Nr.2, 1980, S. 876-887
- Bock, E., Wilderer, P. A., Freitag, A.: Growth of *Nitrobacter* in the absence of dissolved oxygen. *Water Research* 22 (1988) S. 245-250
- Bohn, H.L. ; McNeal, B. ; O`Conner, G. A. : Soil chemistry. Wiley, New York 1985. 341 S.
- Bock, E. :Growth of *Nitrobacter* in the presence of organic matter, II. Chemoorganotrophic growth of *Nitrobacter agilis*. *Arch. Mikrobiol.* 108 (1976) S. 305-312
- Cypionka, H.: Grundlagen der Mikrobiologie. Springer- Verlag 1999
- Cheng, M. H.; Patterson, J.W. and Minea, R. A. r: Heavy metals uptake by activated Sludge. *Journal WPCF* 47 (1975) No. 2, S. 362-376
- Cottenie, A.; Kiekens, L.: Beweglichkeit von Schwermetallen in mit Schlamm angereicherten Böden. *Korrespondenz Abwasser* 28. 1981. S. 206-211.
- Damrath, R.; Kobus, H.; Schöttler, U.; Zipfel, K. : Wasserinhaltsstoffe im Grundwasser: Reaktionen, Transportvorgänge und deren Simulation. Bericht 4/79 des Umweltbundesamtes, Erich Schmidt Verlag Berlin 1979. 231 S.
- Delschen, T.; Werner, W.: Zur Aussagekraft der Schwermetallgrenzwerte in klärschlammgedüngten Böden. 1. Mitteilung: Einfluss verschiedener Bodenparameter auf die „tolerierbaren“, königswasserlöslichen Gesamtgehalte. *Landw. Forsch.* 42(1) 1989. S.29-39
- DVWK, Schriften 80: Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. Verlag Paul Parey 1988
- Dott, W.: Mikrobiologische Verfahren zur Altlastensanierung – Grenzen und Möglichkeiten. In: Thomé- Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Altlasten* 3, S. 403-422. EF-Verlag Berlin 1989
- Dohmann, M., Decker J., Menzenbach B.: Untersuchungen zur quantiativen und qualitativen Belastung von Boden, Grund-und Oberflächenwasser durch undichte Kanäle. in: Dohmann, M.: *Wassergefährdung durch undichte Kanäle, Erfassung und Bewertung*. Verlag Springer, 1999, .1-82.
- Dohmann ,M .Hausmann, R. Belastung von Boden und Grundwasser durch undichte Kanäle, *Abwasser Special*, Nr.15(1996) S. 2-6
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. und Smith, F.: Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry* Volume 28, No.3, March 1956, S.350- 356
- Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau: Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. DVWK-Schriften Nr.80, Verlag Paul Paray, Hamburg, (1988) S. 131

- Eckhardt, H. und Haberer, K.: Freisetzung von Spurenelementen aus Wasserwerksschlammen unter besonderer Berücksichtigung des pH-Werts. Vom Wasser, Bd. 66 1986, S. 197-210
- Eiswirth, M. Charakterisierung und Simulation des Schadstofftransports aus Abwasserkanälen und Mülldeponien, Schriftreihe Angewandte Geologie Karlsruhe Nr.38 ( 1995).
- Frimmel, F.H., H. Sontheimer, P. Spindler, U. Rohmann: Wasserchemie für Ingenieure. Engler-Bundte-Institut der Universität Karlsruhe(TH). 1980
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartmann B. & Maynard V.: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 43:1979. 1075-1090.
- Flemming, H.C.: Biofilme und Wassertechnologie Teil 1: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. gwf Wasser/Abwasser 132.1991 S. 197-207
- Förstner, U.: Cadmium in Sedimenten und in Baggergut-Anreicherung, Bindung, Mobilisierung. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei-, und Flussbiologie, Bd. 34 1982, S. 249-273
- Franz, Matthias: Charakterisierung biologischer und physikalischer Prozesse bei der Versickerung von Abwasser im Untergrund. Diplomarbeit 2000.
- Fuchs, S., H.H. Hahn. Siedlungswasserwirtschaft II. Skriptum SWW II; Institut Für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe 2000.
- Fuchs, S., Hahn H. H., Roddewig J., Schwarz M., Turkovic´: Biodegradation and bioclogging in the unsaturated porous soil beneath sewer leaks. Acta hydrochim hydrobiol. 2004 32(4-5), S.277- 286
- Fuchs, Georg: Welche Stoffe können nach heutigem Wissen anaerob abgebaut werden? Wasser Abwasser gwf. 131 Nr. 9, 1990, S. 35-39
- Fergusson, J.E.: The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon, Oxford 1990
- Gallert, C., Hua, J., Koydon, S., Franz, M., Fitterer, K., Winter, J.: Auswirkungen schadhafter Kanäle auf den Untergrund. gwf. Wasser Abwasser 2001 Nr.14 S. 23-28
- Gallert, C., Winter, J.: Gefährdungspotential von Abwasser aus undichten Kanälen für Boden und Grundwasser. Undichte Kanäle -(K)ein Risiko? Gemeinschaftstagung 11./12. Oktober 2006 Frankfurt. DWA 53773 Hennef. S 20-27
- Geller, A.: Zur Bestimmung der Kohlenhydrate im Gewässer. Arch. Hydrobio./ Suppl. 47, Stuttgart 1973, S.295- 324
- Gerth, J.: Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktion unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten. Dissertation am Inst. F. Pflanzenernährung der Universität Kiel, 1985, 267 S.

- Gutekunst, B.: Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Sichelhaut. Wasser Abwasser gwf. 130. Nr.9, 1989, S. 456-462
- Henze, M.: Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. Water Sci. Technol. 25 (6), 1-15 (1992)
- Herms, U.: Löslichkeit von Schwermetallen im Boden unter variierenden Miliubedingungen. In. DECHEMA (Hrsg.): Beurteilung von Schwermetallkonzentrationen im Boden. Ergebnisse der DECHMA-Tagung: Bewertung von Gefährdungspotentialen im Bodenschutz vom 21/22. 01.1989 in Oberursel
- Herms, U.; Brümmer G.: Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und –bindung in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 147(3) 1984, S. 400-424
- Helmer, C., Tromn, C., Hippen, A., Rosenwinkel, K., Seyfried, C. und Kunst, S.: Einstufige biologische Stickstoffelimination durch Nitrifikation und anaerobe Ammonium- Oxidation im Biofilm. Gwf- Wasser/ Abwasser 140 (1999) Nr.9, S. 622-632.
- Hoffmann, Christian: Schwermetallmobilität und Risikopotentiale der Rieselfeldböden Berlin Buch. Dissertation. Technische Universität Berlin Selbstverlag 2002. 6 S.
- Holler, S., Schäfers, C., Sonnenberg, J: Umweltanalytik und Ökotoxikologie, Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York. 1996. 170 S.
- Hua, J. An, P., Winter, J., Gallert, C.: Elimination of Organic Compounds of Sewage or Sewage Fractions in Sandy Soil below Leaking Sewers. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 32 (2004) 4-5, S.287-295
- Hua, J.: Transport- und Umsatzprozesse bei der Abwasserversickerung aus undichten Kanälen. Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers Universität Karlsruhe. Dissertation (2007). S.83
- Horn, H.: Simultane Nitrifikation und Denitrifikation in einem Hetero-/autotrophen Biofilm unter Berücksichtigung der Sauerstoffprofile. gwf- Wasser/Abwasser 133 (1992) Nr.6, S.287-292
- Hao, X. and Nieuwstad, Th. J.: Feasibility of denitrification in airlift-loop reactors. Environ. Technol. 15 (1994), S. 155-163
- Hvitved –Jacobsen, T. Vollertsen, J., Matos, J. S. : The sewer as a bioreactor-a dry weather approach. Water Sci. Technol. 45. (3), 11-24 (2002).
- Hagendorf, Ulrich (2004): Gefährdungspotential undichter Abwasserkanäle- Risiko für Boden und Grundwasser?
- Hua, J., An, P. Winter, J. und Gallert, C.: Elimination von organischen und anorganischen Verunreinigung, sowie von Bakterien bei der Versickerung von kommunalem Abwasser im Untergrund unter undichten Kanälen. Undichte Kanäle -(K)ein Risiko? Gemeinschaftstagung 11./12. Oktober 2006 Frankfurt. DWA 53773 Hennef
- Janke, Hans Dieter: Umweltbiotechnik- Grundlagen und Verfahren. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart (2002). S. 91-92

