

AQUA-bioCarbon GmbH (AbC); IGAS research (IGAS); Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA); Universität Duisburg-Essen, Siedlungswasser- & Abfallwirtschaft (UDE)

## **Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation: Teil II**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem AZ28739/02-23 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Peter Karl,

Andrea Börgers, Prof. Dr. Martin Denecke, Tobias Gehrke, Dr. Katrin Jaschinski,  
Dr. Ernst Joachim Martin, Dr. Jochen Türk

*Im März 2016*

10/01		<b>Projektkennblatt</b>			
		der			
<b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>					
AZ	<b>28739/02</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	
<b>Antragstitel</b> Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation: Teil II					
<b>Stichworte</b> Verfahren, Abwasser					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
<b>19 Monate</b>		<b>03.03.2014</b>		<b>31.10.2015</b>	
Projektphase(n) <b>2</b>					
Abschlussbericht					
<b>Bewilligungsempfänger</b>		AQUA-bioCarbon GmbH Rosenstr. 25 a 38685 Langelshiem		Tel 05326 9787552 Fax 05326 9787554	
				Projektleitung AQUA-bioCarbon GmbH	
				Bearbeiter Dr. Peter Karl	
<b>Kooperationspartner</b>					
IGAS		IGASresearch, Landstrasse 88a, 38644 Goslar, Dr. Ernst Joachim Martin			
IUTA		Institut für Energie-und Umwelttechnik e.V., Bliersheimer Str 58-60, 47229 Duisburg, Dr. Jochen Türk			
UDE		Universität Duisburg-Essen, Siedlungswasser- & Abfallwirtschaft, Universitätsstr. 15, 45141 Essen, Prof. Dr. Martin Denecke			
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
Zielsetzung des Projektes war die Optimierung der Verfahrenskombination aus Aktivkoks-Festbett-Biologie (AKFBB) mit nachgeschalteter UV-Oxidation zur Spurenstoffelimination. Dieses Verfahren ermöglicht einen durch Adsorption der Spurenstoffe an den Aktivkoks unterstützten biologischen Abbau mit anschließender oxidativer Substanzelelimination. Das gereinigte Abwasser sollte nach der Behandlung weitgehend frei von Schadstoffen sein und als hygienisch einwandfreies Brauchwasserverwendet werden können.					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
Während der ersten Projektphase konnte der Abbau der Mikroschadstoffe mittels der AKFBB bereits nachgewiesen werden. Die Untersuchungen eines inerten Festbettmaterials im Labormaßstab, welches parallel zur AKFBB auf einer Kläranlage betrieben wurde, lieferte weitere Hinweise auf den biologischen Abbau dieser Stoffe.					
Offen blieben allerdings Fragen des Einflusses verkürzter Verweilzeiten, der Erhöhung des Nährstoffangebotes oder der Verwendung weiterer Festbettmaterialien auf die Elimination der Mikroschadstoffe. Dazu wurden bei verschiedenen Einstellungen der AKFBB und der nachgeschalteten UV-Behandlung sowie der parallel betriebenen Laborreaktoren Proben analysiert und ausgewertet. Zur Charakterisierung des Biofilms wurden Laborreaktoren als bilanzierbare Systeme betrieben und weitergehende Untersuchungen des Biofilms der AKFBB durchgeführt.					
Darüber hinaus sollte eine Bewertung der durch die UV-Oxidation entstehenden Transformationsprodukte durchgeführt werden. Dazu sind ein Suspected-Target Screening und toxikologischen Analysen durchgeführt worden.					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

### ***Modellcharakter des Lösungsweges***

Die AKFBB ist ein einfach in den laufenden Betrieb einer kommunalen Kläranlage zu implementierendes Verfahren zur Mikroschadstoffelimination. Als Zielgruppe gelten Betreiber von kommunalen Kläranlagen und industrielle Einleiter.

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Die Ergebnisse der Projektphase II zeigen, dass eine praktikable Verfahrenskombination aus AKFBB und nachfolgender UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung gefunden wurde, mit der relevante Mikroschadstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihen in den bilanzierbaren Kleinsäulen konnte durch die Zugabe von Glycerin eine Zunahme der unspezifischen Atmungsaktivität erzielt werden. Die Zugabe unterschiedlicher Spurenstoffe zeigt keinen Einfluss weder auf die Diversität, noch auf die Atmung des konditionierten Biofilmes. Die durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss des „Rückspülens“ zeigen hingegen einen negativen Effekt auf die Atmungsaktivität des Filterkörpers und ein vermehrtes Auftreten von eukaryotischen Zellen. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Aktivkokspartikel konnte der Biofilm nachgewiesen und dessen mikrobielle Diversität gezeigt werden. Diese Ergebnisse deuten auf einen durch Adsorption unterstützten biologischen Abbau der Schadstoffe hin.

Mit den hier gewählten optimalen Betriebseinstellungen (Verweilzeit von 1 h in der AKFBB, sowie Durchfluss der UV-Behandlung von 500 L/h und einer Dosierung von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konnten Eliminationsleistungen von 66% für 1H-Benzotriazol, 49% für Carbamazepin, 90% für Ciprofloxacin, 33% für Clarithromycin, 99% für Diclofenac und 65% für Metoprolol erzielt werden. Die für Oberflächengewässer vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen konnten mit den verwendeten Versuchseinstellungen für 1H-Benzotriazol, Ciprofloxacin, Diclofenac und Metoprolol eingehalten werden.

Aus den toxikologischen Untersuchungen zusammen mit der Suspected-Target Analytik konnte gezeigt werden, dass keine relevanten Transformationsprodukte durch die oxidative Benandlung gebildet werden

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Die Ergebnisse des Projektes wurden als Posterpräsentationen auf verschiedenen internationalen und nationalen Tagungen vorgestellt. Des Weiteren sind Projektergebnisse auf der IFAT 2014 und der 6<sup>th</sup> Singapore International Water Week 2014 vorgetragen worden. Darüber hinaus sollen die Ergebnisse in einer nationalen und einer internationalen Zeitschrift veröffentlicht werden.

### ***Fazit***

Die Verfahrenskombination Aktivkoks-Festbett-Biologie mit nachgeschalteter UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung hat sich als ein geeignetes Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen aus Abwasser herausgestellt. Die Implementierung in eine konventionelle Abwasserbehandlung ist einfach umzusetzen. Die ermittelten spezifischen Jahreskosten liegen bei ca. 14 ct/m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser.

## I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis.....	4
II	Abbildungsverzeichnis .....	7
III	Tabellenverzeichnis .....	10
IV	Abkürzungsverzeichnis .....	13
1	Zusammenfassung.....	15
2	Einleitung .....	17
2.1	Ergebnisse der ersten Projektphase.....	18
2.2	Zielsetzung der Projektphase II .....	21
3	Stand der Technik.....	24
4	Material und Methoden .....	29
4.1	Beschreibung der Versuchsanlagen .....	29
4.1.1	Beschreibung der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage .....	29
4.1.2	Beschreibung der Nährstoffdosierung in die AKFBB.....	32
4.1.3	Beschreibung der nachgeschalteten UV-Behandlung.....	32
4.1.4	Beschreibung der parallel betriebenen Laborreaktoren.....	33
4.1.5	Beschreibung der Kleinreaktoren .....	34
4.2	Betrieb der Versuchsanlagen und Beschreibung der Probenahme .....	36
4.2.1	Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage .....	36
4.2.2	UV-Behandlung .....	40
4.2.3	Laborreaktoren .....	42
4.2.4	Kleinreaktoren .....	43
4.3	Analytische Methoden .....	46
4.3.1	Bestimmung der Basisparameter .....	46

4.3.2	Analytik der biologischen Parameter nach TrinkwV .....	47
4.3.3	Bestimmung der Mikroschadstoffe .....	48
4.3.4	Suspected-Target Screening .....	50
4.3.5	Wirkungsbezogene Analytik .....	51
4.3.6	Zelltoxizität und Genotoxizität.....	52
4.3.7	Respirationsmessung .....	54
4.3.8	Fluoreszenz <i>in situ</i> Hybridisierung.....	55
4.3.9	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	55
5	Ergebnisse und Diskussion .....	57
5.1	Einführung des Bewertungsprinzips anhand der Ergebnisse des Screenings des Ablaufs des Klärwerks Innerstetal (IUTA) .....	57
5.2	Verkürzung der Verweilzeit (AP 1) (IGAS, IUTA).....	59
5.3	Zudosierung von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zur UV-Behandlung (AP 2).....	65
5.4	Betrieb der UV-Behandlung im Kontibetrieb .....	68
5.5	Ermittlung der Optimalen Betriebszustände für die AKFBB und die nachgeschaltete UV-Behandlung (AP 1 + AP 2) .....	68
5.6	Verhalten der AKFBB bei Erhöhung des Nährstoffangebotes (AP 3) .....	71
5.7	Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte (AP 4).....	73
5.7.1	Ergebnisse des Suspected-Target Screenings .....	73
5.7.2	Ergebnisse der toxikologischen Untersuchungen.....	75
5.8	Ergebnisse zur Untersuchung weiterer geeigneter Festbettmaterialien (AP 5) .....	79
5.9	Ergebnisse der Kleinreaktoren im Labormaßstab.....	82
5.10	Mikrobiologische Charakterisierung der Biofilms (AP 6).....	82

5.10.1	Respirationsanalysen und Charakterisierung des Biofilms mittels FISH .....	83
5.10.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Biofilms .....	88
5.11	Wirtschaftlichkeitsanalyse (AP 7) .....	92
5.11.1	Kostenermittlung anhand der durchgeführten Versuche .....	92
5.11.2	Kostenbetrachtung anhand abgeschätzter Verfahrensbedingungen .	96
5.11.3	Kostenvergleich mit anderen Verfahren der gezielten Mikroschadstoffelimination aus Abwasser.....	97
6	Fazit .....	100
7	Veröffentlichungen .....	102
8	Kapitelbearbeitung .....	104
9	Literatur .....	106
10	Anhang.....	113

## II **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1:	Box-Plot der Eliminationsleistungen des Inertreaktors bei einer Verweilzeit von 10 Stunden mit Mittelwert, Median, Minimalwert, Maximalwert, 25. und 75. Perzentil für ausgewählte Mikroschadstoffe. ....	20
Abbildung 2:	Prinzipskizze der im Ablauf des KWI installierten AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung vor (links) dem Umbau und nach (rechts) dem Umbau.....	31
Abbildung 3:	Schematischer Aufbau der Kleinreaktoren (1 Vorlagebehälter, 2 Schlauchpumpe, 3 Zeitschaltuhr, 4 Filterbett, 5 Überfall, 6 Druckluftanschluss, 7 Sammelbehälter). ....	35
Abbildung 4:	Eliminationsleistungen der AKFBB bei einer Verweilzeit von einer Stunde über die gesamte Projektlaufzeit. Die mittlere Elimination mit der Schwankungsbreite ist in rot dargestellt. ....	59
Abbildung 5:	Zulauf- und Ablaufkonzentrationen des Analgetikums Diclofenac bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der AKFBB mit möglicher Umweltqualitätsnorm. ....	62
Abbildung 6:	Mittlere Eliminationsleistungen der AKFBB bei verschiedenen Betriebszuständen mit der Anzahl der durchgeführten Experimente für die ausgewählten Mikroschadstoffe. ....	63
Abbildung 7:	Mittlere Eliminationsraten des Analgetikums Diclofenac bei verschiedenen Betriebsweisen der UV- Oxidation. ....	65
Abbildung 8:	Vergleichende Darstellung der mittleren Eliminationsleistung der AKFBB bei einer Verweilzeit von 1 h über die gesamte Projektlaufzeit (rot) und den Ergebnissen der beiden Versuche mit erhöhtem Nährstoffangebot. ....	72

Abbildung 9:	Scoreplot der Hauptkomponentenanalyse der Proben Zulauf AKFBB, Zulauf UV und Ablauf UV der beiden Probenserien vom 21.05.2015 und vom 24.06.2015.....	75
Abbildung 10:	Zytotoxizität der angereicherten Proben in drei verschiedenen Verdünnungsstufen. ....	76
Abbildung 11:	Genotoxizität der untersuchten Proben mittels A: Alkaline Comet Assay und B: Mikrokerntest. Es konnten keine genotoxischen Effekte nachgewiesen werden.....	77
Abbildung 12:	Mittlere Eliminationsraten der beiden Laborreaktoren im Vergleich zu den Eliminationsleistungen der AKFBB (rot) bei einer VWZ von 1 h mit (schraffiert) und ohne (einfarbige Füllung) Erhöhung des Nährstoffangebotes. ....	80
Abbildung 13:	Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen. a) Behälter 2 in Versuchsreihe 1; b) Behälter 2 ins Versuchsreihe 1; c) Behälter 8 in Versuchsreihe 2; d) Behälter 1 in Versuchsreihe 2. (Die Länge des weißen Balkens entspricht 20 µm) .....	84
Abbildung 14:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks-AKFBB-Pilotanlage. Ausbildung eines Biofilms an Aktivkokspartikeln. (I) Induktionsphase, (II+III) Wachstumsphase, (IV) Plateauphase .....	89
Abbildung 15:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Bakterienmorphologie. (I) einzelne Kokke, (II) kokkoide Zellpakete, (III) plumpe Stäbchen, (IV) schlanke Stäbchen, (V) kokkoide Stäbchen, (VI) gewundene Stäbchen. (verschiedene Vergrößerungen) .....	90
Abbildung 16:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks-AKFBB-Pilotanlage. Diatomeen (I-III) und Amöben (IV) leben in enger Nachbarschaft zum Biofilm.....	90
Abbildung 17:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks – Laborreaktor. Beispielhaft sind hier die Aufnahmen von Aktivkoks	



	des Laborreaktors 4 der Uni DuE gezeigt. (I) Induktionsphase, (II-III) Wachstumsphase, (IV) Plateauphase. ....	91
Abbildung 18:	Spezifische Jahreskosten inklusive Nachbehandlung für Ozon-, PAK- und GAK-Anlagen in der Schweiz, Baden-Württemberg und NRW (Herbst 2016).....	98
Abbildung 19:	Spezifische Jahreskosten der AKFBB mit und ohne nachgeschalteter AOP-Behandlung implementiert in die spezifischen Jahreskosten nach Hillenbrandt 2014. ....	99

### III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eliminationsleistungen ausgewählter Spurenstoffe bei einer Versuchseinstellung zu Beginn und zu Ende der Untersuchungen der ersten Projektphase der AKFBB bei einer Verweilzeit von 1 h in [%]. .	19
Tabelle 2:	Zusammensetzung des synthetischen Kläranlagenablaufs.....	34
Tabelle 3:	Berechnete Verweilzeiten aus der Durchflussmenge AKFBB. ....	37
Tabelle 4:	Kennzeichnung der Probenahmestellen.....	38
Tabelle 5:	Übersicht über die durchgeführten Probenahmen mit den Versuchseinstellungen, sowie der Rückspülungen. ....	39
Tabelle 6:	Durchlaufzeiten und Energieeinträge der nachgeschalteten UV-Oxidation. ....	40
Tabelle 7:	Übersicht über die durchgeführten Probenahmen Laborreaktoren KWI. . .....	43
Tabelle 8:	Konzentrationen der Beschickung der Mikroschadstoffe zur Ermittlung ihres Einflusses auf die Eliminationsleistung. ....	44
Tabelle 9:	Versuchsbedingungen von Versuchsreihe 2 zur Ermittlung des Einflusses einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle auf die Eliminationsleistung.....	46
Tabelle 10:	Bewertungsmaßstab der Mikroschadstoffkonzentrationen im Ablauf des Klärwerks Innerstetal. ....	57
Tabelle 11:	Bewertung der Ablaufkonzentrationen des KWI im Rahmen des Screenings. ....	58
Tabelle 12:	Mittlere Zulauf- und Ablaufkonzentrationen aus den Projektphasen I und II ohne Erhöhung des Nährstoffangebotes bei verschiedenen Verweilzeiten mit Bewertung hinsichtlich möglicher UQN für Oberflächengewässer.....	61