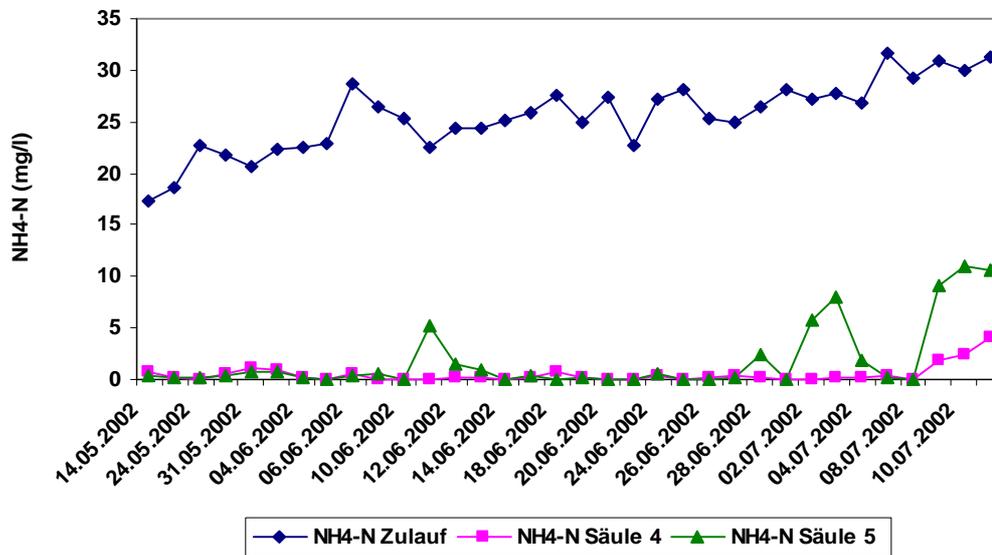
- Jones, K.C. ; Symon, C.; Taylor, P.J.L.; Walsh, J.; Johnston, A.E.: Atmos Environ 25A ,1991, S. 361-369
- Kerndorff,H. ; Schnitzer, M. : Sorption of metals on humic acids. Geochem. Cosmochim. Acta Nr.44, 1980, S. 1701-1708
- Koppe, P.; Stozek, A.: Kommunales Abwasser. Vulkan-Verlag, Essen. 1986 S. 302.
- Kaplan, I. R.: Stable isotopes of sulfur, nitrogen and deuterium in recent marine Environments.- In: Arthur M. A., Anderson T. E., Kaplan I. R., Veizer J. and Land L. (Ed): Stable isotopes in sedimentary geology. -2-1-2-108, SEPM, Short Course No. 10, Dallas.
- Kinzelbach, W.: Numerische Methoden zur Modelierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. R.Oldenbourg Verlag 1992
- Koydon, S.: Contribution of sulfate-reducing bacteria in soil to degradation and retention of COD and sulfate. Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers Universität Karlsruhe. Dissertation (2004). S.138.
- Klemme, J.-H. (1981): Neuere Erkenntnisse über die mikrobielle Nitratreduktion. Forum Mikrobiologie 4: S. 330-337
- K. von Felde, S. Kunst: N- und CSB-Abbau in vertikal durchströmten Bodenfiltern. gwf- Wasser/Abwasser 137 (1996) Nr.8, S.401-406
- Kukowski, H.: Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Boden. Schriftenreihe Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde,Universität Kiel, Nr.7,1989
- Krümmel, A. und Harms, H.: Effect of organic matter on growth and cell yield of ammonia-oxidizing bacteria. Arch. Microbiol 133 (1982) S. 50-54
- Lieser, K. H. : Kolloide in der analytischen Chemie. - GIT Fachz. Lab., 39, 1991. S. 583- 591
- Lance, J.C.: Nitrogen removal by soil mechanisms. Journal WPCF 44. No.7 1972. S.1352-1361
- Lawson, P. S.; Sterritt, R. M. and Lester, J. N.: Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment. II. The role of mixed liquor biomass. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13 (1984), S. 391-402.
- Luckner, L. Schestakow, W. M. : Migrationprozesse im Boden- und Grundwasserbereich. 372 S., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986
- Matthess, G. : Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 2. Die Beschaffenheit des Grundwässern...,Bornträger, Berlin-Stuttgart 1973. 324 S
- Mattheß, G. Geochemical and transport processes in the unsaturated zone during groundwater recharge. Recent Investigations in the zone of aeration; Proceedings of the international symposium. (1984), S.7-17
- Merkel, B. J.; Planer-Friedrich, B.: Grundwasserchemie - Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme. Springer- Verlag 2002

- Moser, H.; Rauert, W.: Isotopenmethoden in der Hydrologie. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bornträger, Berlin, 1980. 400 S.
- Mille, G. L. R.: Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugars. Analytical Chemistry Vol.31, No.3, March 1959, S.426-429
- Morel, F.M.M.: Principles of aquatic chemistry. Wiley, New York, 1983 446 S.
- Mückenhausen, E.: Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen und petrologischen Grundlagen. Frankfurt, 1982. 575 S
- Nelson, P.O.; Chung, A. K.; and Hudson, M. C.: Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. Journal WPCF 53 (1981), No.8, S. 1323-1333.
- Obermann, P. : Hydrochemische/ hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. Besond. Mitt. Dt Gewässerk. Jahrb., 42 (1982), 217 S.
- Otto, Matthias: Analytische Chemie 1999. S. 176-191
- Ottow, Johannes C. G. ; Bidlingmaier, Werner : Umweltbiotechnologie. Stuttgart; Jena; Lübeck; Ulm: G.Fischer, (1997)
- Poon, C.P.C.: Removal of Cadmium from Wastewater. Experientia, 40. 1984. S.127-136
- Paul, M.: Untersuchung der am Stickstoff-Umsatz beteiligten Organismen in einer von Abwasser durchsickerten Bodenmatrix. Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers. Universität Karlsruhe. Diplomarbeit 2002, S.88
- Pfaff-Schley, Herbert : Bodenschutz und Umgang mit kontaminierten Böden. Springer. 1996. 205 S.
- Rott, U., Zacher, B.: Entwicklung von Verfahren zur Quantifizierung des Wasseraustritts und der Wasser- und Stoffausbreitung in der Umgebung undichter Kanäle. In: Dohmann, Wassergefährdung durch undichte Kanäle, Erfassung und Bewertung, Verlag Springer, 1999, S.213- 248.
- Röhrich, M.: Mikrobielle Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen im Vergleich zu Ionenaustauschern. VDI Verlag 1993 S.16
- Ryden, J.C.: Gaseous nitrogen losses. S.277-312. in Iskandar, I.K. (ed): Modeling wastewater renovation, land treatment. Wiley, New York, 1981 802 S.
- Rohmann, U. & Sontheimer, H.: Nitrat im Grundwasser. Ursachen, Bedeutung, Lösungswege. DVWK Forschungstelle, TH Karlsruhe. 1985. 468 S.
- Rettinger, S. : Wasser- und Stoffdynamik bei der Abwasserperkolatation. Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Technische Universität München 1991 S. 2-9
- Rowell, D. L.: Bodenkunde- Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen, Aus dem Englisch übersetzt von Dr. Martina Börsch-Supen. Verlag Springer, 1997, S.101.

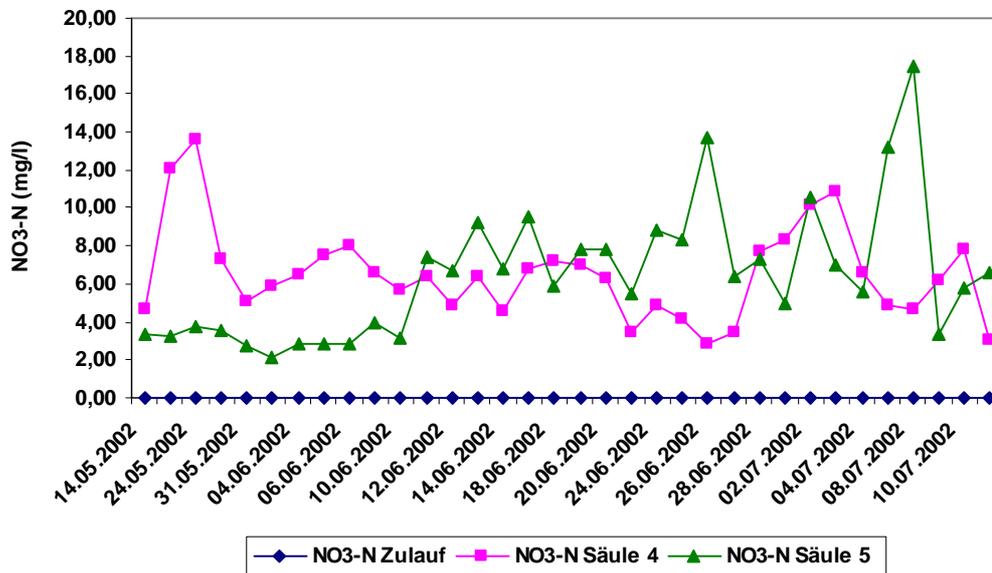
- Sauer, C. & K. H. Lieser : Spurenelemente in Feststoffen, Kolloiden und molekulardisperser Form in einem Rohwasser und einem Trinkwasser. – Vom Wasser, 66, 1986. S. 285-291
- Sauerbeck, D.: Der Transfer von Schwermetallgehalten in die Pflanzen. In: DECHEMA- Beurteilung von Schwermetall –Kontaminationen im Boden, Frankfurt an Main, 1989, S. 108- 129
- Salomons, W. & Förstner, U.: Metals in the hydrocycle. 349 S. , Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984
- Streck, T. : Schwermetallverlagerung in einem Sandboden im Feldmaßstab- Messung und Modellierung. Diss., Naturw. Fak., TU-Braunschweig, 1993. 113 S.
- Svoboda, Nikolai. Technische Behandlung in kommunalen Kläranlagen. Mittelseminar: Gewässerschutz und –Management, Geographische Institut der Universität Kiel 2002.
- Steinberg, C., Sachse, A., Gelbrecht, J.: Gelöste Huminstoffe - Teil III: Geochemische Verbindung von Land und Gewässer. Wasser & Boden, 54/1+2, 2002 S.71-76
- Sonthaimer, H., Spindler, P., Rohmann, U.: Wasserchemie für Ingenieure. 1986. Scriptum Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe (TH) 185 S.
- Schamger, C., Heine, A.: Leistungsfähigkeit von Pflanzenkläranlagen - Eine statistische Analyse. Gwf Wasser.Abwasser, 141 (2000) Nr. 5, S. 315-326
- Scheffer, F. & P. Schachtschabel : Lehrbuch der Bodenkunde, Stuttgart, 1982. 442 S.
- Sigg, L.; Stumm, W. : Aquatische Chemie, vdf Verlag der Fachvereine Zürich 1989. 388 S.
- Sposito, G.: The Thermodynamics of soil solutions. Oxford University press, New York 1981. 223 S.
- Swartjes, F., Fahrenhorst, C., Reger, M.: Entwicklung und Erprobung eines Simulationsmodelles für die Verlagerung von Schwermetallen in wasserungesättigten Böden. Umweltbundesamt Berlin, UBA-Texte, 1991. 152 S.
- Stumm, W. Morgan, J. J.: Aquatic chemistry. Wiley, New York 1981. 780 S.
- Turkovic, R., Roddewig, J., Fuchs, S., Hahn, H.H.: Prozesse der Selbstabdichtung - Ursachen, Dynamik, Langzeitverhalten. Undichte Kanäle -(K)ein Risiko? Gemeinschaftstagung 11./12. Oktober 2006 Frankfurt. DWA 53773 Hennef.
- T. Brinkmann, S. Hesse, G. Ohlenbusch, K. Vercammen, G. Abbt-Braun, F. H. Frimmel: Untersuchungen von biologischen und geochemischen Umsetzungen im Leckagebereich von Abwasserkanälen mittels Biomarkern. Engler-Bundte-Institut, Bereich Wasserchemie (EBI), Universität Karlsruhe, Bericht, 2002.
- Toussaint, B. Erkundung und Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter. Skript zur Vorlesung am Lehrstuhl für Hydrogeologie, RWTH Aachen 1995

- U. Kasting, O. Gameh, D. Grotehusmann: Bodenfilteranlagen zur Reinigung von Abflüssen stark verschmutzter Verkehrsflächen. KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2001(48) Nr.9
- Uhl, M. und Jübne, M. R.: Retentionsbodenfilter zur Mischwasserbehandlung, Untersuchung von Sandsubstraten und Betriebsweisen. Gwf-Wasser/Abwasser 2004 (51) Nr. 3, S. 261- 270.
- Uhlenhut, F., Hernandez, I. Siefert, E., Schlaak, M.und Schuller, D.: Modifizierte Bestimmung der gelösten, inerten CSB- Fraktion in Abwässern. Wasser. Abwasser 140. Nr.7, 1999. S. 474-481
- Van Niel, E. W. J., Robertson, L. A., Kuenen, J. G.: A mathematical description of the behaviour of mixed chemostat cultures of an autotrophic nitrifier and a heterotrophic nitrifier/ aerobic denitrifier; a comparison with experimental data. FEMS Microbiol. Ecol.102, 1993. S. 99-108
- Volesky, B.: Biosorbents for metal recovery . Trends Biotechnol. Nr. 5 1987. S. 96-101
- Vestner, R. J., Günthert, F. W.: CSB-Fraktionierung als Grundlage zur Bemessung von kommunalen Kläranlagen.
- Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T.: Biodegradability of wastewater- a method for COD- fraction ation. Water Sci. Technol. 45. (3), S. 25-34 (2002).
- Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T.: Exfiltration from gravity sewers: a pilot scale study. Water Science and Technology, Vol.47, Nr. 4, S.69-76 (2003).
- Wieland, H.: Quantitative Untersuchungen über den Gehalt an verschiedenen Mikroorganismengruppen in Grundwässern von Abwasserverregnungsgebieten. Diplomarbeit TU Braunschweig 1985.
- Wilderer, P. A. ; Characklis, W.G.: Dahlem workshop on the structure and function of biofilms. (1989). Wiley. S. 5-17
- Watson, S. W.:Taxonomic considerations of the family Nitrobacteraceae Buchanan. Requests for opinions. Int J Syst Bacteriol 21 (1974), S. 254-270
- Wood, P. M.: Nitrification as a bacterial energy source. In: Prosser, J.I. (Ed.) Nitrification. Special publication 20. Society for General Microbiology (1986). IRL Press, Oxford.
- Weimann, G.: Gelöste Kohlenhydrate und andere organische Stoffe in natürlichen Gewässern und in Kulturen von *Scenedesmus - quadricauda*. Arch. Hydrobiol./Suppl. 37, Stuttgart (1970), S. 164-242
- Zimmermann, U.: Die Langsamsandfiltration, altbewährt und modern einsetzbar. GWA, 1/2000, S.45- 49.

**6 Anhang: Zusätzliche Originalmesswerte von Sandsäulen zur „Verifizierung“ der Ergebnisse.**

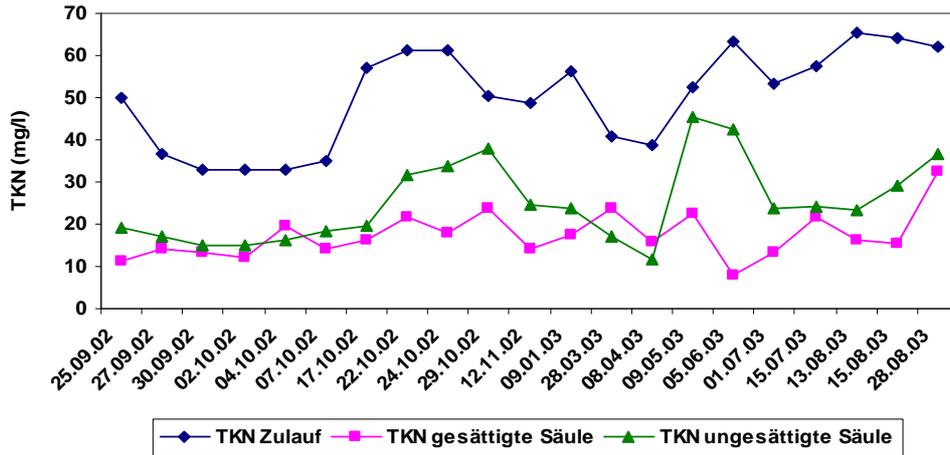


Anlage 3.1.1: Vergleich der  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs von Sandsäule 4 und Sandsäule 5

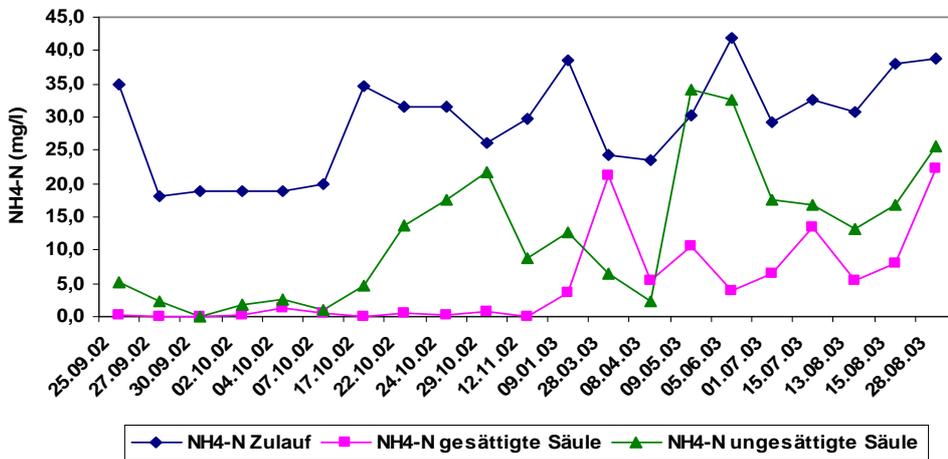


Anlage 3.1.2: Vergleich der  $\text{NO}_3\text{-N}$  Konzentrationen des Zu- und Ablaufs von Sandsäule 4 und Sandsäule 5

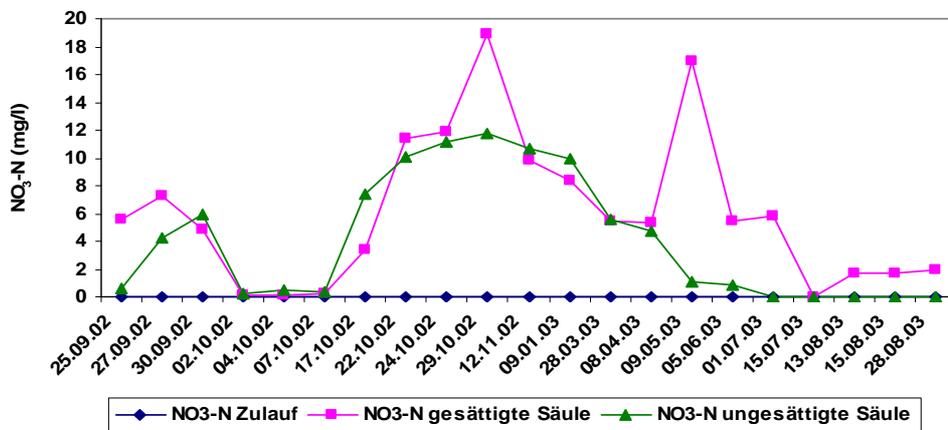
## Anhang



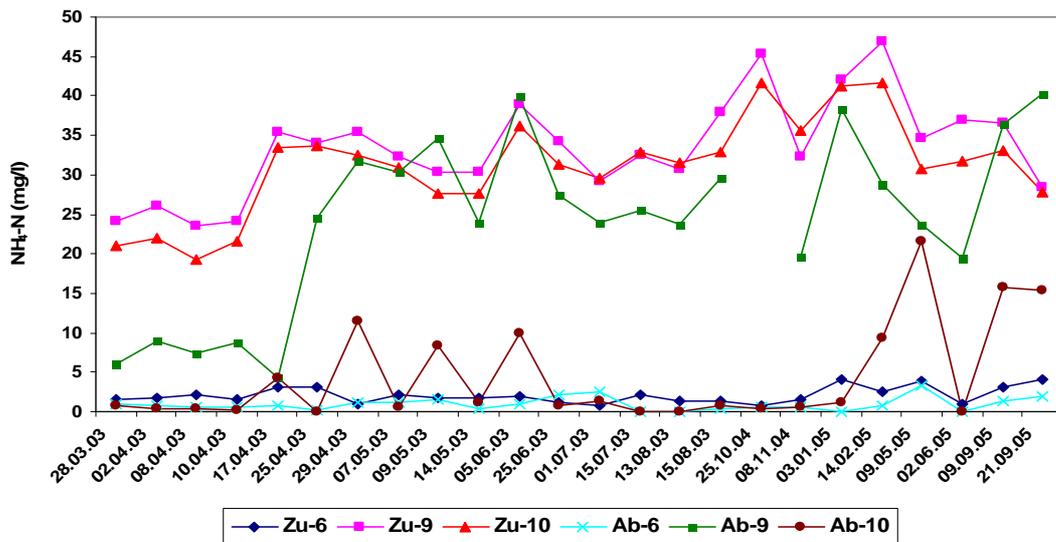
Anlage 3.2.1: Vergleich der TKN-Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und einer ungesättigten Sandsäule