Tabelle 13: Ermittelte Ablaufkonzentrationen verschiedener Mikroschadstoffe bei verschiedenen Durchlaufmengen durch die UV-Anlage und einer Zugabe von 10 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L.....	66
Tabelle 14: Desinfektionswirkung der UV-Anlage in Kombination mit der Zugabe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> unterschiedlicher Konzentrationen. ....	68
Tabelle 15: Mittelwerte der Eliminationsraten der AKFBB und der nachgeschalteten UV-Oxidation bei den ermittelten optimalen Betriebsbedingungen von einer Verweilzeit in der AKFBB und einer H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zugabe von 10 ppm bei einem Durchfluss durch die UV-Anlage von 500 L/h mit der Bewertung der erzielten Ablaufkonzentrationen (n = 2).....	69
Tabelle 16: Überblick der Mittelwerte der Messergebnisse nach TrinkwV und AbwV* bei den optimalen Bedingungen von 1 h VWZ AKFBB und 10 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (n=2).....	70
Tabelle 17: Desinfektionswirkung bei einmaligem Durchfluss durch die UV-Anlage bei 500 L/h in Kombination mit 10 ppm Wasserstoffperoxid n=2 (KBE= Koloniebildende Einheiten).....	71
Tabelle 18: Im Ablauf der UV-Behandlung gemessene potentielle Transformationsprodukte. ....	74
Tabelle 19: Ergebnisse der Untersuchungen auf estrogene und androgene Effekte in den Wasserproben (n = 4).....	78
Tabelle 20: Mittelwerte der beiden Laborreaktoren bei 1h Verweilzeit mit und ohne Nährstoff im Vergleich zum Zulauf.....	81
Tabelle 21: Auswertung der FISH-Untersuchungen im Anschluss an die erste Versuchsreihe.....	85
Tabelle 22: Auswertung der FISH-Untersuchungen im Anschluss an die zweite Versuchsreihe.....	86

Tabelle 23: Spezifische und unspezifische Respirationsaktivität von Aktivkoksproben aus Versuchsreihe 1.....	87
Tabelle 24: Spezifische und unspezifische Respirationsaktivität von Aktivkoksproben aus Versuchsreihe 2.....	87
Tabelle 25: Vergleichende Darstellung der Kosten für den Neubau einer 4. Reinigungsstufe bestehend aus AKFBB und AKFBB mit nachgeschalteter AOP-Behandlung. ....	95
Tabelle 26: Alternative Berechnung der spezifischen Kosten [€/m <sup>3</sup> ] bei verschiedenen Betriebseinstellungen der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung. ....	96

## IV Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
·OH	OH-Radikal	
AbC	AQUA bioCarbon GmbH	
AK	Aktivkoks	
AKFBB	Aktivkoks-Festbett-Biologie	
AOP	erweiterte Oxidationsverfahren	
AP	Arbeitspaket	
ASE	Beschleunigte Lösemittelextraktion	
A-YAS	<i>Arxula adenivorans</i> yeast androgen screen	
A-YES	<i>Arxula adenivorans</i> yeast estrogen screen	
BAC	Biological activated carbon	
BCYE	Buffered Charcoal Yeast Extract	
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf	
CCA	Chromogener Coliformen Agar	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	
D N A	Desoxyribonukleinsäure	
Da	Dalton	Da
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt	
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff	
EE2	17a-Ethinylestradiol	
EMSR	Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik	
ESI	Elektrosprayionisation	
EU	Europäische Union	
EW	Einwohnerwert	
FISH	Fluoreszenz- <i>in-situ</i> -Hybridisierung	
FU	Frequenzumrichter	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
GVPC	Glycine Vancomycin Polymyxin B Cycloheximide Agar	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid	
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie	
hAR	Humaner Androgenrezeptor	
hER $\alpha$	Humaner Östrogenrezeptor $\alpha$	
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry	
IGAS	IGAS research	

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
IS	Interner Standard	
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.	
KA	Kläranlage	
KBE	Koloniebildende Einheit	
KWI	Klärwerk Innerstetal	
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungsverhältnis	
ms	Millisekunde	ms
MT	Maschinentechik	
N	Stickstoff	
OGewV	Oberflächengewässerverordnung	
P	Phosphor	
PCA	Hauptkomponentenanalyse	
PNEC	Predicted no effect concentration	
PP	Polypropylen	
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
QC	Qualitätskontrolle	
Q-TOF-MS	Quadrupolflugzeitmassenspektrometer	
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
SAK	Spektraler Absorptions Koeffizient	
SPE	Festphasenextraktion	
T	(UV) Transmission	%
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff	
TP	Transformationsprodukte	
TrinkwV	Trinkwasserverordnung (2001)	
UDE	Universität Duisburg-Essen	
UQN	Umweltqualitätsnorm	
UV	Ultraviolett	
VE	Vollentsalzt	
VWZ	Verweilzeit	
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie	

## 1 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der zweiten Projektphase des durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes mit dem Aktenzeichen 28739/02-23 zeigen, dass eine praktikable Verfahrenskombination aus AKFBB und nachgeschalteter UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung gefunden wurde, mit der relevante Mikroschadstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihen in den bilanzierbaren Kleinsäulen und der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Aktivkokspartikel konnte durch die Zugabe von Glycerin eine Zunahme der unspezifischen Atmungsaktivität erzielt werden. Die Zugabe unterschiedlicher Spurenstoffe zeigt keinen Einfluss auf die Diversität, sowie auf die Atmung des konditionierten Biofilmes. Die durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss des „Rückspülens“ zeigen hingegen einen negativen Effekt auf die Atmungsaktivität des Filterkörpers und ein vermehrtes Auftreten von eukaryotischen Zellen. Die ermittelten Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten weiterhin auf einen durch Adsorption unterstützten biologischen Abbau der Schadstoffe hin.

Mit den hier gewählten optimalen Betriebseinstellungen (Verweilzeit von 1 h in der AKFBB, sowie Durchfluss der UV-Behandlung von 500 L/h und einer Dosierung von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konnten Eliminationsleistungen von 66% für 1*H*-Benzotriazol, 49% für Carbamazepin, 90% für Ciprofloxacin, 33% für Clarithromycin, 99% für Diclofenac und 65% für Metoprolol erzielt werden. Die für Oberflächengewässer vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen konnten mit den gewählten Versuchseinstellungen für 1*H*-Benzotriazol, Ciprofloxacin, Diclofenac und Metoprolol eingehalten werden.

Aus der Kombination von Suspected-Target Screening und toxikologischen Untersuchungen konnte geschlossen werden, dass keine relevanten Transformationsprodukte durch die UV-Behandlung gebildet wurden.

Die Aktivkoks-Festbett-Biologie in Verbindung mit einer nachgeschalteten UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung hat sich somit als ein effektives Verfahren zur Reduktion von Mikroverunreinigungen als auch östrogenen Effekte aus kommunalem Abwasser erwiesen. Zudem ist die Unterschreitung des für die Abwasserabgabe relevanten CSB-Wertes von 20 mg/L im Ablauf durch diese erweiterte Abwasserbehandlung möglich. Die ermittelten spezifischen Jahreskosten je m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser liegen bei ca. 14 ct. Bei Verwendung vorhandener Bauwerke wie beispielsweise der Umrüstung einer Filtrationsanlage können die Jahreskosten wesentlich niedriger ausfallen. Die Integration in die vorhandene Infrastruktur einer Kläranlage sowie die Ermittlung von Investitions- und Jahreskosten muss im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für jedes einzelne Projekt ermittelt werden.



## 2 Einleitung

Die Elimination von Arzneimittelrückständen und Haushaltschemikalien, welche auch als PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products) bezeichnet werden, erfolgt in konventionellen Kläranlagen nur unzureichend. Kläranlagen-Abläufe stellen somit Punktquellen für den Eintrag von organischen Spurenstoffen in Oberflächengewässer dar (UBA 85/2014). PPCPs und weitere organische Spurenstoffe werden mittlerweile in den meisten von Kläranlagen beeinflussten Oberflächengewässern, teilweise bereits in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen, nachgewiesen (UBA 2015). In Ballungsräumen mit Trinkwasseraufbereitung aus Grund- und Oberflächengewässern stellen diese auch die Wasserversorger vor große Herausforderungen (Reine Ruhr 2014).

Europaweit werden derzeit Umweltqualitätsnormen (UQN) für verschiedene Mikroschadstoffe, z. B. aus den Gruppen der estrogen aktiven Substanzen oder der Arzneimittelwirkstoffe für Oberflächengewässer diskutiert (EU 2015). Anhand dieser Diskussion werden verbindliche Grenzwerte für Kläranlagenbetreiber immer wahrscheinlicher.

Zur Lösung dieser Problematik gibt es verschiedene Ansätze, die sich in zwei Gruppen, oxidative und adsorptive Verfahren, einteilen lassen (Metzger 2015). Als Beispiele für oxidative Verfahren können die Ozonung oder UV-Oxidation genannt werden. Zur Gruppe der adsorptiven Verfahren gehört die Aktivkohle-Adsorption als Festbett oder Pulveraktivkohle-Dosierung. Da hier die Stoffe an das Adsorbens angelagert werden, erfolgt die eigentliche Entfernung aus dem Wasserkreislauf durch Austausch oder Regeneration der Aktivkohle. Der Nachteil dieses Systems ergibt sich aus dieser Eigenschaft, da jeder Wechsel des Mediums mit Kosten verbunden ist und somit jede Verlängerung der Standzeiten wirtschaftliche Vorteile bietet.

Ein möglicher Ansatz, um diesem Problem entgegenzuwirken, kann die Verwendung von Aktivkoks als Festbett-Bioreaktor sein. Aktivkoks weist im Vergleich zu Aktivkohle eine geringere spezifische Oberfläche und eine andere Porengrößenverteilung aus. Das Mikroporenvolumen ist geringen, allerdings zeigt

Aktivkoksdeutlichere Häufigkeitspeaks bei Meso- und Makroporen, wodurch eine Anlagerung und Immobilisierung von Mikroorganismen und folglich die Bildung eines Biofilms begünstigt werden. Ein durch Adsorption unterstützter biologischer Abbau von organischen Verunreinigungen ist damit möglich und wirkt sich positiv auf die Standzeiten des Filtermediums aus. Ebenso findet durch die Wechselwirkung von Adsorption und biologischem Abbau eine stete Regeneration des Aktivkoks-Festbettmaterials während des laufenden Betriebes statt. Die nachgeschaltete UV-Behandlung dient nicht nur der Hygienisierung des Abwassers, sondern ermöglicht einen weiteren Abbau der vorhandenen Spurenstoffe. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid-Lösung kann der Abbau noch weiter gesteigert werden.

Das Verfahren der Aktivkoks-Festbett Biologie-(AKFBB) wurde erstmals im Rahmen eines Gastbeitrags im NEPTUNE-Projekt ([www.eu-neptune.org](http://www.eu-neptune.org)) im Hinblick auf die Entfernung organischer Mikroverunreinigungen evaluiert. Die Ergebnisse führten zu einer ersten durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderte Untersuchungsphase. Die Ergebnisse dieser ersten Projektphase sind in folgendem Kapitel zusammenfassend dargestellt.

## **2.1 Ergebnisse der ersten Projektphase**

Während der einjährigen Projektlaufzeit konnte der Abbau von ausgewählten organischen Spurenstoffen bei verschiedenen Verweilzeiten mittels AKFBB ermittelt werden. Beispielhaft sind die Eliminationsleistungen ausgewählter Spurenstoffe bei einer Verweilzeit von einer Stunde zu Beginn und zu Ende der ersten Projektphase in Tabelle 1 als prozentuale Elimination angegeben.

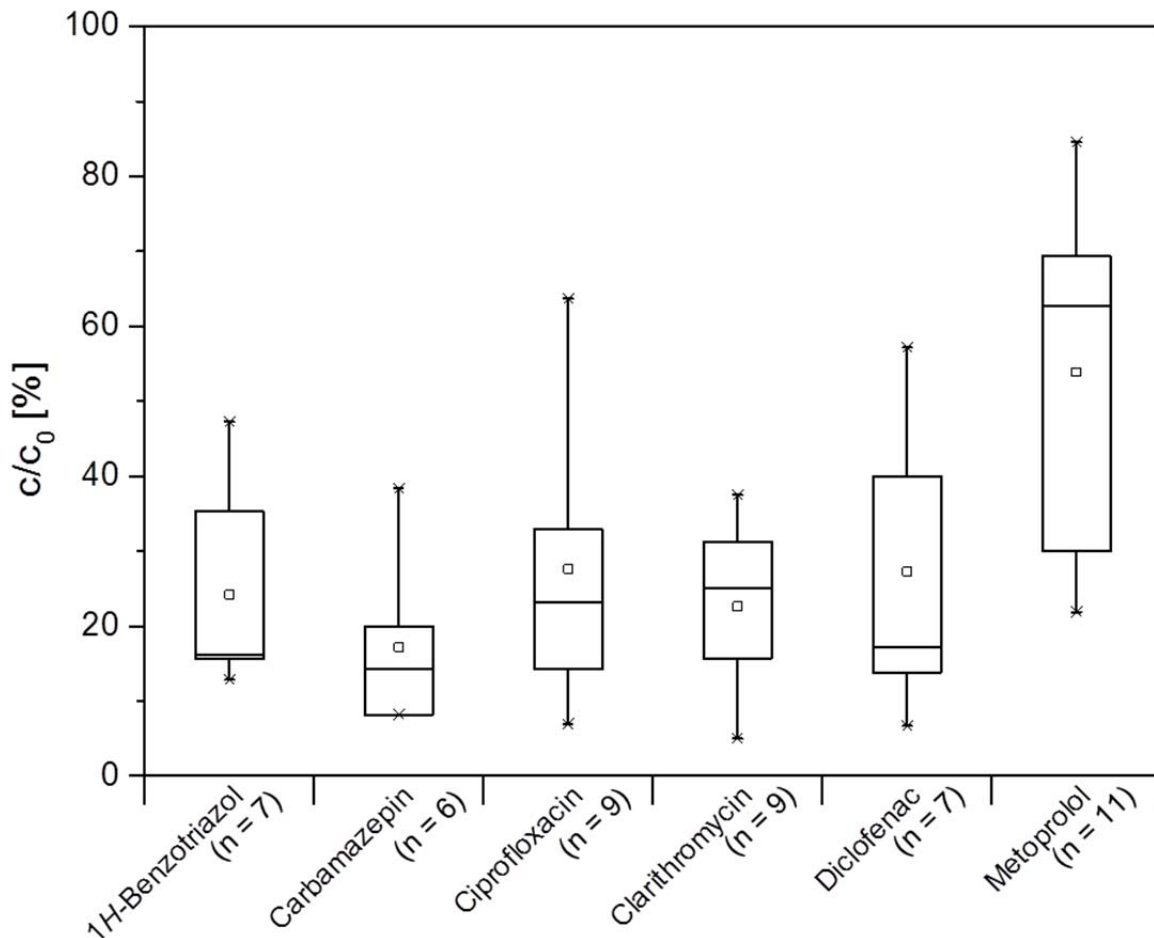
**Tabelle 1:** Eliminationsleistungen ausgewählter Spurenstoffe bei einer Versuchseinstellung zu Beginn und zu Ende der Untersuchungen der ersten Projektphase der AKFBB bei einer Verweilzeit von 1 h in [%].

<b>Datum der Probenahme</b>		<b>08.10.2012</b>	<b>22.10.2012</b>	<b>29.10.2012</b>	<b>25.02.2013</b>
<b>Elimination</b> [%]	1H-Benzotriazol	76	70	64	60
	Carbamazepin	27	44	42	28
	Diclofenac	65	74	52	69
	Metoprolol	53	64	52	65
	Sulfamethoxazol	26	24	22	n.a.

Ein einheitlicher signifikanter Rückgang der spezifischen Eliminationsleistung über den gesamten Versuchszeitraum konnte nicht beobachtet werden. Die erzielten Ergebnisse deuten auf einen relativ konstanten biologischen Abbau der Spurenstoffe hin. In einem rein adsorptiven Prozess würde die Eliminationsleistung der AKFBB bei Erschöpfung der Adsorptionskapazität mit der Zeit nachlassen.

Durch eine Erhöhung der Verweilzeit von einer auf zwei Stunden kann der Abbau der organischen Spurenstoffe z. T. deutlich erhöht werden. Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit auf fünf Stunden führte jedoch nicht bei allen Spurenstoffen zu einer weiteren signifikant erhöhten Elimination.

Auch die Theorie des adsorptiv unterstützten biologischen Abbaus konnte anhand von Respirationsanalysen während der ersten Projektphase bereits gestützt werden. Zu diesem Zweck ist parallel zur AKFBB ein Referenzreaktor mit einem Festbettvolumen von 30 L betrieben worden. Das Festbett bestand aus inertem Material (gebrannte Tonkugeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 mm). Durch die Verwendung von Blähton als inertes Material kann in diesem Reaktor ein adsorptiver Abbau der Spurenstoffe weitgehend ausgeschlossen werden. Der Inertreaktor ist mit einer Verweilzeit von 10 Stunden betrieben worden. Die Eliminationsraten über den gesamten Versuchszeitraum (10/2012 bis 03/2013) sind in folgender Abbildung mit 25. und 75. Quartil und den Minimal- und Maximalwerten der Elimination angegeben (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Box-Plot der Eliminationsleistungen des Inertreaktors bei einer Verweilzeit von 10 Stunden mit Mittelwert, Median, Minimalwert, Maximalwert, 25. und 75. Perzentil für ausgewählte Mikro-schadstoffe.

Eine Hygienisierung des Abwassers wurde ebenfalls erreicht. Das Abwasser konnte soweit desinfiziert werden, dass es als Brauchwasser verwendet werden konnte. In allen untersuchten Proben nach der UV-Behandlung konnte der Grenzwert der Koloniezahl bei 22 °C nach Trinkwasserverordnung (TrinkwV) für Kleinanlagen zur Eigenversorgung eingehalten werden.

## 2.2 Zielsetzung der Projektphase II

Aus den Ergebnissen der ersten Projektphase haben sich weitere Fragestellungen ergeben. So sollte zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit in der zweiten Projektphase eine Reduktion der Verweilzeit des zu behandelnden Abwassers in der AKFBB auf 30 Minuten untersucht werden.

Die Untersuchungen zur Kombination von UV und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) war in der Phase I ursprünglich nicht Gegenstand des Projektes. Durch die UV Behandlung sollte der Ablauf der AKFBB lediglich desinfiziert werden. Das der AKFBB nachgeschaltete erweiterte Oxidationsverfahren (advanced oxidation process – AOP) führte in ersten orientierenden Messungen zu einem zusätzlichen Abbau der Spurenstoffe.

Ein weiteres Ziel war es, eine Verbesserung des biologischen Abbaus der Spurenstoffe durch die AKFBB zu erreichen. Dazu sollten durch die Zuführung von einer leicht zu verstoffwechselnden Kohlenstoff-Quelle die Lebensbedingungen der Mikroorganismen im Biofilm auf dem Aktivkoks verbessert werden. Der Grund hierfür war die Ermittlung etwas höherer Eliminationsraten der Spurenstoffe durch die AKFBB während des Gastbeitrages im NEPTUNE-Projekt bei höheren CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) Werten im Zulauf der AKFBB verglichen mit CSB Werten im Rahmen der ersten Projektphase (Karl 2014). Durch einen höheren CSB und ein größeres Nährstoffangebot konnten vermutlich höhere Eliminationsleistungen erzielt werden. Des Weiteren soll die Biozönose des Biofilms weiter charakterisiert werden.

Da der biologische Abbau der Spurenstoffe bereits in der ersten Projektphase durch die Beprobung eines mit inertem Festbettmaterial befüllten Laborreaktors nachgewiesen wurde, sollte im Rahmen der zweiten Projektphase ein Misch-Festbett (Aktivkoks-Zeolith) als alternative Verfahrensvariante im Labormaßstab mit einem Festbettvolumen von ca. 100 L eingesetzt werden. In Voruntersuchungen konnte für das Mischbett ein besserer CSB-Abbau beobachtet werden. Der Reaktor wurde parallel zu der AKFBB betrieben. Zur guten Vergleichbarkeit der Eliminationsleistung

des Mischbettes ist ein weiterer Labor-Bioreaktor mit Aktivkoks der gleichen Qualität der AKFBB betrieben worden. Beide Reaktoren wurden mit einer Verweilzeit von 1 Stunde aus dem Zulauf zur AKFBB beschickt.

Neben den Untersuchungen zum Substanzabbau wurde weiterhin an der Charakterisierung des Biofilms mittels Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung (FISH) gearbeitet. Dazu sind Untersuchungen des Aktivkoks der AKFBB Versuche in einem bilanzierbaren System (Kleinreaktoren) Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses der Spurenstoffkonzentration, sowie der Konzentration des verfügbaren organisch gebundenen Kohlenstoffes auf die Biofilmbildung durchgeführt worden.

Die gewählte Verfahrenskombination sollte daraufhin untersucht werden ob eine sichere Unterschreitung des für die Abwasserabgabe relevanten CSB-Wertes von 20 mg/L im Ablauf des Klärwerks Innerstetal (KWI) möglich ist. Dies könnte einen wesentlichen Beitrag zu Wirtschaftlichkeit und Akzeptanz der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Oxidation liefern.

Da bei der oxidativen Behandlung von Abwasser die Entstehung von kritischen Abbauprodukten nicht auszuschließen ist, wurde eine Betrachtung der entstehenden Transformationsprodukte (TP) in die Auswertung mit einbezogen.

Die Aufklärung der entstehenden TP ist jedoch extrem aufwändig. Aus diesem Grund ist im Rahmen des Projektes ein sogenanntes Suspected-Target Screening auf bekannte Transformationsprodukte durchgeführt worden. Mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) sollten signifikante Unterschiede zwischen den zu untersuchenden Proben analysiert und evtl. neu gebildete Transformationsprodukte charakterisiert werden. Die semipolaren Komponenten wurden dabei für die Untersuchungen mittels Umkehrphase flüssigkeitschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch mit einem hochauflösendem Quadrupolflugzeit-massenspektrometer (Q-TOF-MS) analysiert. Hierbei ist das Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) des Vorläufer-Ions der durch Elektrospray ionisierten (ESI) Substanz bestimmt worden. Parallel wurde das Vorläufer-Ion der Komponente mittels stoßinduzierter Dissoziation fragmentiert und die erzeugten Produkt-Ionen dieser

Substanz aufgenommen. Bei den Untersuchungen wurde auf die im Rahmen des IGF Forschungsvorhabens „Oxidationsnebenprodukte“ erstellte Datenbank zurückgegriffen. Die Datenbank umfasst Informationen zu 351 Transformationsprodukten von 32 Substanzen (Türk 2011, Schmidt 2014).

Zur Erfassung und Bewertung der Toxizität der Abwasserproben vor und nach der oxidativen Behandlung sind toxikologische Untersuchungen im Zulauf der AKFBB und im Zulauf und Ablauf der UV-Behandlung durchgeführt worden. Dabei sind die allgemeine Zelltoxizität mittels MTT-Assay, östrogene und androgene Effekte mittels A-YES und A-YAS und die Genotoxizität mittels Alkaline Comet Assay und Mikrokern Assay untersucht worden. Die Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte ist von entscheidender Bedeutung, da in vielen Studien gezeigt wurde, dass die Effekte eines komplexen Gemisches nicht durch eine Addition der Effekte der Einzelsubstanzen dargestellt werden kann. Des Weiteren können additive oder synergistische Wirkungen auftreten oder maskierte Effekte reduziert werden.

Die Ziele von Projektphase II resultieren in folgenden Arbeitspaketen (AP):

- AP 1: Verkürzung der Verweilzeiten
- AP 2: Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur UV-Oxidation
- AP 3: Optimierte Nährstoffverhältnisse
- AP 4: Bewertung von Transformationsprodukten
- AP 5: Kleinreaktorversuche zur Untersuchung weiterer geeigneter Festbettmaterialien
- AP 6: Mikrobiologische Charakterisierung des Biofilms
- AP 7: Wirtschaftlichkeitsanalyse
- AP 8: Berichtserstellung und Veröffentlichungen



### 3 Stand der Technik

In der kommunalen Abwasserbehandlung sind Belebtschlammanlagen Stand der Technik. Diese sind darauf ausgelegt, die Kohlenstofffracht im Wasser wie BSB<sub>5</sub> (biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen), CSB oder TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) zu eliminieren. Hinzu gekommen sind in den letzten Jahrzehnten die Stickstoffeliminierung (Nitrifikation/Denitrifikation) und im letzten Jahrzehnt die Phosphorfällung, so dass die Elimination dieser Parameter derzeit als weitgehend gut gelöst gilt. So konnten z. B. im Jahr 2014 die Anforderungen der EU hinsichtlich der Reinigungsleistung der deutschen Kläranlagen erfüllt bzw. deutlich übertroffen werden (DWA-Leistungsvergleich 2014)).

Nicht abschließend gelöst ist hingegen die Elimination von organischen Mikroverunreinigungen aus Abwässern. Ein erheblicher Teil dieser Substanzen wird in der kommunalen Abwasserbehandlung nicht vollständig eliminiert und gelangt über die Vorfluter in Oberflächengewässer. Hierdurch kann es zu Verletzungen der Qualitätskriterien für Oberflächengewässer sowie ggf. zu Problemen bei der Trinkwasseraufarbeitung (aus Oberflächengewässern) kommen. Qualitätsziele für Oberflächengewässer sind dabei in der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) geregelt (EU 2000). Dabei wurden für 33 Substanzen (prioritäre Stoffe) Grenzwerte für Oberflächengewässer angegeben. Die Liste wurde 2013 auf 45 prioritäre Stoffe aufgestockt. Neben der Ergänzung der prioritären Stoffe wurden auch 3 Stoffe (Diclofenac, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und 17 $\beta$ -Estradiol) auf eine sogenannte Beobachtungsliste gesetzt (EU 2013). Somit werden europaweit erstmals auch Grenzwerte für ein Arzneimittel und zwei Hormone diskutiert. Die Beobachtungsliste wurde 2015 um weitere Substanzen z. B. aus den Gruppen der Antibiotika und Neonicotinoide ergänzt (EU 2015).

Eine Möglichkeit zur effektiven Reduzierung der Mikroschadstoffe aus Kläranlagenabläufen stellt die Aktivkohlsfestbett-Technologie mit einer nachgeschalteten Oxidation dar (Karl 2014). Die Wirksamkeit des Substanzabbaus



mittels einer Kombination aus Adsorption und biologischem Abbau ist bereits aus natürlichen Ökosystemen bekannt (Wishansky 1997).

BAC-Filtration (biological activated carbon filtration) bezeichnet eine Aktivkohle- bzw. Aktivkoks-Behandlung von Wasser oder Abwasser, bei der zusätzlich die aerobe, mikrobielle Aktivität durch den natürlichen Sauerstoffgehalt im Wasser und ggf. durch eine „Impfung“ mit Bakterienkulturen unterstützt wird. Die Bildung eines Biofilms an der porösen Oberfläche wird angeregt (Rattier 2012). Der mikrobiologische Bewuchs wird durch Oberflächeneigenschaften beeinflusst. So ist eine Biofilmbildung auf GAK (granulierte Aktivkohle) oder Aktivkoks begünstigt, da aufgrund der zerklüfteten Oberfläche unzählige Nischen entstehen, in denen der Biofilm weniger hydraulischen Scherkräften durch vorbeiströmendes Wasser ausgesetzt ist. Weiterhin verbessern die adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle die Bioverfügbarkeit von Substrat und Sauerstoff (Jin 2013). Schwer abbaubare Substanzen können somit in einem ersten Schritt adsorbiert und dann langsam biologisch abgebaut werden. Dadurch ist eine Regenerierung von Aktivkohle während des laufenden Betriebes teilweise möglich. Des Weiteren sind die sessilen Mikroorganismen aufgrund ihrer Einbettung in einen Biofilm wesentlich unempfindlicher gegenüber toxischen Einflüssen (Rakmi 2009).

Die AKFBB mit einem Festbett aus Aktivkoks, einer schwach aktivierten Aktivkohle, verhält sich durch Belüftung und „Bioregeneration“ des Festbettes wie ein BAC. Diese Art der „Bioregeneration“ ist bereits in der Trinkwasserreinigung mit Aktivkohlefiltern beobachtet und charakterisiert worden. Auch konnte in der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von Ammonium, TOC, oder auch organischen Verunreinigungen durch die teilweise Regeneration der GAK-Filter im laufenden Betrieb eine Verlängerung der Filterstandzeiten beobachtet werden (Scholz 1997). Das Phänomen der Bioregeneration wurde ebenfalls bei der adsorptiven Entfernung von Mikroschadstoffen aus Abwässern mittels Aktivkohlefiltern beobachtet (Lesage 2010, Rattier 2012, Rattier 2013).

Eine Überwachung bzw. Kontrolle des Biofilms ist jedoch notwendig, da genügend Nährstoffe (Stickstoff- (N) und Phosphor (P)-Zufuhr) vorhanden sein müssen. Durch

ein Überangebot an Nährstoffen kann andererseits ein übermäßiger Biomassezuwachs auch zu einer Blockierung des Filters führen. Eine regelmäßige Rückspülung zur Entfernung von überschüssiger Biomasse kann dann notwendig werden (Scholz 1997). Durch die Kombination eines BAC-Modules mit einer nachgeschalteten Desinfektionsstufe kann diese durch die geringere benötigte Desinfektionsmittelmengen möglicherweise kostengünstiger gestaltet werden (Scholz 1997). Gerrity et al. beschreiben die Kombination der Verfahren Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit BAC bei der Trinkwasseraufbereitung als brauchbare oder sogar gleichwertige Alternative zu den „Standard“-Methoden der Trinkwasseraufbereitung wie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Grundwasseranreicherung (Gerrity 2011).