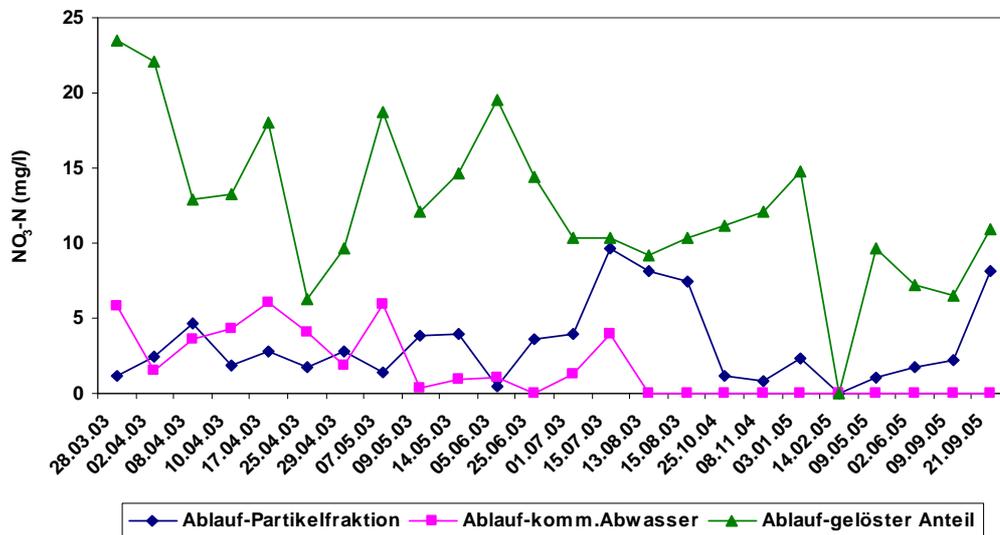
Anlage 3.2.2: Vergleich der NH<sub>4</sub>-N Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und ungesättigten Sandsäule



Anlage 3.2.3: Vergleich der NO<sub>3</sub>-N Konzentrationen des Zu- und Ablaufs einer gesättigten und ungesättigten Sandsäule

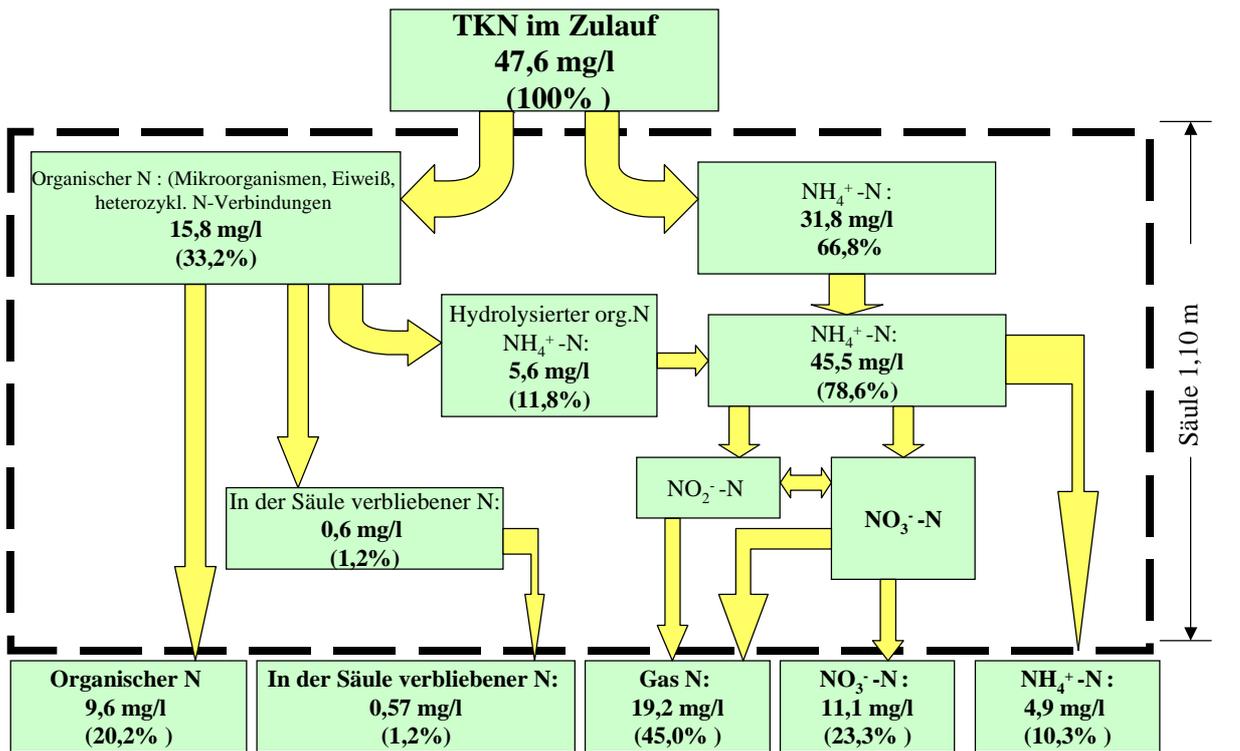


Anlage 3.3.1: Vergleich der Ammonium Konzentration des Zu- und Ablaufs von Sandsäulen mit kommunalem Abwasser, des gelösten Anteils und der Partikelfraktion des kommunalen Abwassers  
 Zu-6, Ab-6: Partikelfraktion  
 Zu-9, Ab-9: Kommunales Abwasser  
 Zu-10, Ab-10: Gelöster Anteil des kommunalen Abwassers

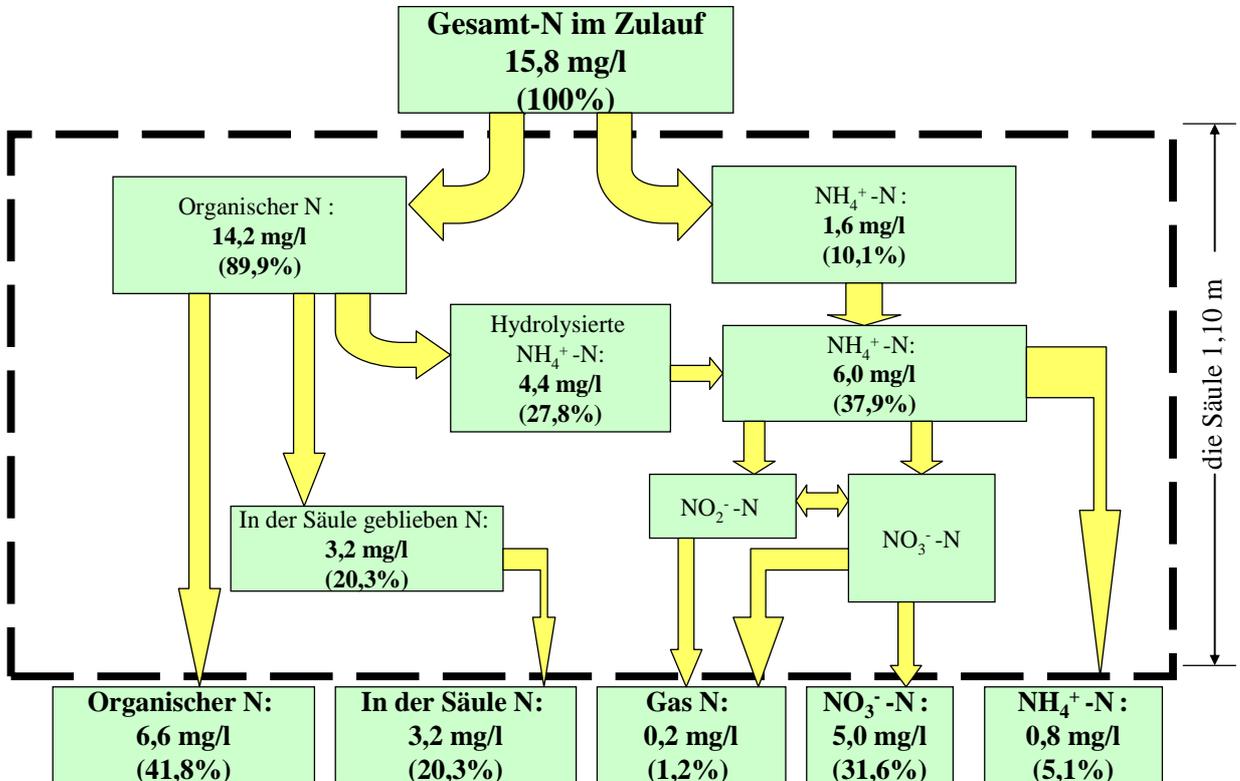


Anlage 3.3.2: Vergleich der Nitrat-Konzentration des Ablaufs von Sandsäulen, durch die kommunales Abwasser, der gelöste Anteil und die Partikelfraktion versickert wurden

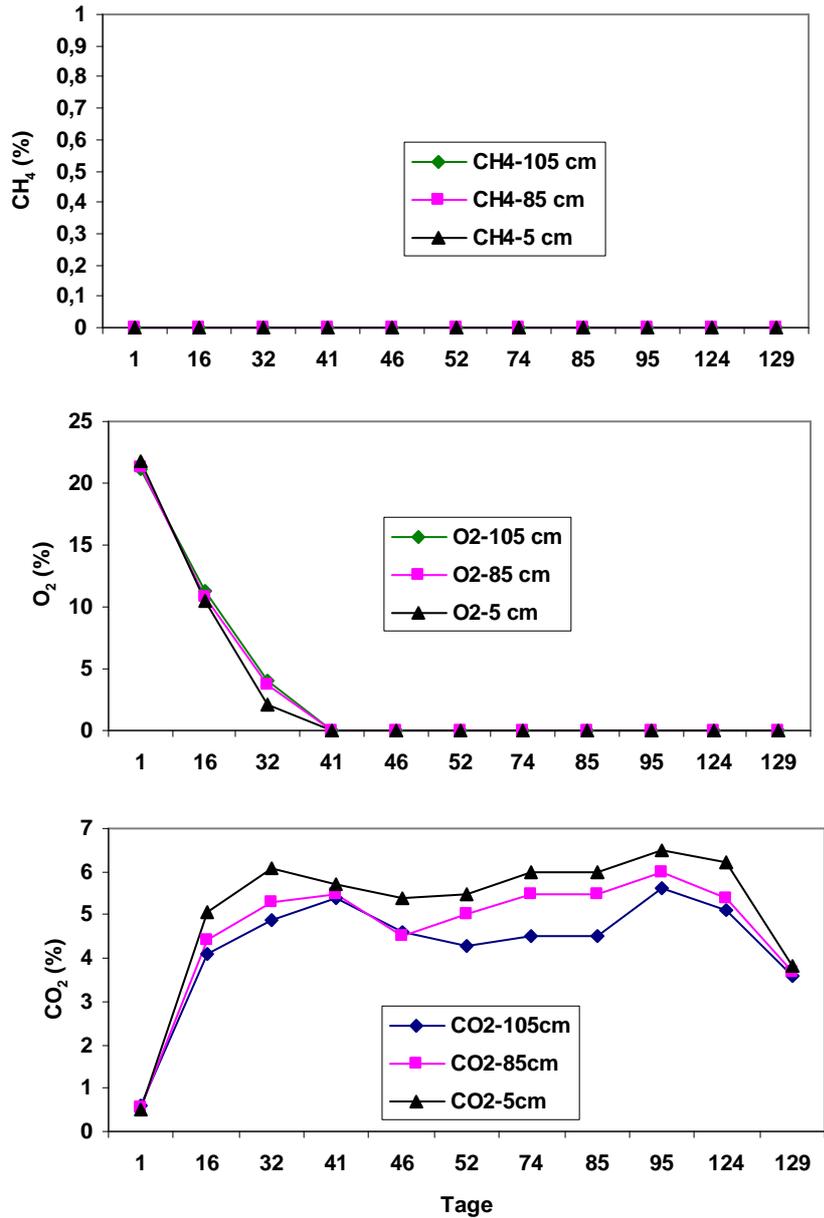
## Anhang



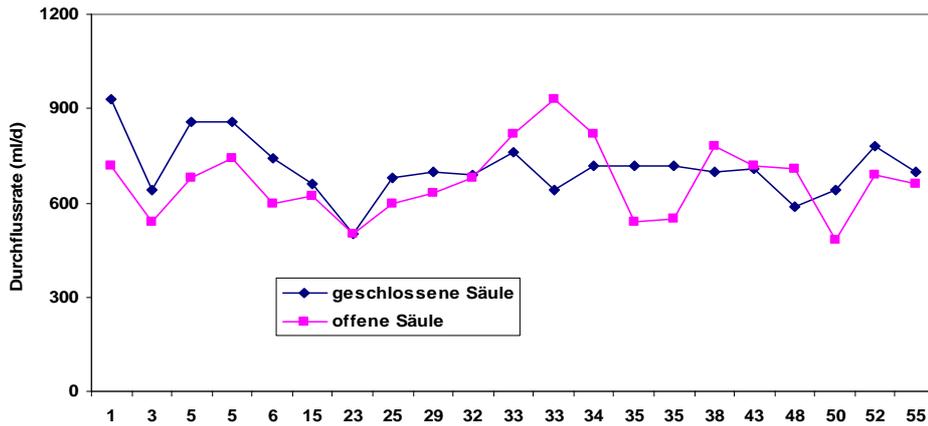
Anlage 3.3.3: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule, die 40 Monate mit dem gelösten Anteil des kommunalen Abwassers beschickt wurde



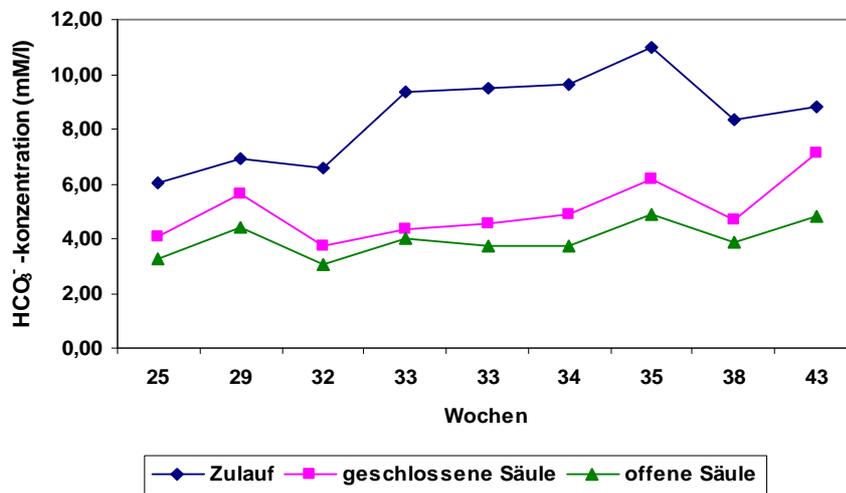
Anlage 3.3.4: Stickstoff- Bilanzierung in der Sandsäule die 33 Monate mit der Partikelfraktion von kommunalem Abwasser beschickt wurde



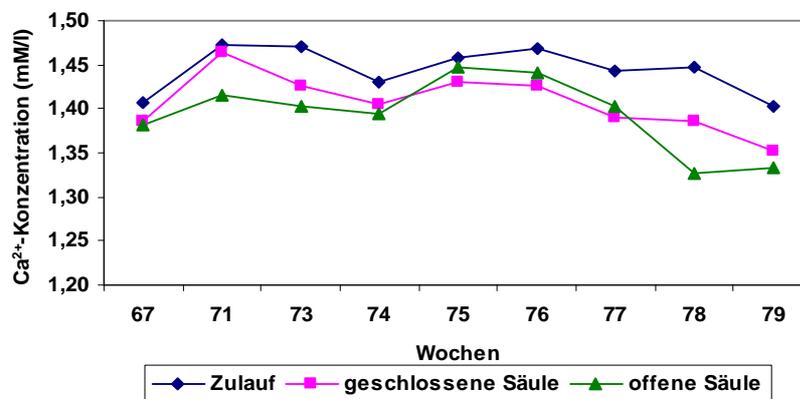
Anlage 3.3.5: CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> Änderungen in der Sandsäule in verschiedenen Tiefen während der Versickerung der Partikelfraktion



Anlage 3.4.1: Durchflussrate der geschlossenen und offenen Sandsäule

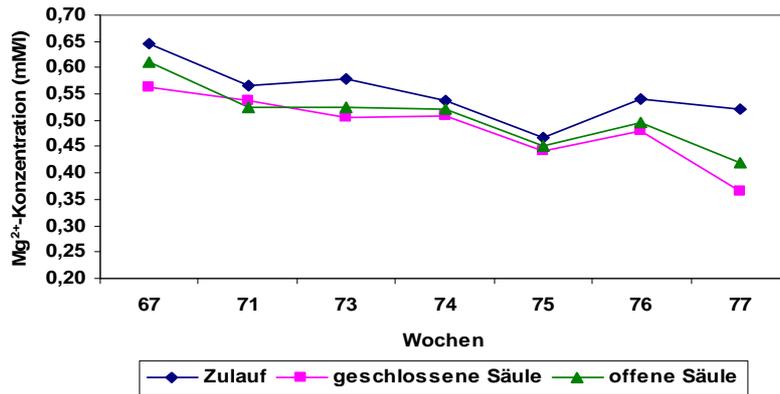


Anlage 3.4.2: Hydrogenkarbonat- Konzentration des Zulaufs und Ablaufs in der geschlossenen und offenen Sandsäule

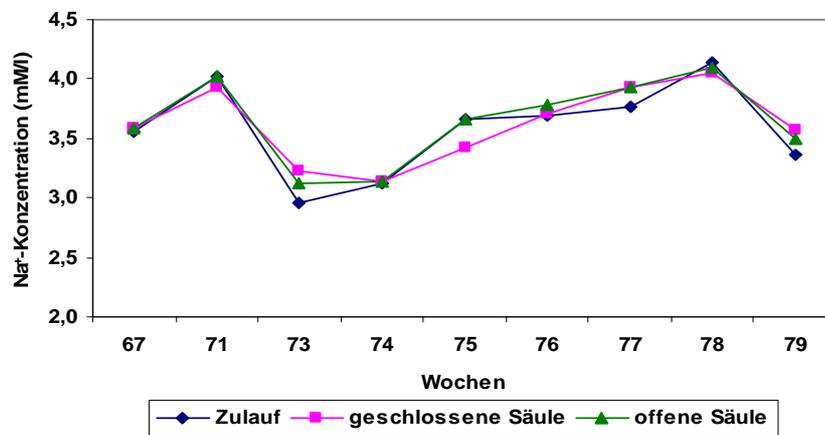


Anlage 3.4.3: Calcium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule

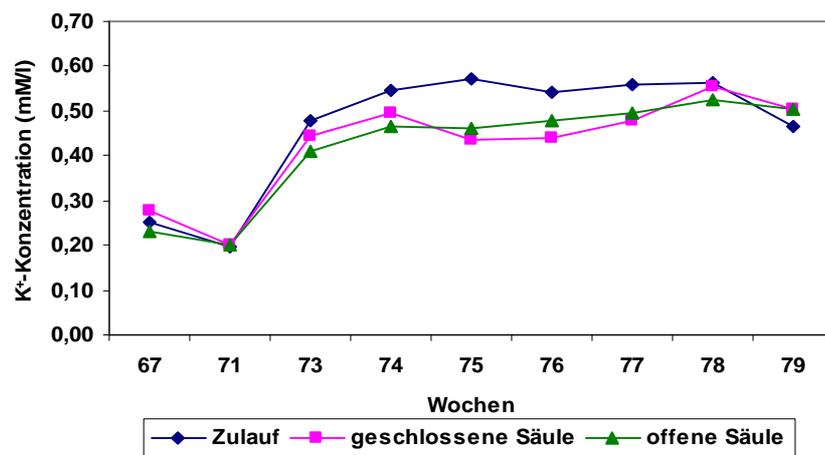
## Anhang



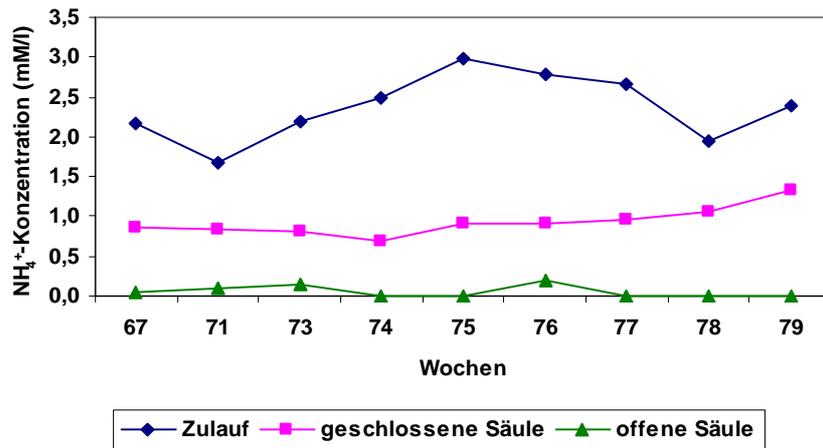
Anlage 3.4.4: Magnesium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