Bereits in der ersten Projektphase konnte festgestellt werden, dass die nachgeschaltete UV-Desinfektion nicht ausschließlich eine Senkung des Rest-CSB und eine Desinfektion des Abwassers zur Folge hatte, sondern auch zu einer weiteren Reduktion der Mikroschadstoffe führte. Die Elimination der betrachteten Spurenstoffe war insbesondere bei der mehrfachen Behandlung des Abwassers mittels UV-Oxidation erheblich. Der Abbau organischer Spurenstoffe mittels UV-Oxidation basiert neben der direkten und indirekten Photolyse auf der Oxidation durch OH-Radikale ( $\bullet$ OH). Bei der direkten Photolyse wird Licht einer bestimmten Wellenlänge vom Molekül absorbiert und dieses so in einen energetisch höheren Zustand überführt. Der eigentliche Abbaumechanismus besteht aus komplexen Folgereaktionen und ist stark systemspezifisch. Beim UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verfahren wird durch die Spaltung von dosiertem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Konzentration der  $\bullet$ OH erhöht (Souza 2014). Zur Oxidation von organischen Spurenstoffen stehen jedoch nicht alle gebildeten  $\bullet$ OH zur Verfügung, da es eine Reihe konkurrierender Reaktionen, wie die Reaktion mit gelöstem organischen Material, gibt (Keen 2013). Durch die Solvatisierung der  $\bullet$ OH während ihrer Entstehung in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Homolyse kann es z. B. durch den sogenannten Käfigeffekt zu einer direkten Rückbildung zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kommen (Rosario-Ortiz 2010). Darüber hinaus können zu hohe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konzentrationen ebenfalls zur Auslöschung von  $\bullet$ OH beitragen (Parsons 2004). Neben der Oxidation durch  $\bullet$ OH kommt es bei UV und UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basierten AOP auch zur direkten Phototransformation

(Wols 2012). Im Detail sind diese Prozesse insbesondere für Multikomponentensysteme, wie sie reale Abwassermatrices üblicherweise darstellen, bisher kaum untersucht. Matrixbedingte Einflussfaktoren wirken sich für jeden Mikroschadstoff spezifisch aus. Als leicht aus dem Abwasser mittels UV-Oxidation eliminierbare Substanz hat sich das Analgetikum Diclofenac herausgestellt, während bei gleichen Verfahrenseinstellungen die Elimination von Carbamazepin und Metoprolol deutlich geringer ist (Türk 2011). Auch die Kontaktzeit hat einen starken Einfluss auf die Elimination. So zeigt z. B. Diclofenac bereits eine sehr gute Abbaubarkeit bei sehr kleinen Kontaktzeiten auf, wohingegen Metoprolol oder Carbamazepin bei gleicher Kontaktzeit erheblich geringer eliminiert werden (Kim 2009). Die Zugabe von  $H_2O_2$  zur UV-Oxidation führt zu einer deutlichen Steigerung der Elimination von Metoprolol und Carbamazepin. Die Elimination von Diclofenac kann durch die Zugabe von  $H_2O_2$  jedoch nur bei hohen Fließgeschwindigkeiten signifikant gesteigert werden (Türk 2011). Dies lässt auf einen hauptsächlich direkten photolytischen Abbauprozess für Diclofenac und einen Abbau über Hydroxylradikale für Metoprolol und Carbamazepin schließen. Der benötigte Energieverbrauch für eine Elimination verschiedener Mikroschadstoffe in Kläranlagenabläufen wurde im Rahmen des MKUNLV-Projektes „Microlight“ ermittelt. Hier wurden Energieverbräuche von beispielsweise  $463 \text{ Wh/m}^3$  zur 90%igen Elimination von Diclofenac und  $540 \text{ Wh/m}^3$  für 1*H*-Benzotriazol ermittelt (Pinnekamp 2014).

Die Oxidation von Kläranlagenabläufen kann allerdings zu der Bildung von Transformationsprodukten führen, da eine vollständige Mineralisierung der organischen Stoffe in der Regel nicht durch einen ökonomisch sinnvollen Betrieb der Oxidation erreicht wird (Janzen 2011). Die Aufklärung der entstandenen TP ist jedoch extrem aufwändig und für Multikomponentensysteme nahezu nicht möglich. Zur Detektion kann allerdings ein sogenanntes „Suspected-Target Screening“ (qualitative Untersuchung von erwarteten Substanzen ohne Referenzstandards mit Hilfe der Summenformel, Produkt-Ionenspektren und Datenbankabgleich) durchgeführt werden (Moschet 2013). Dabei werden die Proben mittels hochauflösender Massenspektroskopie analysiert und die gefundenen Substanzen

mit bereits bekannten Metaboliten und Transformationsprodukten abgeglichen. Darüber hinaus wird eine PCA zur Ermittlung signifikanter Unterschiede zwischen den Proben oder der Bildung unbekannter Transformationsprodukte durchgeführt (Schmidt 2014).

Die Bewertung der Relevanz der entstehenden TP wird durch toxikologische Untersuchungen auf verschiedene Endpunkte durchgeführt. Endpunkte mit großer toxikologischer Relevanz stellen dabei genotoxische und hormonelle Effekte dar (Bundesgesundheitsbl 2003, Schmidt 2014, Richard 2014).

Zur Ermittlung der anfallenden Kosten für die gezielte Mikroschadstoffelimination aus Kläranlagenabläufen wurden z. B. durch das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW Kostenvergleichsrechnung der einzelnen Verfahren durchgeführt (Türk 2013, Metzger 2015, Herbst 2016). Ziel ist es, die zusätzlich anfallenden Kosten für die Abwasserbehandlung für die Haushalte zu berechnen.

## **4 Material und Methoden**

### **4.1 Beschreibung der Versuchsanlagen**

#### **4.1.1 Beschreibung der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage**

Die AKFBB Pilotanlage besteht aus dem Reaktor mit folgenden Reaktorteilen:

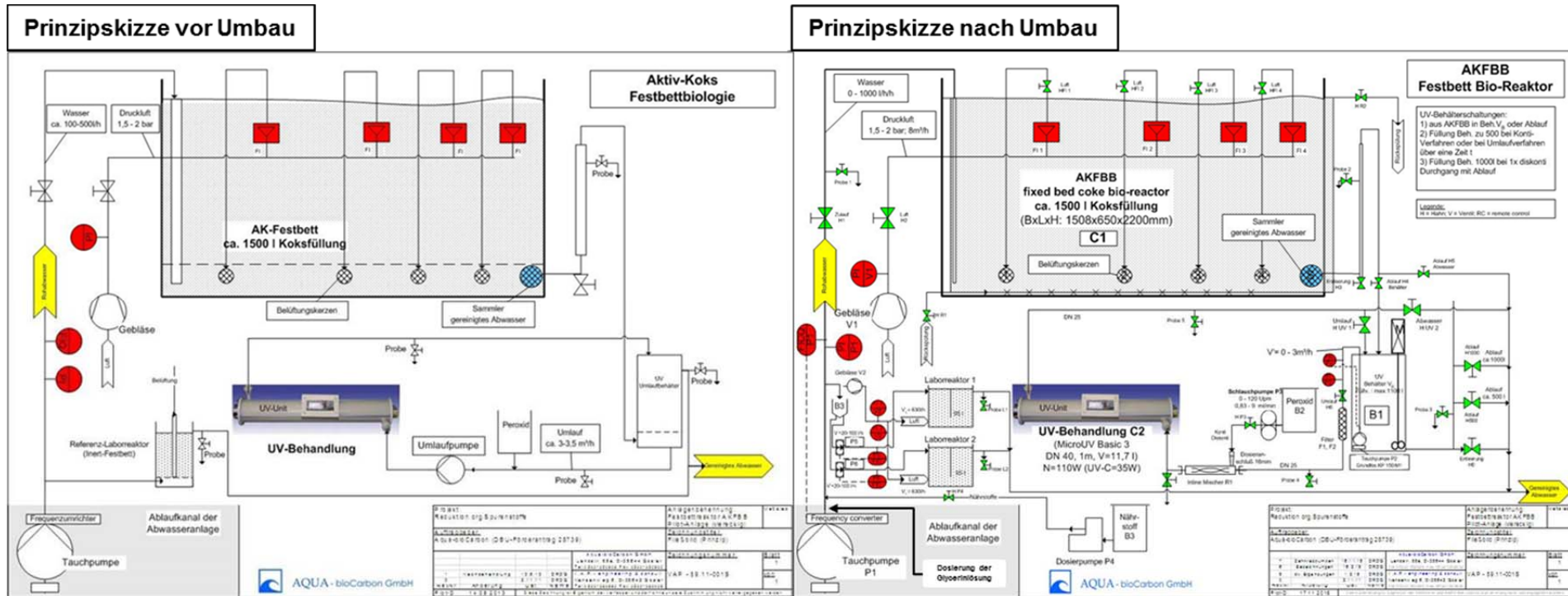
- Reaktorgehäuse mit einem Fassungsvermögen von 1.500 L
- Drehschiebergebläse mit einer Leistung von max. 15 m<sup>3</sup>/h (Reaktorbelüftung)
- FU-geregelte Tauchpumpe (max. 3000 L/h)
- UV-Behandlungsanlage (Microlight<sup>®</sup> Basic 0,5-300-30\_sp, Fa. Enviolet, Karlsruhe, Deutschland)
- Mengenmessungen für Luft und Wasser
- Sammelbehälter (1000 L/h)
- FU (Frequenzumrichter)-geregelte Tauchpumpe (max. Leistung 1000 L/h)
- Probenahmestellen (Zulauf AKFBB, Ablauf AKFBB, Zulauf UV vor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Zulauf UV nach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ablauf UV)

Alle zur Pilotanlage gehörenden Anlagenteile sowie Zubehör sind in einer festen Schutzhütte untergebracht.

Der AKFBB Reaktor enthält ein getauchtes Aktivkoks (AK)-Festbett. Eine Strömungsführung wird durch eingebaute Segmente erreicht. Die Belüftung erfolgt durch vier separat einstellbare Belüftungskerzen. Der Flüssigkeitsspiegel im Festbett kann über den Auslauf geregelt werden. Das Bettvolumen des Festbettes beträgt ca. 1500 L, wobei eine verbleibende trockene Aktivkoksschicht von ca. 10 cm vorgesehen wurde. Das freie Volumen im Festbett beträgt ca. 33% (500 L) des Festbettvolumens.

Mit einer FU-geregelten Tauchpumpe wird aus dem Auslaufkanal des KWI Abwasser mengenkontrolliert in die AKFBB gefördert. Die Zulaufmenge zur AKFBB wird über eine berührungslose Mengenmessung gemessen. Das Signal der Mengenmessung

regelt über den FU die Leistung der Tauchpumpe. Der Ablauf des AKFBB Reaktors wird über einen Zwischenbehälter durch die UV-Behandlungsanlage geleitet. Das AK-Festbett wird über einen Drehschieberverdichter mit Luft versorgt. Diese wird über 3 Belüfterkerzen am Reaktorboden und einer 4. Kerze, die über Kerze Nr. 3 angebracht ist, feinblasig in das Aktivkoks-Festbett verteilt. Die Luftmenge wird mit 4 Schwebekörper-Durchflussmessern gemessen. Die Luftmenge wird auf 2 - 4 m<sup>3</sup>/h pro Belüftereinheit eingestellt. Eine Prinzipskizze der AKFBB Anlage mit nachgeschalteter UV-Behandlung ist in Abbildung 2 (linke Bildhälfte) dargestellt:



**Abbildung 2:** Prinzipskizze der im Ablauf des KWI installierten AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung vor (links) dem Umbau und nach (rechts) dem Umbau..



#### **4.1.2 Beschreibung der Nährstoffdosierung in die AKFBB**

Die als Nährstoff verwendete 10%ige Glycerinlösung (CG Chemikalien GmbH & Co. KG, Laatzen, Deutschland) wurde mit einer Kolbenmembranpumpe (ProMinent GmbH, Heidelberg, Deutschland) in den Zulauf der AKFBB dosiert (siehe Abbildung 2, rechte Bildhälfte). Dabei wurde die Lösung aus einem Vorratsgefäß mengenkontrolliert in die Zuführungsleitung für Abwasser zur AKFBB zugegeben.

#### **4.1.3 Beschreibung der nachgeschalteten UV-Behandlung**

Für die, der AKFBB nachfolgenden, UV-Behandlung des biologisch gereinigten Abwassers wurde eine UV-Desinfektionsanlage Microlight<sup>®</sup>- Basic 0,5-300-30\_sp eingesetzt. Die Anlage besteht aus dem Reaktorkörper aus Polypropylen (PP) mit einem zentral angeordneten UV-Strahler, sowie einem aus Polytetrafluorethylen (PTFE) gefertigten Rotationskörper zur Erzeugung einer turbulenten Rotationsströmung zur Reinigung des Quarzrohres. Der Strahler hat eine elektrische Leistung von 260 W bei einer Emissionswellenlänge von 254 nm und ist für einen Durchlauf durch die UV-Behandlung von 10 m<sup>3</sup>/h ausgelegt. Kurzzeitig können auch geringere Durchlaufmengen zur Ermittlung der Auswirkungen unterschiedlicher Energieeinträge auf die Spurenstoffelimination gefahren werden. Die Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung (Fa. Evonik Resource Efficiency GmbH, Hanau, Deutschland) erfolgte mit einer Schlauchpumpe (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Deutschland) über einen *Inline* Mischer vor dem UV-Strahler.

Um die Versuchsdurchführung und -kontrolle zu verbessern, wurde die UV Behandlung Anfang 2015 umgerüstet. Schlauchleitungen wurden durch feste Leitungen ersetzt und die Mengenströme mit berührungslosen Messeinrichtungen kontrolliert (siehe Abbildung 2, rechte Bildhälfte).

Die UV-Behandlungsanlage besteht seit Februar 2015 aus einem 1.000 L Vorratsgefäß für Abwasser, ausgerüstet mit einer FU-geregelten Tauchpumpe, mit der das Abwasser, geregelt durch einen magnetisch induktiven Mengenmesser, über



die UV-Behandlung gefördert wird. Durch am Standrohr des Behälters angebrachte Auslaufarmaturen kann der Stand und damit die Menge im Vorratsbehälter eingestellt werden. Die Anordnung erlaubt Kreislauffahrweise (Konti-Versuch) und Einmal-Durchlauffahrweise (Diksonti-Versuche).