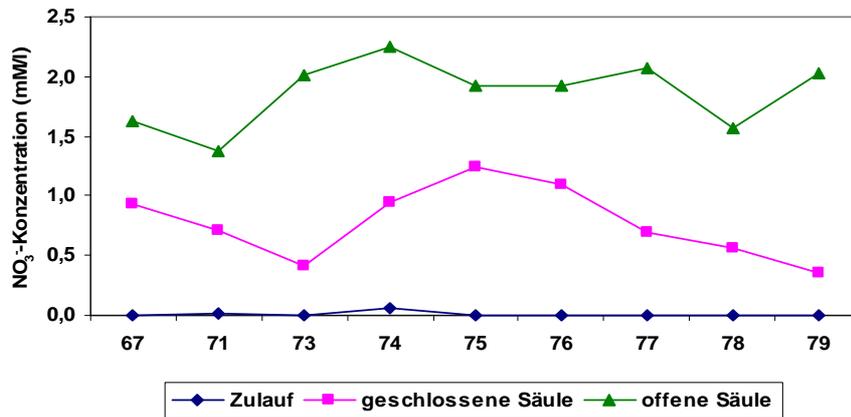
Anlage 3.4.5: Natrium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



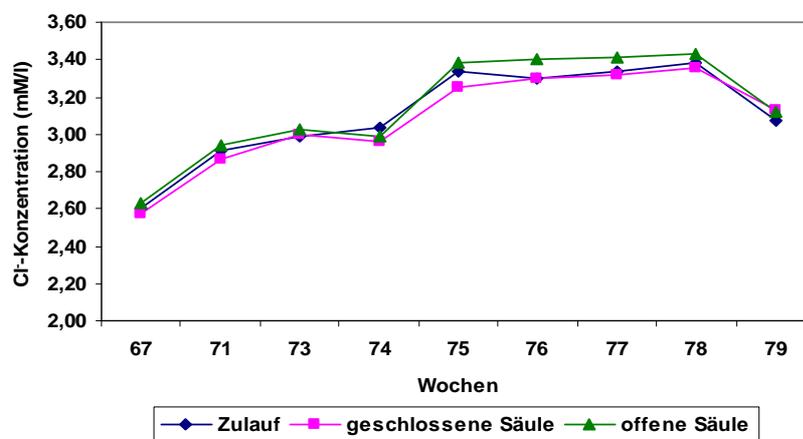
Anlage 3.4.6: Kalium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



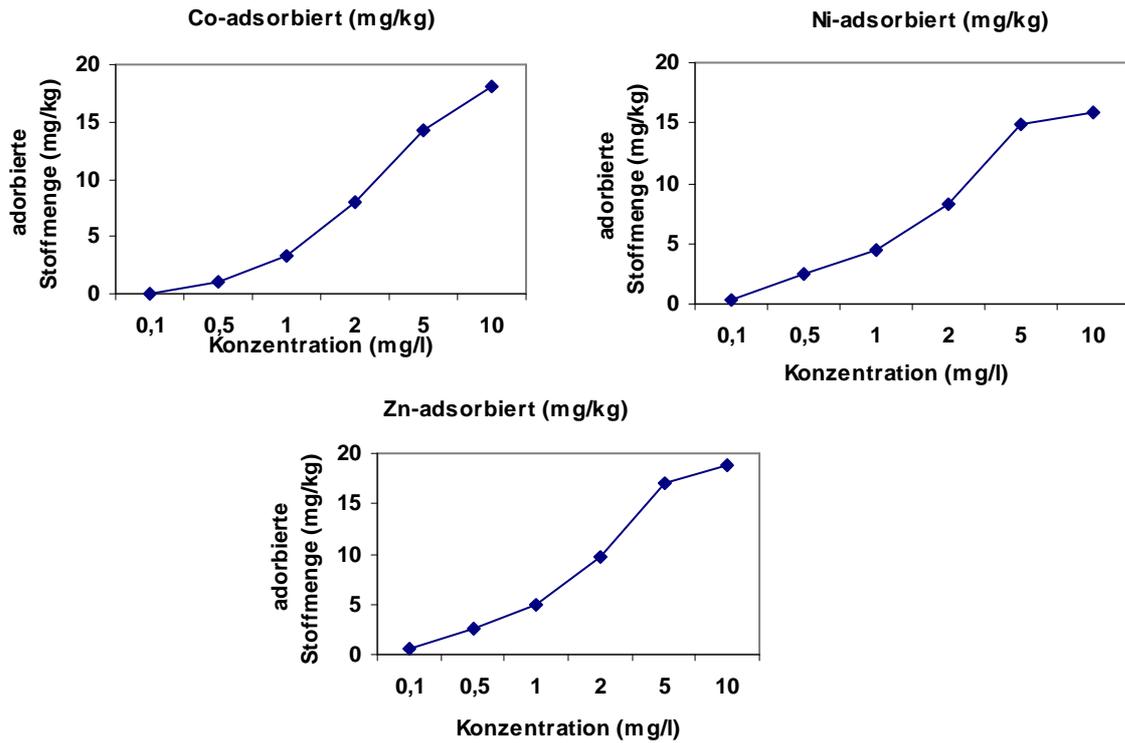
Anlage 3.4.7: Ammonium-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



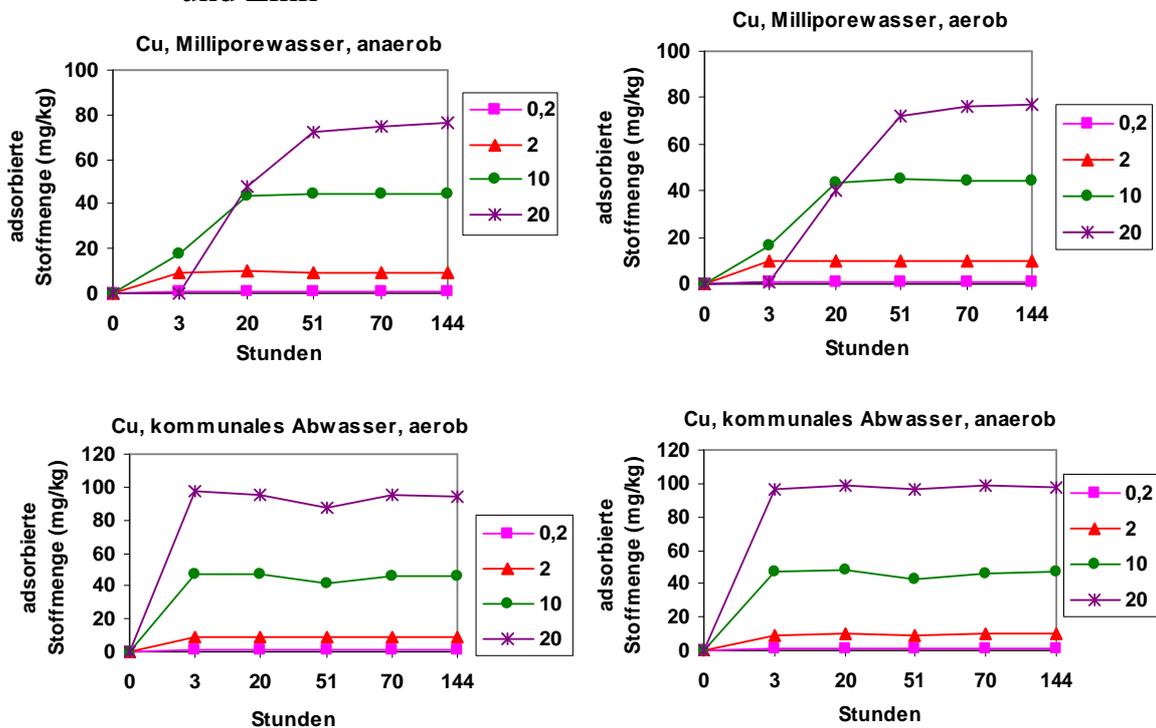
Anlage 3.4.8: Nitrat-Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



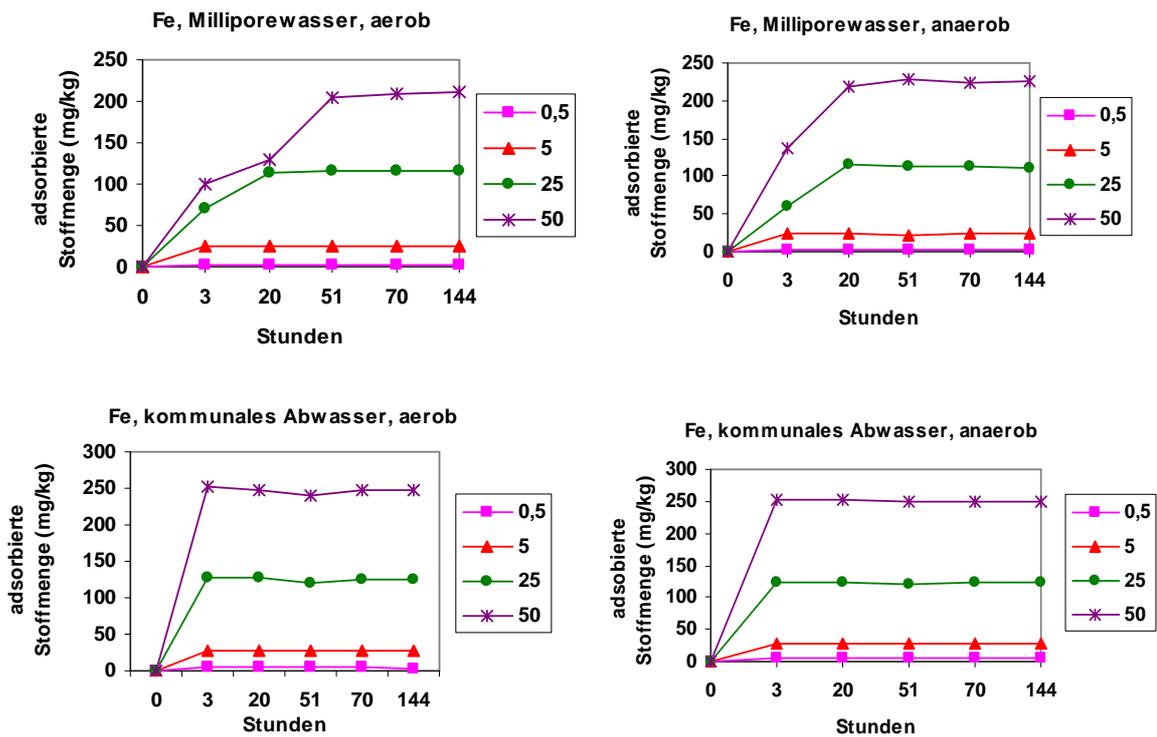
Anlage 3.4.9: Chlorid Konzentration des Zulaufs und Ablaufs der geschlossenen und offenen Sandsäule



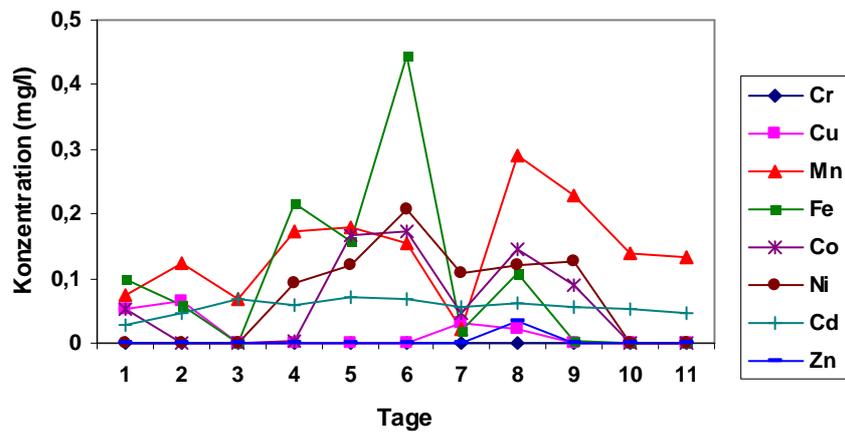
Anlage 3.7.1: Adsorptionsisothermen für die Schwermetalle Kobalt, Nickel und Zink



Anlage 3.7.2: Cu-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelösten Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.

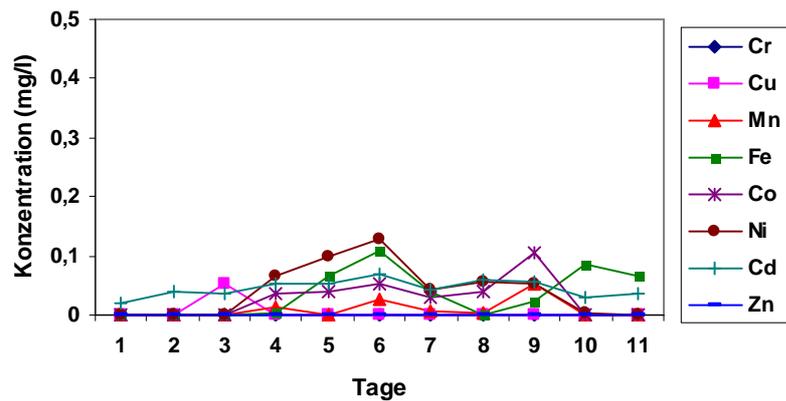


Anlage 3.7.3: Fe-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen

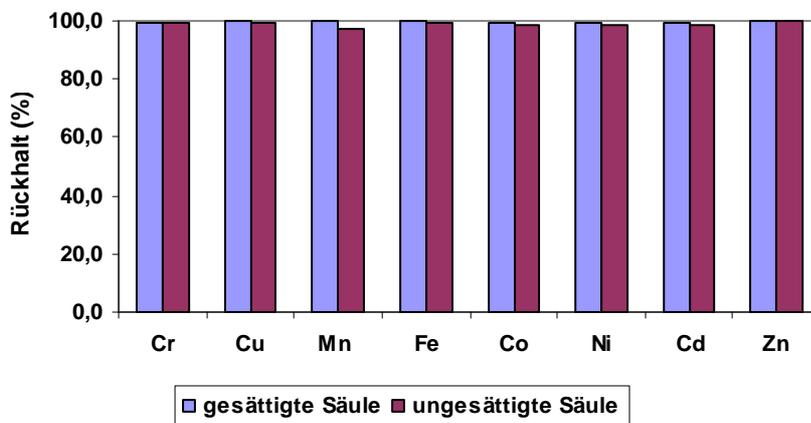


Anlage 3.7.3.1: Ablaufkonzentration in den ungesättigten Säule bei 50 mg/l Anteil der aufgeführten Schwermetalle im Säulenzulauf

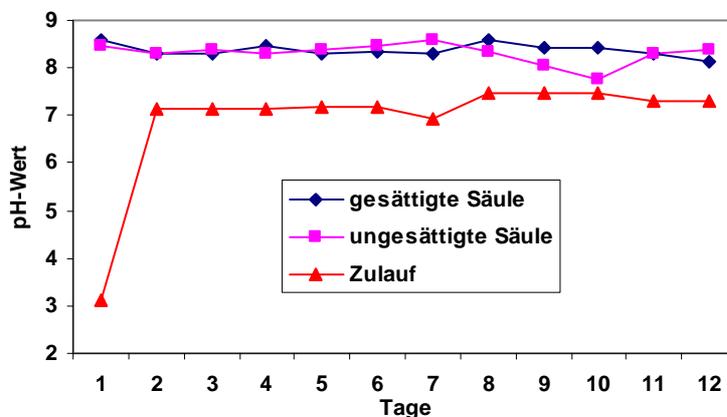
## Anhang



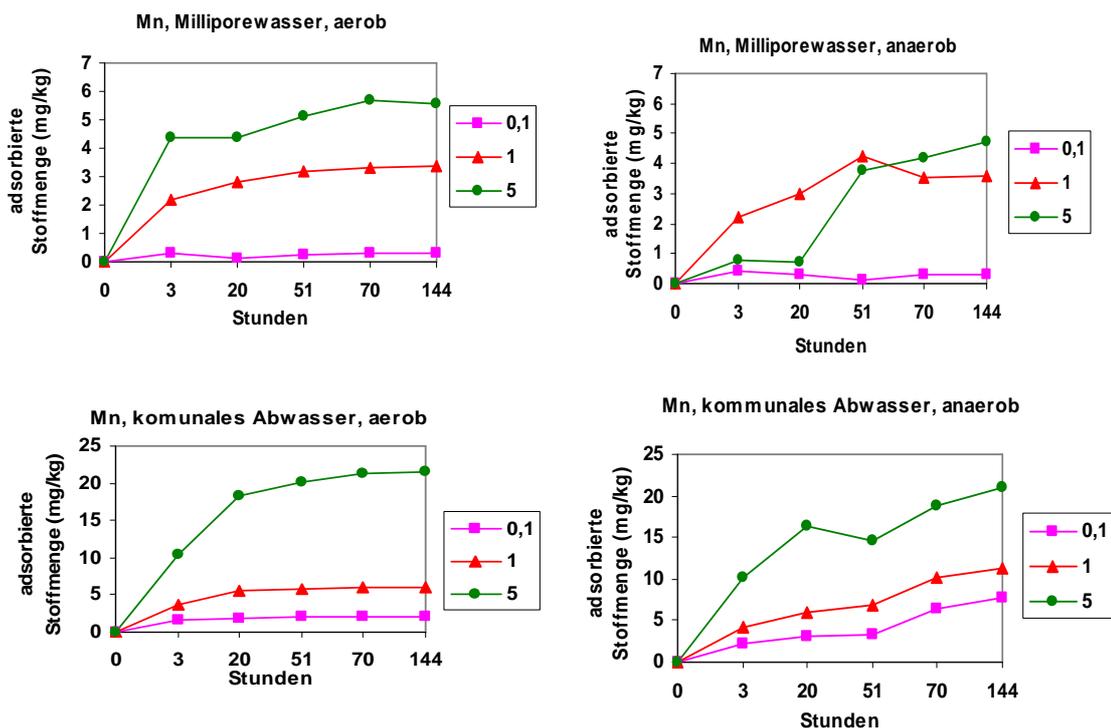
Anlage 3.7.3.2: Ablauffkonzentration in den gesättigten Säule bei 50 mg/L Anteil der aufgeführten Schwermetalle im Säulenzulauf



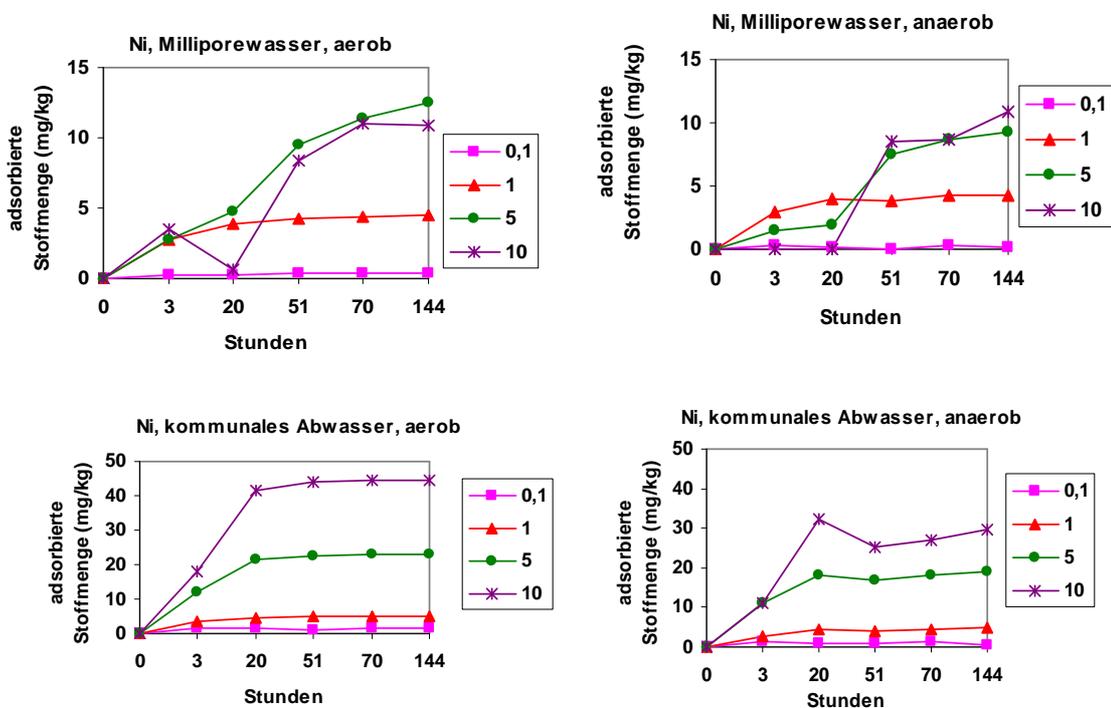
Anlage 3.7.3.3: Rückhaltevermögen von Schwermetallionen in der gesättigten und ungesättigten Bodensäule (50 mg/l eines jeden Schwermetalls)