#### 4.1.4 Beschreibung der parallel betriebenen Laborreaktoren

Für die weiterführenden Untersuchungen zur Eignung von unterschiedlichen Festbettmaterialien zur adsorptiv unterstützten biologischen Elimination von Spurenstoffen wurden, parallel zur AKFBB, zwei Laborreaktoren mit den Abmessungen Höhe: 500, Breite: 360, Länge: 760 (mm) mit einem Festbettvolumen von jeweils ca. 100 L betrieben. Das unter Berücksichtigung einer trockenen Überdeckung für die Berechnung der Verweilzeit genutzte Volumen beträgt 30 L, d. h. bei einer Förderung von 30 L/h betrug die Verweilzeit 1 Stunde. Laborreaktor 1 war gefüllt mit einem Festbett aus Aktivkoks von der gleichen Qualität wie das Festbett der AKFBB. Laborreaktor 2 war gefüllt mit einem 50/50 Gemisch aus Aktivkoks und Zeolith (Clinoptilit). Clinoptilit ist ein natürlich vorkommendes Zeolithmineral, (Ca-Al-Silikat) mit oberflächenaktiven Strukturen. Seine wesentlichen Eigenschaften sind:

Spezifisches Gewicht:	2,4 g/cm <sup>3</sup> ,
Schüttdichte	0,7 g/cm <sup>3</sup>
Innere Oberfläche	36 m <sup>2</sup> /g
Struktur	monoclin

Zur Strömungsführung sind in den Laborreaktoren Leitplatten eingebaut. Das Festbettmaterial beider Laborreaktoren wurde über eine Membranluftpumpe belüftet. Die Luftmenge wird für jeden Laborreaktor mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser gemessen und konstant auf 10 L/min. eingestellt.

#### 4.1.5 Beschreibung der Kleinreaktoren

Neben den Versuchen im technischen Maßstab, wurden an der Universität Duisburg-Essen Versuche im Kleinmaßstab durchgeführt. In zehn parallel betriebenen Versuchsbehältern wurden Filterbetten aus Aktivkoks mit synthetischen Abwässern beaufschlagt. Grundlage des synthetischen Kläranlagenablaufes bildet ein verdünntes synthetisches Abwasser dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 dargestellt ist. Dieses wurde in Anlehnung an das synthetische Abwasser nach DIN38412 T 24 hergestellt. Die Konzentration des so erstellten synthetischen Kläranlagenablaufes orientierte sich hinsichtlich seines CSBs an den Werten des KWI.

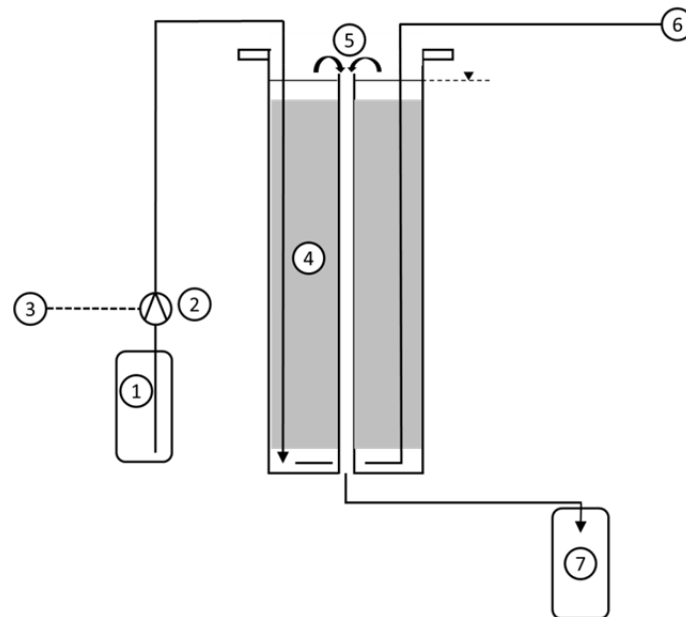
**Tabelle 2:** Zusammensetzung des synthetischen Kläranlagenablaufs.

Stoff	Konzentration [mg/L]
Pepton	16
Fleischextrakt	11
NH <sub>4</sub> -N	3
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,8
NaCl	0,7
CaCl <sub>2</sub>	0,4
MgSO <sub>4</sub>	0,2
CSB	37

In zwei Versuchsreihen wurde die Konzentration einzelner Spurenstoffe sowie die Konzentration des verfügbaren, organisch gebundenen Kohlenstoffes variiert. Ziel der Untersuchungen war es, in einem bilanzierbaren System den Stofffluss einzelner Spurenstoffe nachvollziehen zu können. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Spurenstoffkonzentration sowie der Konzentration des verfügbaren organisch gebundenen Kohlenstoffes auf die Biofilmbildung untersucht werden.

Bei den eingesetzten Versuchsbehältern handelte es sich um zylindrische Edelstahlreaktoren mit einem Innenvolumen von 17 Litern, die semikontinuierlich mit

synthetischem Kläranlagenablauf beaufschlagt wurden. Wie in Abbildung 3 gezeigt, wurde der synthetische Kläranlagenablauf aus dem Vorlagebehälter mittels einer Schlauchpumpe (2) in den Edelstahlbehälter gefördert.



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau der Kleinreaktoren (1 Vorlagebehälter, 2 Schlauchpumpe, 3 Zeitschaltuhr, 4 Filterbett, 5 Überfall, 6 Druckluftanschluss, 7 Sammelbehälter).

Sowohl die Belüftung als auch die Zugabe des synthetischen Kläranlagenablaufes erfolgten am Boden der Edelstahlbehälter. Dieser Bereich war durch einen Abstandshalter und mehrere Gitter aus Edelstahl gegenüber dem darüber liegenden Filterbett aus Aktivkohle (4) getrennt. Der stetige Blasenstrom sorgte für eine sichere Durchmischung des Volumens unterhalb des Filterbettes. Die Stirnseite des Filters wurde somit gleichmäßig mit Zulauf belastet. Nach der Passage des Filterbettes wurde das behandelte Wasser gestaut, um den verwendeten Aktivkohle mit Wasser zu überdecken. Der Überfall des gestauten Wassers erfolgte an einem zentral eingebauten Steigrohr. Nach dem Überfall, floss das behandelte Wasser durch das Steigrohr in eine Braunglasflasche.

Zur Belüftung des Filterbettes diente eine perforierte Schlauchleitung, die im unteren Teil des Edelstahlreaktors spiralförmig am Boden befestigt war. Die fein verteilten Blasen stiegen durch das Filterbett auf und sorgten für eine Durchmischung sowie für die Versorgung der biologischen Prozesse mit Sauerstoff. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffes wurde wöchentlich im oberen Teil des Filterbettes gemessen (HQ40D, Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland). Sofern die Konzentration des gelösten Sauerstoffes unterhalb von 4 mg/L lag, wurde die Belüftungsleistung erhöht.

## **4.2 Betrieb der Versuchsanlagen und Beschreibung der Probenahme**

### **4.2.1 Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage**

Wie bereits in der ersten Projektphase wurde die AKFBB auf dem Gelände des KWI betrieben. Das mechanisch-biologische Klärwerk entsorgt die Abwässer der Städte und Gemeinden Clausthal-Zellerfeld, Buntenbock, Wildemann, Langelsheim, Astfeld, Lautenthal und Bredelem mitsamt der angeschlossenen Industriebetriebe. Die Auslegungsgröße entspricht einem Einwohnerwert (EW) von 70.000. Der Betrieb der AKFBB Anlage im Ablauf des Klärwerks startete am 19.06.2014. Der freie Volumenanteil entspricht im laufenden Betrieb dem Wasseranteil des Festbettes. Der Wasseranteil wird zur Berechnung der Verweilzeiten benötigt und ergibt sich gemäß Tabelle 3. Der Durchfluss betrug zunächst 500 L/h, was einer Verweilzeit (VWZ) von 1 h entsprach.

**Tabelle 3:** Berechnete Verweilzeiten aus der Durchflussmenge AKFBB.

Durchfluss AKFBB [L/h]	Verweilzeit AKFBB [h]
1000	1/2
750	3/4
500	1
250	2
100	5

Nach einer Adaptionzeit von 20 Tagen, erfolgte die erste Probenahme am 09.07.2014. Die Probenahmestellen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Probenahme erfolgte nach Probenahmeplan als 24 h Mischprobe oder Stichprobe. Für Mischproben wurden gleichmäßig abgeführte Teilströme in einem Zeitraum von 24 h in 20 L Glasgefäßen gesammelt, deren Inhalt homogenisiert und in geeignete Probenahmegefäße abgefüllt. Die Stichproben wurden an der entsprechenden Probenahmestelle nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik genommen. Die Beprobung entsprechend TrinkwV wurde von einem zertifizierten Probenehmer der IGAS nach DIN EN ISO 19458:2006-12 durchgeführt. Es wurde hierbei die Probenahme für die chemische (unsterile Bedingungen) und für die mikrobiologische (sterile Bedingungen) Analytik unterschieden. Nach der Entnahme wurden die Proben vor Ort gekühlt und vor Lichteinwirkung geschützt verpackt.

**Tabelle 4:** Kennzeichnung der Probenahmestellen.

<b>Probennahmestelle</b>	<b>entspricht</b>	<b>Probenart</b>	<b>Bemerkung</b>
Zulauf AKFBB	Ablauf Klärwerk	24 h MP	identisch Zulauf Kleinreaktoren
Ablauf AKFBB		24 h MP	
Zulauf UV	Ablauf Zwischenbehälter	Stichprobe	Diskontibetrieb
Zulauf UV	Ablauf Zwischenbehälter	24 h MP	Kontibetrieb
Ablauf UV		Stichprobe	Diskontibetrieb
Ablauf UV		24 h MP	Kontibetrieb
Ablauf Kleinreaktor 1		24 h MP	
Ablauf Kleinreaktor 2		24 h MP	

Eine Übersicht über die durchgeführten Probenahmen mit den unterschiedlichen Versuchsbedingungen ist in Tabelle 5 angegeben.

**Tabelle 5:** Übersicht über die durchgeführten Probenahmen mit den Versuchseinstellungen, sowie der Rückspülungen.

Datum	Versuchsbedingungen					Bemerkungen
	Durchfluss [L/h]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ppm]	Verweilzeit [h]	UV	Nährstoffe	
09.07.2014						Screening KWI
12.08.2014						UV
19.08.2014	500	0	1	+	-	Diskontibetrieb
26.08.2014						
02.09.2014						
09.09.2014						UV
17.09.2014	500	5	1	+	-	Diskontibetrieb
23.09.2014						
30.09.2014						UV
07.10.2014	500	10	1	+	-	Diskontibetrieb
15.10.2014						
04.11.2014	500					Nur AKFBB
02.12.2014						UV
10.12.2014	750	0	0,75	+	-	Diskontibetrieb
15.12.2014						
Umbau der Anlage und Betreuung durch AQUAbioCarbon						
31.01.2015 Rückspülung						
02.02.2015 Rückspülung						
16.02.2015 Rückspülung						
25.02.2015						UV
26.02.2015*	1000	0	0,5		-	Diskontibetrieb
17.03.2015						
05.03.2015 Rückspülung						
17.03.2015		0; 5; 10;	1	+	-	UV
24.03.2015		20				Diskontibetrieb
16.04.2015 Rückspülung						
20.05.2015	500	10	1	+	-	UV
21.05.2015						Diskontibetrieb
16.06.2015 Rückspülung						
18.06.2015 Rückspülung						
24.06.2015						UV
25.06.2015	500	0	1	+	+	Diskontibetrieb
16.07.2015	420	20	1	+	-	UV-Kontibetrieb
17.07.2015						

\*Aufgrund eines Transportschadens konnte nur die Analyse der Proben nach TrinkwV erfolgen.

#### 4.2.2 UV-Behandlung

Bei der Durchführung der Versuche zur UV-Behandlung des biologisch vorgereinigtem Kläranlagenablaufs wurde der Effekt verschiedener Durchflussraten auf die Abbauleistungen der UV-Behandlung untersucht. Eine Auflistung der verschiedenen Durchlaufzeiten mit den dazugehörigen Energieeinträgen und der Kontaktzeit ist in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6:** Durchlaufzeiten und Energieeinträge der nachgeschalteten UV-Oxidation.

Durchflussraten durch die UV-Anlage [L/h]	Kontaktzeit [s]	Energieeintrag [Ws/L]	Energieeintrag [Wh/m <sup>3</sup> ]
3.000	23	294	82
1.800	37	490	136
1.000	68	882	245
500	135	1764	490

Nach Einschalten der UV-Lampe wurde nach einer Wartezeit von 15 min. (Anfahrzeit UV-Lampe) die 5%ige Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Die Mengeneinstellung der Wasserstoffperoxidlösung wurde an der Schlauchpumpe anhand einer Eichkurve ermittelt, welche aus Zeit-kontrollierten Volumenmessungen mittels Standzylinder abgeleitet wurde. In einem Vorratsgefäß für die 5%ige Wasserstoffperoxidlösung auf der Saugseite der Schlauch-Pumpe wurde das zu dosierende Wasserstoffperoxid für die Versuche bereitgestellt.



#### **4.2.2.1 Beschreibung der diskontinuierlichen Fahrweise der UV-Behandlung**

In der Zeit von August bis Dezember 2014 (vor der Umrüstung der UV-Behandlung) wurden die Versuche, wie in Abbildung 2, linke Bildhälfte schematisch dargestellt, in der diskontinuierlichen Verfahrensvariante der UV-Behandlung durchgeführt. Der Ablauf der AKFBB floss in den Überlauf. Bei der Probenahme des UV-behandelten Abwassers wurde der Ablauf AKFBB (unmittelbar vor der Probenahme) in einem 250 L fassenden Zwischenbehälter gesammelt. Nach dem Füllen der UV-Anlage mit Abwasser wurde diese angeschaltet und die Aufwärmphase des UV-Strahlers abgewartet. Das Abwasser aus dem Zwischenbehälter wurde dann einmal mit einer Fördermenge von 1.800 L/h durch die UV-Behandlung gepumpt. Die Wasserstoffperoxidlösung wurde nach Versuchsplan dosiert. Aus Zulauf und Ablauf der UV-Behandlung wurden Stichproben genommen.

Für den diskontinuierlichen Betrieb der UV-Behandlung im Zeitraum Februar bis August 2015 wurde der Vorlagebehälter B 1 bis zum 1000 L Überlauf mit biologisch gereinigtem Abwasser aus der AKFBB gefüllt. Danach wurde der AKFBB Abwasserstrom direkt abgeleitet. Der Inhalt des Vorlagebehälters B 1 ist mittels einer Tauchpumpe zur Durchmischung 15 min mit 3.000 L/h im Kreislauf über die UV-Lampe gepumpt worden. Danach wurde der Abwasserstrom auf die benötigte Durchflussrate (je nach Versuch 500 oder 1.000 L/h) eingestellt. Das Wasser wurde für die Versuche aus dem Zwischenbehälter über die UV-Behandlung direkt in den Ablauf gefördert. Nach dem Einstellen des Durchflusses auf die Versuchsbedingungen wurde die UV-Lampe angeschaltet. Nach der Aufwärmphase des UV-Strahlers von 15 Minuten ist mit der Dosierung der Wasserstoffperoxidlösung begonnen worden. Nach weiteren 10 Minuten Peroxid-Dosierung wurde mit der Probenahme der Stichproben begonnen. Durch das ausreichend große Volumen des Zwischenbehälters konnten die Versuchseinstellungen und die Probenahmen kontrolliert durchgeführt werden.

#### **4.2.2.2 Beschreibung der kontinuierlichen Fahrweise der UV-Behandlung**

Für den kontinuierlichen Betrieb wurde der Zwischenbehälter B 1 bis zu einem Stand von 500 L Inhalt aufgefüllt und der Überlauf für „Stand 500 L“ geöffnet. Mit einer Tauchpumpe wurde der Inhalt des Zwischenbehälters mengenkontrolliert kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 3.000 L/h über die UV-Behandlungsanlage zurück in den Zwischenbehälter gepumpt. Dabei mischte sich der Inhalt ständig mit dem neu aus der AKFBB zufließenden Abwasser. Der Überschuss floss über das Standrohr und dem für „Stand 500 L“ angebrachten Ventil in den Ablauf (s. Abbildung 2, rechte Bildhälfte). Am Probenahmestutzen mit Handventil an Zulauf und Ablauf der UV-Behandlung wurden 24 h Mischproben genommen.

#### **4.2.3 Laborreaktoren**

Aus der Druckleitung der Abwasserpumpe zur AKFBB Pilotanlage wurde in einem Teilstrom Abwasser abgezweigt und über einen standgeregelten Vorratsbehälter mit Zahnradpumpen in die Laborreaktoren gefördert. Das im Laborreaktor behandelte Abwasser wurde über einen im oberen Teil des Koksбетtes befindlichen Auslaufsammler ausgetragen. Beide Festbett-Laborreaktoren wurden parallel mit der gleichen Abwassermenge beaufschlagt und kontinuierlich betrieben. Die Adaptionszeit der Laborreaktoren betrug 4 Wochen. Die Probenahme erfolgt im Auslauf als 24 h Mischprobe. Der Zulauf entsprach dem Zulauf der AKFBB, welcher ebenfalls als 24 h Mischprobe beprobt wurde. Eine Übersicht über die durchgeführten Probenahmen der Laborreaktoren ist in Tabelle 7 zu finden.

**Tabelle 7:** Übersicht über die durchgeführten Probenahmen Laborreaktoren KWI.

Datum	Versuchsbedingungen		
	Durchfluss [L/h]	Verweilzeit [h]	Nährstoffe
20.05.2015			
21.05.2015	30	1	-
28.05.2015			
23.06.2015			
24.06.2015	30	1	+
25.06.2015			

#### 4.2.4 Kleinreaktoren

##### 4.2.4.1 *Versuchsreihe 1 zur Ermittlung des Einflusses der Mikroschadstoffe auf die Eliminationleistung*

Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss von 1H-Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac auf die Eliminationsleistung des Filterbettes untersucht. Hierbei wurden die Spurenstoffe separat und in drei unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Wie in Tabelle 8 dargestellt, wurden alle Versuchsbehälter zunächst über einen Zeitraum von vier Wochen konditioniert. Die Konditionierung diente der Entwicklung einer Biozönose im Filterbett der Versuchsbehälter. Insgesamt wurden pro Versuchsbehälter 10 Liter Aktivkoks eingesetzt, von denen 0,5 Liter aus der AKFBB stammten und bereits über einen aktiven Biofilm verfügten. Pro Tag und Versuchsbehälter wurden 2 Liter synthetischen Kläranlagenablaufes zugegeben. Ab der fünften Versuchswoche wurden die drei ausgewählten Spurenstoffe in die Zuläufe der Versuchsanlagen gegeben, um die in Tabelle 8 dargestellten Konzentrationen in der Flüssigphase zu erreichen. Da es bis zur elften Versuchswoche zu einer vollständigen Elimination der Spurenstoffe im Ablauf aller Konzentrationsstufen kam, wurde die Einzelstoffkonzentration ab diesem Zeitpunkt deutlich erhöht, um die Kapazität des eingesetzten Aktivkoks zu erreichen. Die gewählten Zulaufkonzentrationen

orientierten sich an den Konzentrationsbereichen, in denen die Einzelstoffe in Kläranlagenabläufen gefunden werden.

**Tabelle 8:** Konzentrationen der Beschickung der Mikroschadstoffe zur Ermittlung ihres Einflusses auf die Eliminationsleistung.

Behälter	Woche 1-6	Woche 7-9	Woche 10-15	Woche 16-22
Spurenstoffkonzentration [ $\mu\text{g/L}$ ]				
Referenz			0	
1H-Benzotriazol 1		2,5	5	15
1H-Benzotriazol 2		10	20	60
1H-Benzotriazol 3		40	80	240
Carbamazepin 1		0,25	1	10
Carbamazepin 2		1	4	40
Carbamazepin 3		4	16	160
Diclofenac 1		0,5	2	20
Diclofenac 2		2	4	40
Diclofenac 3		8	16	160

Während der Versuchszeit wurde die Konzentration der einzelnen Spurenstoffe im Ablauf der Anlagen bestimmt. Die Konzentration im Zulauf wurde anhand der Konzentration in der Stammlösung, sowie der erzielten Verdünnung errechnet, und unregelmäßig durch Messungen kontrolliert. Neben den Konzentrationen der Spurenstoffe wurde der CSB in Zu- und Ablauf der Versuchsanlagen erfasst. Um die Bildung einer Biozönose messend verfolgen zu können, wurden Proben aus dem flüssigen Überstand des Versuchsbehälters entnommen. Hierbei musste davon ausgegangen werden, dass eine Zunahme der Biomasse im Filterbett auch zu einer erhöhten Zellzahl im Ablauf der Versuchsanlagen führt. Die so erhaltenen Proben wurden durch Zentrifugation konzentriert und im Anschluss mittels FISH untersucht. Eine Entnahme von Proben aus dem Filterbett erfolgte erst am Ende der

Versuchsreihe. Eine vorherige Entnahme von Probenmaterial hätte zu einer intensiven Störung des Filterbettes geführt.

#### **4.2.4.2      *Versuchsreihe 2 zur Ermittlung des Einflusses einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle und der Rückspülung des Systems auf die Eliminationleistungen***

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss einer zusätzlichen organischen Kohlenstoffquelle auf die Elimination von 1*H*-Benzotriazol in zuvor konditionierten Reaktoren untersucht. Im Gegensatz zur Versuchsreihe 1 wurde 1*H*-Benzotriazol nur in einer Konzentration zugegeben. Anstelle des in Versuchsreihe 1 verwendeten synthetischen Abwassers wurde Leitungswasser verwendet und mit Glycerin versetzt. Die Glycerin-Zugabe wurde so gewählt, dass im Zulauf CSB-Werte zwischen 0 (Referenz) und 400 mg/L erreicht wurden. Die Versuche sollten zeigen, ob sich eine zusätzliche verfügbare Kohlestoffquelle positiv auf die Elimination von 1*H*-Benzotriazol auswirkt. Um eine höhere spezifische Beladung erreichen zu können, wurden Filterbetten mit einem Volumen von 3,5 Litern genutzt. Die Höhe, bis zu welcher der Ablauf gestaut wird bevor er in das Steigrohr fällt, wurde ebenfalls angepasst. Die Überdeckung des Aktivkokes lag wie bereits in der ersten Versuchsreihe bei 5 Zentimetern.

Neben der Variation der zusätzlichen Kohlenstoffquelle wurde auch der Einfluss von Rückspülungen auf die Eliminationsleistung untersucht. Während die Behälter 1 bis 5 während der gesamten Versuchszeit nicht rückgespült wurden, wurden die Behälter 6 bis 10 insgesamt zwei Mal rückgespült (siehe Tabelle 9). Zur Rückspülung wurden 5 Liter Leitungswasser über das Steigrohr in den Versuchsbehälter gegeben, die dann über den Anschluss der Zulaufpumpe abfließen konnten. Ein starker hydraulischer Stress, wie er in der realen Anlage auftritt, konnte hierbei nicht nachgestellt werden.

**Tabelle 9:** Versuchsbedingungen von Versuchsreihe 2 zur Ermittlung des Einflusses einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle auf die Eliminationsleistung.

Behälter	CSB [mg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Woche 1-2	Woche 3-8
1 (Kontrolle)	100	0	Konditionierung mit synthetischem Kläranalgenablauf	Betrieb mit Glycerin und Benzotriazol (Ausnahme Kontrolle)
2	0	200		
3	100	200		
4	200	200		
5	400	200		
6 (Kontrolle)	100	0		
7	0	200		
8	100	200		
9	200	200		
10	400	200		

### 4.3 Analytische Methoden

#### 4.3.1 Bestimmung der Basisparameter

Die Analytik der Basisparameter nach TrinkwV (Al, Cu, Fe, Mn, PO<sub>4ges</sub>, ges. N, NH<sub>4+</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, pH-Wert, Färbung, Trübung, Leitfähigkeit und CSB) erfolgte durch IGAS. Hierbei wurde der Elementgehalt der Proben durch optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES: inductively coupled plasma optical emission spectrometry) (Vista-MPX, Varian Deutschland GmbH, Darmstadt, Deutschland) sowie durch Massenspektrometrie nach Ionisierung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry) (aurora M90, Bruker, Berlin, Deutschland) bestimmt. Weiterhin wurden die Analysen mittels Photometrie und „HACH LANGE“ gebrauchsfertigen Küvettentests nach Herstellerangaben durchgeführt.

Der Versand der Proben zur weiteren Untersuchung erfolgte jeweils am Tag der Probenahme.

#### **4.3.2 Analytik der biologischen Parameter nach TrinkwV**

Da bei dem untersuchten Wasser mit einer großen Bakterienzahl zu rechnen war, wurden die Wasserproben geeignet verdünnt, um die jeweilige KBE eindeutig zu bestimmen.

##### **4.3.2.1 Bestimmung kultivierbarer Mikroorganismen – Bestimmung der koloniebildenden Einheiten (KBE) bei 22°C und 36°C nach TrinkwV 2001, Anlage 5d, bb**

Durch dieses Verfahren erfolgt die Quantifizierung von Bakterien, die auf einem nährstoffreichen, peptonhaltigen Nährboden (DEV, oxoid, TV5207X) bei definierten Bebrütungsbedingungen zu sichtbaren Kolonien anwachsen. Jeweils 1 mL der Probe wurde in eine sterile Petrischale pipettiert und mit 20 mL DEV-Flüssigmedium vermischt. Nachdem die Platten bei Raumtemperatur getrocknet waren, wurden sie parallel bei  $20 \pm 2$  °C und  $36 \pm 1$  °C für  $44 \pm 4$  Stunden bebrütet.

##### **4.3.2.2 Bestimmung Coliforme und *E. coli* nach DIN EN ISO 9308-1:2012-12**

Der Nachweis von *Escherichia coli* und Coliformen Bakterien erfolgt mit Hilfe eines chromogenen Nähragars (CCA, oxoid, PO5317A). Der Nachweis beruht auf dem Nachweis des Enzyms  $\beta$ -Galaktosidase (rosa gefärbte KBE), das spezifisch für alle coliformen Bakterien ist. *E. coli* wird über den Nachweis des Enzyms  $\beta$ -Glucuronidase identifiziert (blau gefärbte KBE). Mittels Membranfiltrationsverfahren werden 100 mL Probe über eine Membran filtriert. Anschließend wird der Filter steril

aus der Filtrationseinheit entnommen und luftblasenfrei auf den CCA-Agar gelegt. Die Bebrütung erfolgt bei  $36 \pm 1$  °C für  $24 \pm 4$  Stunden.

#### **4.3.2.3 Bestimmung Legionella spec. nach DIN EN ISO 11731-2:2008**

Das Verfahren besteht aus einer Membranfiltration und einem Direktausstrich mit anschließender Bebrütung auf Selektivnähragarplatten (GVPC, oxoid, PO5074A) sowie Bestätigung verdächtiger Legionellen Kolonien durch Subkultivierung auf BCYE $\alpha$  (oxoid, PO5072A) und BCYEA ohne Cystein (oxoid, PO5028A) Nähragarplatten. Während der Inkubation wurden die Platten dreimal auf Wachstum überprüft. Die erste Auswertung erfolgte an Tag 3, die Zweite am 6. Tag. Die abschließende Auswertung wurde an Tag 10 vorgenommen.

Bei dem Direktansatz wurden jeweils zweimal 0,5 mL der Probe auf GVPC-Agar pipettiert und ausplattiert. Die GVPC-Agarplatten wurden anschließend bei  $36 \pm 1$  °C für 10 Tage bebrütet.

Bei der Membranfiltration wurden 100 mL der Wasserprobe über einen Membranfilter filtriert. Um Begleitflora abzutöten, wurde die Membran 5 min einem Säurepuffer ausgesetzt und anschließend mit Reinstwasser gespült. Der Filter wurde anschließend aus der Filtrationseinheit entnommen und luftblasenfrei auf den GVPC-Agar gelegt. Die Bebrütung erfolgte auch hier bei  $36 \pm 1$  °C für 10 Tage.

### **4.3.3 Bestimmung der Mikroschadstoffe**

#### **4.3.3.1 Probenvorbereitung und Analyse der Wasserproben**

Zur Probenvorbereitung wurden schwebstoffhaltige Proben zunächst filtriert. Die Durchführung der Festphasenextraktion (solid phase extraction – SPE) erfolgt mit einer automatischen SPE-Einheit der Firma Gilson (Gilson International Deutschland, Limburg, Deutschland). Der pH-Wert der Probe wurde vor der SPE mit verdünnter Salzsäure auf pH 3 eingestellt und die internen Standards wurden zu der Probe



gegeben. Als Festphasenkartusche wurde eine Oasis HLB Kartusche (Waters GmbH, Eschborn, Deutschland) oder eine Strata XL Kartusche (Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland) verwendet. Zusätzlich ist für eine Direktmessung 1 mL der Probe in ein HPLC-Vial überführt worden.

Parallel zu den Wasserproben ist jeweils mindestens eine QC (Qualitätskontrolle) Probe und eine Blindwertprobe aufgearbeitet worden. Für die QC-Probe der SPE wurde 1 L vollentsalztes Wasser (VE)-Wasser mit einem unabhängigen Standard-Mix und dem Interner-Std-Mix (IS-Mix) versetzt. Die SPE-Blindwertprobe wurde nur mit IS-Mix versetzt. Zusätzlich ist Wasser als Blank und eine unabhängige QC-Probe ohne die Zugabe von IS-Mix für die direkte Messung verwendet worden.

Zur Förderung der mobilen Phasen bei einer Flussrate von 500  $\mu\text{L}/\text{min}$  wurde eine Agilent 1100 HPLC Pumpe (Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland) verwendet. Dabei dienen Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , LC-MS grade) und Methanol (MeOH, LC-MS grade) jeweils mit einem Zusatz von 0,1% Ameisensäure als mobile Phase. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer monolithischen Trennphase (50 x 2.0 mm Chromolith FastGradient RP-18e) der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland). Um eine reproduzierbare Chromatografie zu gewährleisten, wurde die Trennsäule bei einer konstanten Temperatur von 40 °C beheizt. Zur Detektion wurde ein QTRAP 6500 (Sciex Germany GmbH, Darmstadt, Deutschland) Tandemmassenspektrometer verwendet. Messung und Quantifizierung erfolgten im sogenannten Multiple-Reaction-Monitoring (MRM) Mode. Die Elektrosprayionisation (ESI) erfolgte bei +5.500 V. Die MS Parameter wurden folgendermaßen eingestellt: Curtain Gas 40 V, Temperatur der Ionenquelle 550 °C, Gas 1 55 psi, Gas 2 60 psi, Die Auswertung erfolgte mit den Sciex Software-Paketen Analyst<sup>®</sup> und MultiQuant<sup>®</sup>.