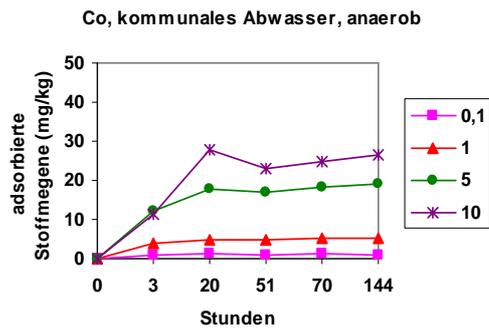
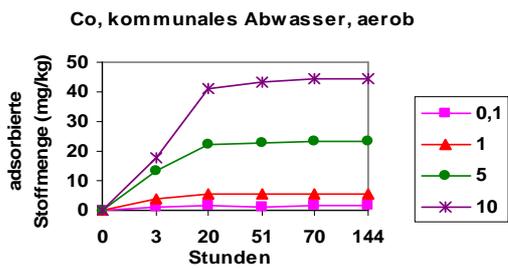
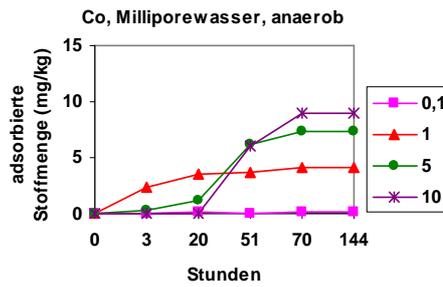
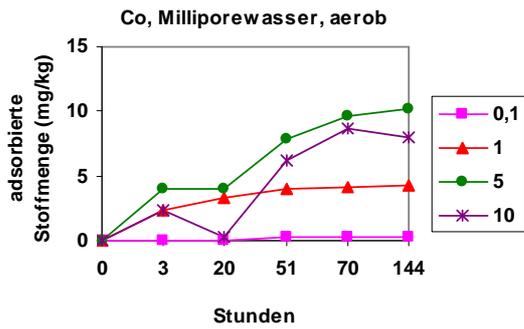
Anlage 3.7.3.4: pH-Wert Veränderung in der gesättigten und ungesättigten Bodensäule nach Versickerung von Schwermetalllösungen mit je 50 mg/l der in Abb. 3.7.3.3 aufgeführten Schwermetalle



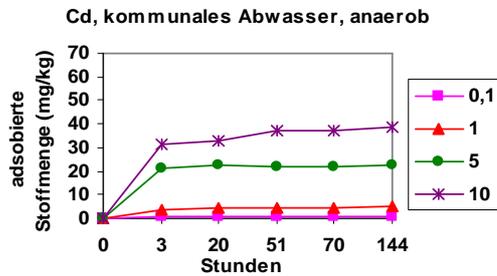
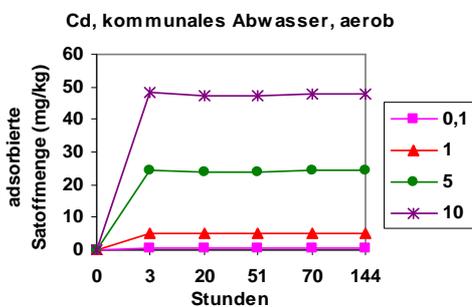
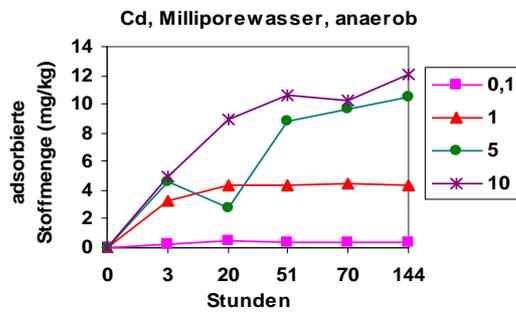
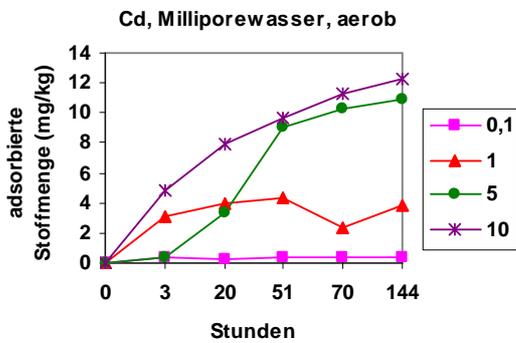
Anlage 3.7.4: Mn-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.



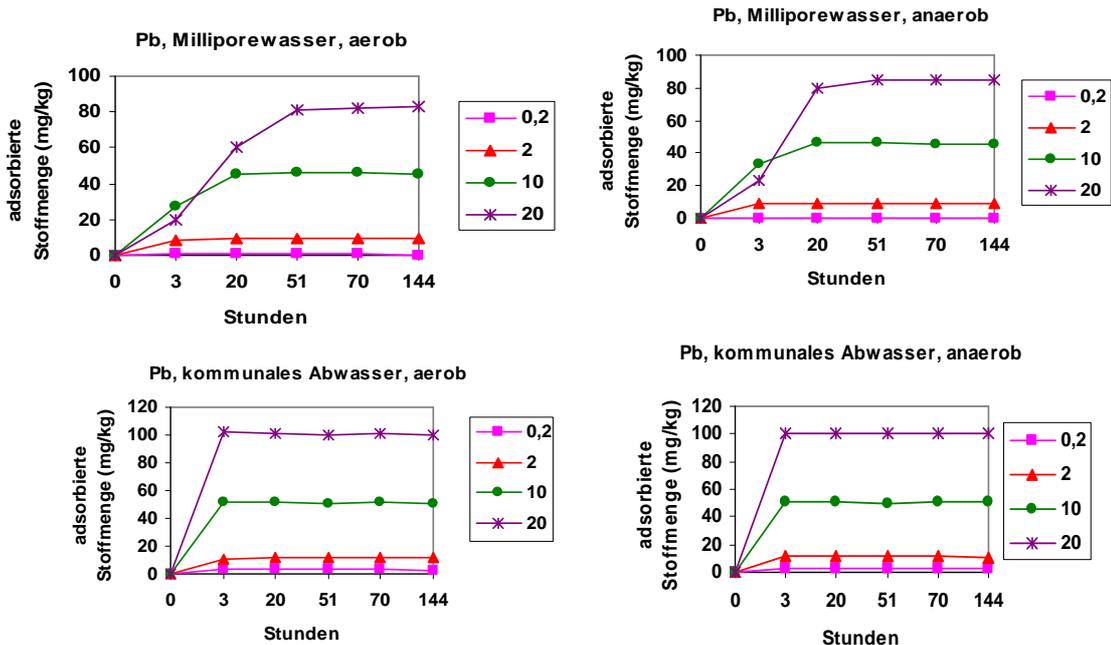
Anlage 3.7.5: Ni-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.



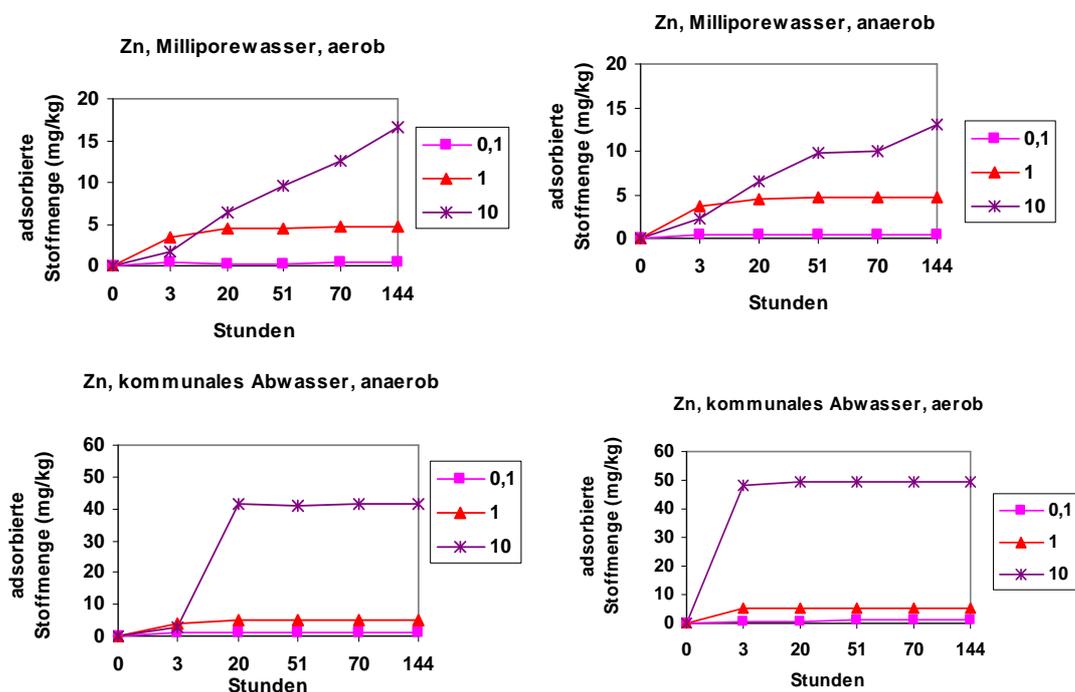
Anlage 3.7.6: Co-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.



Anlage 3.7.7: Cd-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.



Anlage 3.7.8: Pb-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen.



Anlage 3.7.9: Zn-Adsorptionsleistung mit Milliporewasser und gelöstem Anteil des kommunalen Abwassers bei aeroben und anaeroben Bedingungen in Sandsäulen





Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie  
des Abwassers  
Universität Karlsruhe (TH)

Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. J. Winter

ISSN: 0172-8709

ISBN: 978-3-86644-210-8

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)