#### **4.3.3.2 *Probenvorbereitung und Analyse der Koksproben***

Die Ergebnisse der Feststoffproben wurden auf den Feststoffgehalt bezogen. Aus diesem Grund ist zunächst eine Gefriertrocknung (Beta 1-16, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland) der Proben vorgenommen worden. Die Proben wurden auf -20 °C vorgefroren und bei einem Vakuum von 1,030 kPa und bei 10 °C getrocknet. Nach Erreichen dieser Produkttemperatur ist der Druck für zwei Stunden auf 0,001 kPa eingestellt und so nachgetrocknet worden. Die Extraktion der Spurenstoffe erfolgte mittels des Verfahrens der beschleunigten Lösemittlextraktion (accelerated solvent extraction - ASE) mit einer ASE 200 (Dionex GmbH Deutschland, Idstein, Deutschland). Als Lösemittel wurde dabei Methanol verwendet. Die Temperatur betrug 100 °C und der Druck lag bei 100 bar. Im Anschluss an die Extraktion wurde das Extrakt im Stickstoffstrom eingengt und anschließend mit dem Laufmittel aufgenommen. Die Analyse erfolgte analog zu der Analytik der Wasserproben.

#### **4.3.4 Suspected-Target Screening**

Im Rahmen des Projekts wurden ausgewählte Proben vom Zulauf zur AKFBB, dem Zulauf zur UV-Anlage und dem Ablauf der UV-Anlage mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) analysiert. Die ausgewählten Proben wurden direkt und nach der in Kapitel 4.3.3.1 beschriebenen SPE-Anreicherung untersucht.

Das HPLC-System bestand aus einem G1367E Probengeber, einem G1330B Kühlthermostat für den Probengeber, einer G1312B binären HPLC-Pumpe, einer G1379B Membran-Entgasungsanlage und einem G1316A Säulenofen (alle Agilent, Waldbronn, Deutschland).

Die chromatografische Trennung wurde mit einer Zorbax Eclipse-Plus-C18-Säule (2,1 x 150 mm, 3,5 µm, Zorbax, Agilent, Waldbronn, Deutschland) incl. einer Vorsäule (2.0x4 mm, AQ C18, Phenomenex, Torrance, CA, USA) bei 40° C durchgeführt. Die Flussrate betrug 300 µL/ min. Als Eluenten wurden Reinstwasser

mit 0,1% v/v Ameisensäure (Phase A) und Acetonitril mit 0,1% v/v Ameisensäure (Phase B) eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug 100  $\mu\text{L}$  für die Messung mit negativer Elektrosprayionisierung und 10  $\mu\text{L}$  für die positive Ionisation.

Für den massenspektrometrischen Nachweis der Substanzen wurde ein Hybrid-Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer System (TripleTOF 5600, Sciex, Darmstadt, Deutschland), welches mit einer DuoSpray Ionenquelle ausgestattet war, im positiven und negativen ESI-Modus verwendet. Die Parameter für die positive Ionisation waren wie folgt (abweichende Werte für den negativen Ionenmodus in Klammern): Ionenquellengases 1 und 2, 35 und 45 psi; Vorhanggas, 40 psi; Quelltemperatur, 550 ° C; Ionensprayspannung 5500 V (-4.500 V); Declustering Potential, 60 V (-100 V). Die Kollisionsenergie wurde mit einer gestreuten Kollisionsenergie von 40 eV  $\pm$  15 eV eingestellt.

Zunächst wurde ein MS-Scan-Experiment (100 bis 1200  $m/z$ ) mit einer Akkumulationszeit von 200 Millisekunden (ms) durchgeführt. Anschließend wurden die Produkt-Ionen der acht höchsten Signale mittels informationsabhängiger Datenerfassung bei 50 ms für jedes Experiment aufgenommen (30 - 1200  $m/z$ ). Ehemalige Ziel-Ionen wurden nach sechs unabhängigen MS<sup>2</sup> Experimenten für 20 Sekunden ausgeschlossen. Isotope in dem Bereich von 4 Da ( $\pm$  5 ppm) wurden von diesen Experimenten ausgeschlossen. Die resultierende Zykluszeit betrug 650 ms. Die MS Datenerfassung wurde mit Analyst TF 1.5.1 (Sciex Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit MarkerView 1.2.1 und PeakView 2.2 (Sciex Darmstadt, Deutschland). Für die Auswertungen wurden die Signale der Blindwertprobe subtrahiert.

#### **4.3.5 Wirkungsbezogene Analytik**

Hormonelle Wirkungen werden insbesondere in der EU WRRL als besonders relevant eingestuft. Bisher existiert hier zwar noch keine Umweltqualitätsnorm, die Substanzen 17 $\beta$ -Estradiol, Estron und 17 $\alpha$ -Ethinyestradiol sind jedoch auf einer

Beobachtungsliste aufgeführt (EU 2013). Die in der Beobachtungsliste genannten Bestimmungsgrenzen sind mittels instrumenteller Analytik derzeit jedoch nicht erreichbar. Eine summarische Erfassung der androgenen (*Arxula adenivorans* yeast androgen screen - A-YAS) und östrogenen (*Arxula adenivorans* yeast estrogen screen - A-YES) Effekte wird durch hefezellenbasierte Testsysteme durchgeführt.

Die Messungen erfolgen im Zulauf zur AKFBB, im Ablauf der AKFBB = Zulauf UV-Desinfektion und im Ablauf der nachgeschalteten UV-Desinfektion anhand von zwei Probenahmeserien. Die Proben wurden sowohl nativ als auch nach Anreicherung mittels Festphasenextraktion ohne Einstellung des pH-Wertes und ohne Zugabe des internen Standards untersucht.

Die *Arxula* Assays (*Arxula adenivorans* yeast estrogen/androgen screen) sind Rezeptor-Gen-Assays, die die Hefezelle *Arxula adenivorans* nutzen. Dazu wurden das Gen für den humanen Östrogenrezeptor  $\alpha$  (hER $\alpha$ ) bzw. humanen Androgenrezeptor (hAR), sowie das Reporter-gen für das Enzym Phytase in die Zelle integriert (Hahn 2006; Kaiser; 2010; Gerlach 2014). Durch Bindung von östrogen- bzw. androgen aktiven Substanzen wird das Reporter-gen aktiviert, Phytase gebildet und aus der Zelle heraustransportiert. In einer Enzym-Substrat-Reaktion setzt die Phytase anschließend p-Nitrophenylphosphat in p-Nitrophenolat um, welches bei einer Wellenlänge von 405 nm detektiert werden kann. Für die Durchführung der Untersuchungen wurden A-YES\_aqua 1.1 und A-YAS\_aqua Kits der Firma new diagnostic (Freising, Germany) genutzt. Als Referenzsubstanzen werden im A-YES 17 $\beta$ -Estradiol und im A-YAS Dihydrotestosteron verwendet.

#### **4.3.6 Zelltoxizität und Genotoxizität**

##### **4.3.6.1 Zelltoxizität**

Mit Hilfe des MTT-Tests wird die Aktivität der mitochondrialen Dehydrogenasen von eukaryotischen Zellen bestimmt (Mosmann 1983). Die Methode beruht auf der enzymatischen Reduktion des löslichen, gelben Tetrazoliumsalzes 3-(4,5-

Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid (MTT) zu einem blau-violetten unlöslichen Formazan (Gareis 2006). Nur in lebenden Zellen können die im Mitochondrium lokalisierten Dehydrogenasen Tetrazolium-Salze reduzieren. In dieser Form kann es die Zelle nicht mehr verlassen. Bei der Zellyse wird das Formazan freigesetzt und bei einer Wellenlänge von 595 nm photometrisch quantifiziert, wobei die Menge des Formazans proportional zur Anzahl metabolisch aktiver eukaryotischer Zellen ist.

Die Abwasserproben wurden mittels SPE 1000-fach konzentriert. Die Extrakte wurden anschließend 1:40 verdünnt, so dass die finale Konzentration in den jeweiligen Tests (MTT-, Comet- und Mikrokern-Assay) bei 1:400 lag, was einer 2,5-fach konzentrierten Probe entspricht. Es wurde die allgemeine Zellschädigung der Proben auf Hep-G2 Zellen (Leberzellkarzinom) nach einer 24 stündigen Expositionszeit geprüft.

#### **4.3.6.2 Genotoxizität mittels Alkaline-Comet-Assay**

Anhand des Alkaline Comet Assays ist es möglich, eine DNA Schädigung in einer einzelnen Zelle nachzuweisen (Grummt 2002). Die zu untersuchenden Zellen werden in Agarose eingebettet, lysiert und danach einem elektrischen Feld ausgesetzt. Bei der Elektrophorese wandert die negativ geladene DNA zur Kathode, wobei sich im Fall einer DNA Schädigung die einzelnen Bruchstücke entsprechend ihrer Größe auftreten (Ostling 1984, Singh 1988). Kleinere DNA Stücke wandern schneller durch die Poren der Agarose, größere langsamer, wobei sie einen „Schweif“ bilden. Die intakte DNA von ungeschädigten Zellen wandert nicht im elektrischen Feld, weil sie zu groß ist. Da die Elektrophorese im alkalischen Milieu durchgeführt wird, werden die Wasserstoffbrücken der beiden DNA-Stränge gelöst und es ist möglich, sowohl Doppelstrang- als auch Einzelstrangbrüche nachzuweisen. Das „Olive Tail Moment“ wird als Maß der Genotoxizität berechnet (Olive 1990).

#### **4.3.6.3 Genotoxizität mittels Mikrokern-Assay**

Mikrokerne sind Chromatinhaltige Abspaltprodukte des Zellkerns im Zytoplasma der Zelle, die von einer Doppelmembran umgeben sind und mit dem Zellkern nicht in Verbindung stehen (Countryman 1976). Mikrokerne entstehen, wenn bei der Anaphase der Mitose ganze Chromosomen oder Chromatinfragmente nicht in die beiden Tochterkerne integriert werden, sondern als Mikrokerne im Cytoplasma vorliegen, wo sie mit Hilfe einer DNA-Färbung detektiert werden können. Somit gibt die Mikrokernrate Auskunft über Chromosomenschäden (OECD 487, 2010). Durch Zugabe von Cytochalasin B wird die Zellteilung gehemmt (Carter, 1967). Es entstehen doppelkernige Zellen, in deren Zytoplasma die induzierten Mikrokerne gut sichtbar sind. Kommt es nach Exposition einer Zellkultur mit der zu prüfenden Substanz zu einer signifikanten Erhöhung der Mikrokernfrequenz über die Negativkontrolle hinaus, so ist von einer genotoxischen Wirkung der Testsubstanz auszugehen.

Es wurde die Genotoxizität der 2,5-fach konzentrierten Proben auf Hep-G2 Zellen (Leberzellkarzinom) nach einer 24 stündigen Expositionszeit geprüft.

#### **4.3.7 Respirationsmessung**

Die Respirationsmessung erfasst den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffzehrung einer Probe. Durch die gezielte Zugabe spezifischer Substratlösungen kann eine Aussage über die Aktivität von aerob lebenden hetero- und autotrophen Organismen gewonnen werden. Die Messung der Respirationsaktivität erfolgte sowohl direkt mit dem betrachteten Aktivkoks als auch mit einem Eluat, das durch mehrmaliges Abwaschen des Aktivkoks erhalten wurde. Die betrachtete Probe wird vor der Messung mit Umgebungsluft für 5 Minuten belüftet. Im Anschluss wird die Sauerstoffkonzentration in einem gasfreien und gasdichten Gefäß über einen definierten Zeitraum gemessen. Im ersten Zeitintervall erfolgt die Aufnahme der „Grundatmung“ der Proben ohne Zugabe eines externen Substrates. Im Weiteren

wird eine leichtabbaubare Kohlenstoffquelle dosiert, um eine mögliche heterotrophe Aktivität zu messen. Durch die Zugabe einer Ammoniumlösung kann ein Rückschluss auf eine autotrophe Aktivität gezogen werden. Während der Messungen im Labor der Universität Duisburg-Essen wurden zusätzlich noch kleine Mengen von Diclofenac zugegeben. Die erzielten Messwerte werden über eine lineare Regression ausgewertet. Die berechneten Steigungen spiegeln die Respirationsaktivität wider.

#### **4.3.8 Fluoreszenz *in situ* Hybridisierung**

Die Fluoreszenz *in situ* Hybridisierung ermöglicht eine genspezifische Färbung von Mikroorganismen in einer Probe. In einem ersten Schritt werden die Proben direkt nach der Entnahme mit Ethanol fixiert. Hierbei werden alle Stoffwechselfvorgänge unterbunden und die Zellmembran perforiert. Dies ermöglicht im Anschluss die Entwässerung der Zelle und die Aufnahme der Gensonden. Bei den verwendeten Gensonden handelt es sich um kurze DNA-Sequenzen (Desoxyribonukleinsäure-Sequenzen) mit etwa 20 Basen, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff gekoppelt sind. Die Sequenz der Gensonde kann mit unterschiedlicher Spezifität gestaltet werden. Somit bietet sich die Möglichkeit nach Spezies, Art oder Gruppe zu suchen. Innerhalb der Zelle bindet die Gensonde an die Zielsequenz der ribosomalen RNA und markiert diese mit dem Fluoreszenzfarbstoff. Durch Fluoreszenzmikroskopie kann diese Färbung visualisiert und als Nachweis genutzt werden. Neben der spezifischen Färbung wurde auch DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol) eingesetzt. Dieser Farbstoff bindet an die DNA in der Zelle und markiert so die Gesamtheit der vorhandenen Mikroorganismen.

#### **4.3.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Aktivkoksstücke aus der AKFBB-Pilotanlage sowie aus den Laborbioreaktoren wurden in einem 1 mL Eppendorf-Reaktionsgefäß mit 700 µL Fixierlösung bedeckt und bei Raumtemperatur, im Dunkeln über Nacht fixiert. Die Fixierlösung bestand



aus: 12,5 mL 0,2 M Natrium Cacodylate, 0,7 mL 0,2 N HCL, 4 mL 25%iges Glutaraldehyd und wurde frisch angesetzt. Nach der Fixierung wurden die Aktivkoksproben für das REM wie folgt dehydriert:

Verwendet wurde zuerst eine gestaffelte Ethanolreihe. Jede Probe verblieb 10 min in 10%, 30%, 50%, 70%, 90% und 2x 100% EtOH. Danach mussten die Proben auf Hexamethyldisilazane (HMDS) übertragen werden, dies geschah in einer abgestuften EtOH-HMDS Mischung. Verwendet wurde 100% Ethanol und 100% HMDS in der Mischung 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 für jeweils 10 min und letztlich 100% HMDS 2x für 5 min. Anschließend wurden die Aktivkoksproben bei RT Luft-getrocknet.

Ein REM-Probenteller wurde mit einem Kohlepad beklebt. Anschließend wurden die Aktivkoksproben jeweils auf ein einzelnes Pad geklebt. Um die Biomasse leitend zu machen, wurden die Proben im Vakuum mit Kohlenstoff *besputtert*.

Danach erfolgte die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (TESCAN VEGA, Elektronen-Optik-Service GmbH, Dortmund, Deutschland) bei Hochvakuum bzw. Niedervakuum und 20 kV mit dem SE- bzw. BSE-Detektor.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die einzelnen Teilergebnisse sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. Für alle Versuche wurde Aktivkoks der gleichen Charge (CSC GmbH & Co KG, Vettweiß, Deutschland) verwendet. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Ergebnissen der ersten Projektphase zu ermöglichen, wurden nur Substanzen in die Auswertung einbezogen, welche in beiden Projektphasen analysiert wurden.

### 5.1 Einführung des Bewertungsprinzips anhand der Ergebnisse des Screenings des Ablaufs des Klärwerks Innerstetal (IUTA)

Da bisher keine Grenzwerte für Mikroschadstoffe in Abläufen von kommunalen Kläranlagen vorliegen, kann eine Bewertung z. B. analog zu der in NRW erfolgten Bewertung der Oberflächengewässer hinsichtlich vorgeschlagener Umweltqualitätsnormen erfolgen. Eine Übersicht über die verschiedenen Substanzen mit Umweltqualitätsnormen und Vorsorgewerten ist in der sogenannten „D4-Liste“ zu finden (D4-Liste). Die Auswertung der Ergebnisse des Screenings erfolgte bei Vorliegen eines Vorschlags für eine UQN oder eines Orientierungswertes nach D4-Liste gemäß der Oberflächengewässerverordnung (OGewV). Für Substanzen ohne UQN-Vorschlag wurde der PNEC-Wert (predicted no effect concentration) in die Bewertung einbezogen. Das Schema ist in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10:** Bewertungsmaßstab der Mikroschadstoffkonzentrationen im Ablauf des Klärwerks Innerstetal.

sehr gut	gut	mäßig	unbefriedigend	schlecht
< ½ UQN	½ UQN - UQN	UQN – 2 UQN	2 UQN – 4 UQN	> 4 UQN

Für den größten Teil der ausgewählten Spurenstoffe liegt die Bewertung des Ablaufs des Klärwerks Innerstetal nicht im guten oder sehr guten Bereich. Die vorgeschlagenen zukünftigen UQN werden in fünf von acht Fällen um mindestens das Zweifache überschritten. Keine Überschreitung des UQN-Vorschlags findet sich für den  $\beta$ -Blocker Metoprolol. Aufgrund der Vergleichbarkeit zu anderen Studien (Metoprolol dient als Bewertungsparameter für die Ozonung), wurde Metoprolol in die Leitparameter integriert. Für den Sulfamethoxazol-Metaboliten <sup>4</sup>N-Acetylsulfamethoxazol liegen derzeit keine UQN-Vorschläge oder PNEC-Werte vor (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Bewertung der Ablaufkonzentrationen des KWI im Rahmen des Screenings.

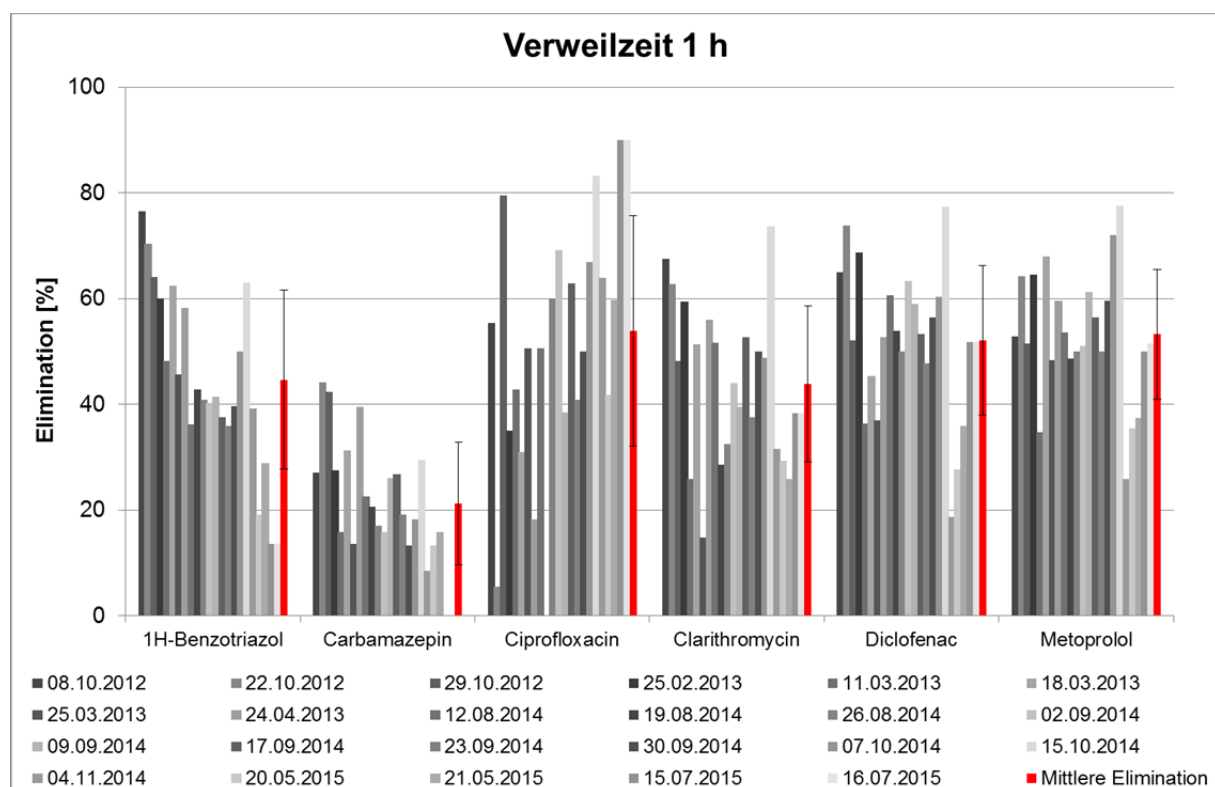
Substanz	Konzentration im Ablauf der Nachklärung [ $\mu\text{g/L}$ ]	UQN-Vorschlag laut D4-Liste [ $\mu\text{g/L}$ ]
<sup>4</sup> N-Acetylsulfamethoxazol	0,022	-
1H-Benzotriazol	30	10
Carbamazepin	0,66	0,5
Ciprofloxacin	0,19	0,036 (PNEC)
Clarithromycin	0,19	0,02
Diclofenac	1,0	0,1
Metoprolol	1,9	7,3
Sulfamethoxazol	0,41	0,15

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen der AKFBB mit der nachgeschalteten UV-Behandlung konnten das Antibiotikum Sulfamethoxazol und der Sulfamethoxazol Metabolit <sup>4</sup>N-Acetylsulfamethoxazol in den meisten Fällen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02  $\mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit beinhalten die folgenden Auswertungen diese beiden Substanzen nicht. Die Detailergebnisse aller Analysen der zweiten Projektphase sind im Anhang aufgelistet.

## 5.2 Verkürzung der Verweilzeit (AP 1) (IGAS, IUTA)

Durch eine Verkürzung der Verweilzeiten sollte eine Verbesserung des wirtschaftlichen Potentials der AKFBB angestrebt werden. Um einen besseren Überblick zu erhalten, werden diese Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen aus der ersten Projektphase dargestellt.

Mit einer Verweilzeit von einer Stunde in der AKFBB wurden in den beiden Projektphasen insgesamt 23 Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind mit der mittleren Eliminationsleistung in folgender (Abbildung 4) dargestellt.



**Abbildung 4:** Eliminationsleistungen der AKFBB bei einer Verweilzeit von einer Stunde über die gesamte Projektlaufzeit. Die mittlere Elimination mit der Schwankungsbreite ist in rot dargestellt.

Ein kontinuierlicher Abfall der Eliminationsleistungen über die gesamte Versuchslaufzeit von Oktober 2012 bis Juli 2015 konnte für das Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol und scheinbar für das Antiepileptikum

Carbamazepin beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für die reduzierte Eliminationsleistung hinsichtlich dieser beiden Mikroschadstoffe kann jedoch in den leicht höheren Zulaufkonzentrationen (Medianwerte 1H-Benzotriazol: 4,9 µg/L → 6,3 µg/L; Carbamazepin: 0,50 µg/L → 1,0 µg/L) oder den etwas geringeren CSB-Werten im Rahmen der zweiten Projektphase liegen. Die weiteren Substanzen zeigen keine signifikanten Unterschiede im Abbaugrad über die gesamte Projektlaufzeit.

Durch die Verkürzung der VWZ auf eine  $\frac{3}{4}$  h konnte weiterhin ein stabiler Betrieb des Reaktors erreicht werden. Eine weitere Absenkung der VWZ auf eine halbe Stunde führte jedoch dazu, dass der Reaktor regelmäßig „überfahren“ wurde. Die verbleibende trockene Aktivkoksschicht von ca. 10 cm war bei diesen Versuchseinstellungen mindestens im vorderen Teil des Reaktors überstaut. Das Abwasser trat hierbei teilweise über die Wehre und gelangte, ohne die Kammern zu durchfließen, direkt in den Ablauf. Damit war keine Angabe über die tatsächliche Verweilzeit des Abwassers in der Anlage und letztlich keine kontrollierte Fahrweise der AKFBB gegeben. Auf einen weiteren Versuch bei dieser Verfahrenseinstellung wurde verzichtet.

Ein Vergleich der mittleren Zulaufkonzentration [µg/L] mit den mittleren Ablaufkonzentrationen [µg/L] inkl. einer Bewertung hinsichtlich der vorgeschlagenen UQN für Oberflächengewässer der 6 Mikroschadstoffe ist in Tabelle 12 gegeben. Die Ergebnisse zu einer Verweilzeit von 2 und 5 Stunden wurden dabei in der ersten Projektphase ermittelt. Die durchschnittliche Eliminationsleistung bei einer Verweilzeit von 1 h setzt sich aus insgesamt 23 Versuchen in beiden Projektphasen zusammen. Die Bewertung bezieht sich ausschließlich auf den bestimmten Mittelwert ohne Betrachtung der Schwankungsbreite.

**Tabelle 12:** Mittlere Zulauf- und Ablaufkonzentrationen aus den Projektphasen I und II ohne Erhöhung des Nährstoffangebotes bei verschiedenen Verweilzeiten mit Bewertung hinsichtlich möglicher UQN für Oberflächengewässer.

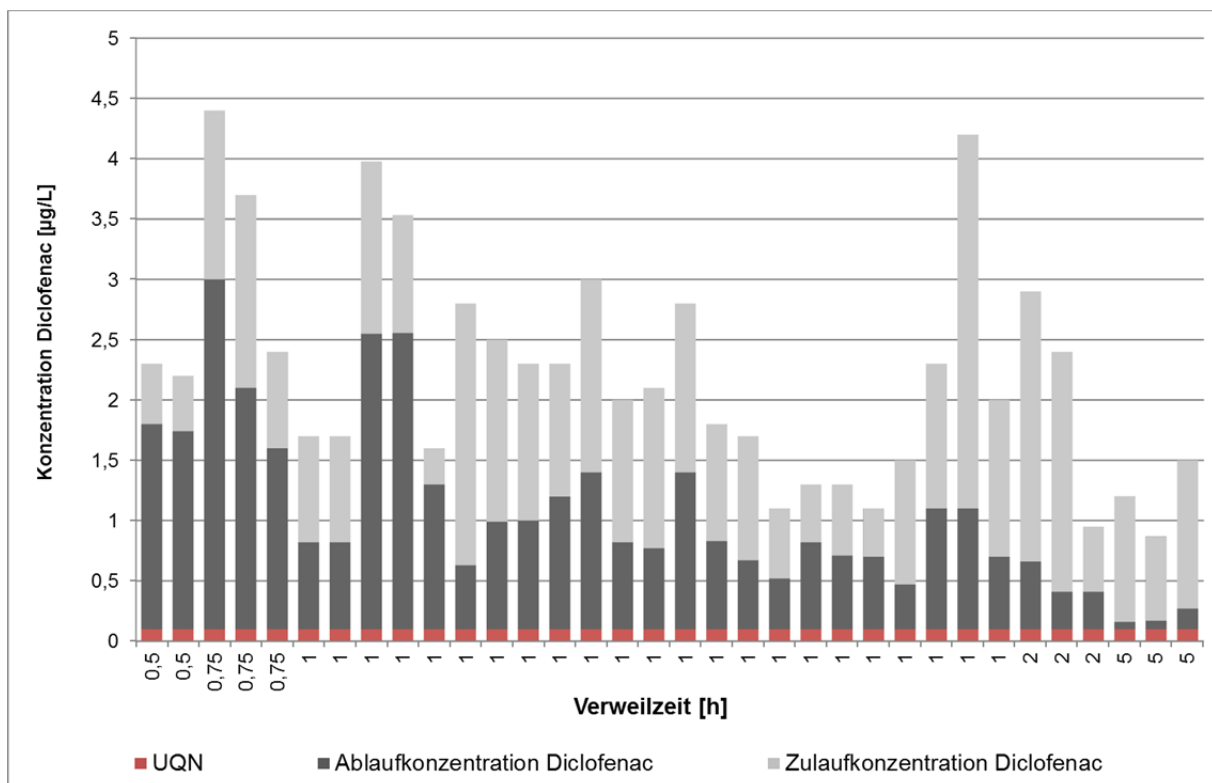
Anzahl Versuche	1 H-Benzotriazol [ $\mu\text{g/L}$ ]	Carbamazepin [ $\mu\text{g/L}$ ]	Ciprofloxacin [ $\mu\text{g/L}$ ]	Clarithromycin [ $\mu\text{g/L}$ ]	Diclofenac [ $\mu\text{g/L}$ ]	Metoprolol [ $\mu\text{g/L}$ ]	
<b>Mittlere Zulaufkonzentration</b>							
34	7,1 $\pm$ 6	0,90 $\pm$ 0,5	0,28 $\pm$ 0,29	0,33 $\pm$ 0,28	2,2 $\pm$ 0,9	2,5 $\pm$ 1,4	
<b>Mittlere Ablaufkonzentration bei einer VWZ [h]</b>							
0,5	2	4,0*	0,62	0,24	0,31	1,8	1,5
0,75	3	6,1 $\pm$ 1	1,1 $\pm$ 0,6	0,23 $\pm$ 0,05	0,34 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,7	2,2 $\pm$ 0,1,0
1	23	3,9 $\pm$ 2,6	0,76 $\pm$ 0,5	0,13 $\pm$ 0,13	0,17 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,5	1,3 $\pm$ 0,7
2	3	2,1 $\pm$ 0,2	0,38 $\pm$ 0,05	0,056 $\pm$ 0,04	0,16 $\pm$ 0,1	0,49 $\pm$ 0,1	0,51 $\pm$ 0,1
5	3	1,2 $\pm$ 0,6	0,42 $\pm$ 0,1	0,042 $\pm$ 0,01	0,015 $\pm$ 0,004	0,20 $\pm$ 0,06	0,19 $\pm$ 0,07

\*Keine Schwankungsbreite da nur eine Probe auswertbar.

Anhand der Tabelle ist deutlich ersichtlich, dass bei längeren Verweilzeiten in der AKFBB die Ablaufkonzentration verringert werden kann. Die zurzeit in der Diskussion stehenden Umweltqualitätsnormen können jedoch auch bei einer VWZ von 2 Stunden nicht sicher eingehalten werden. Bei einer VWZ von 1 h konnte die Mikroschadstoffbelastung durchschnittlich um 46% reduziert werden. Dabei lag die Reduzierung des schlecht biologisch abbaubaren Antiepileptikums Carbamazepin bei 20%. Diclofenac konnte um durchschnittlich 53% reduziert werden.

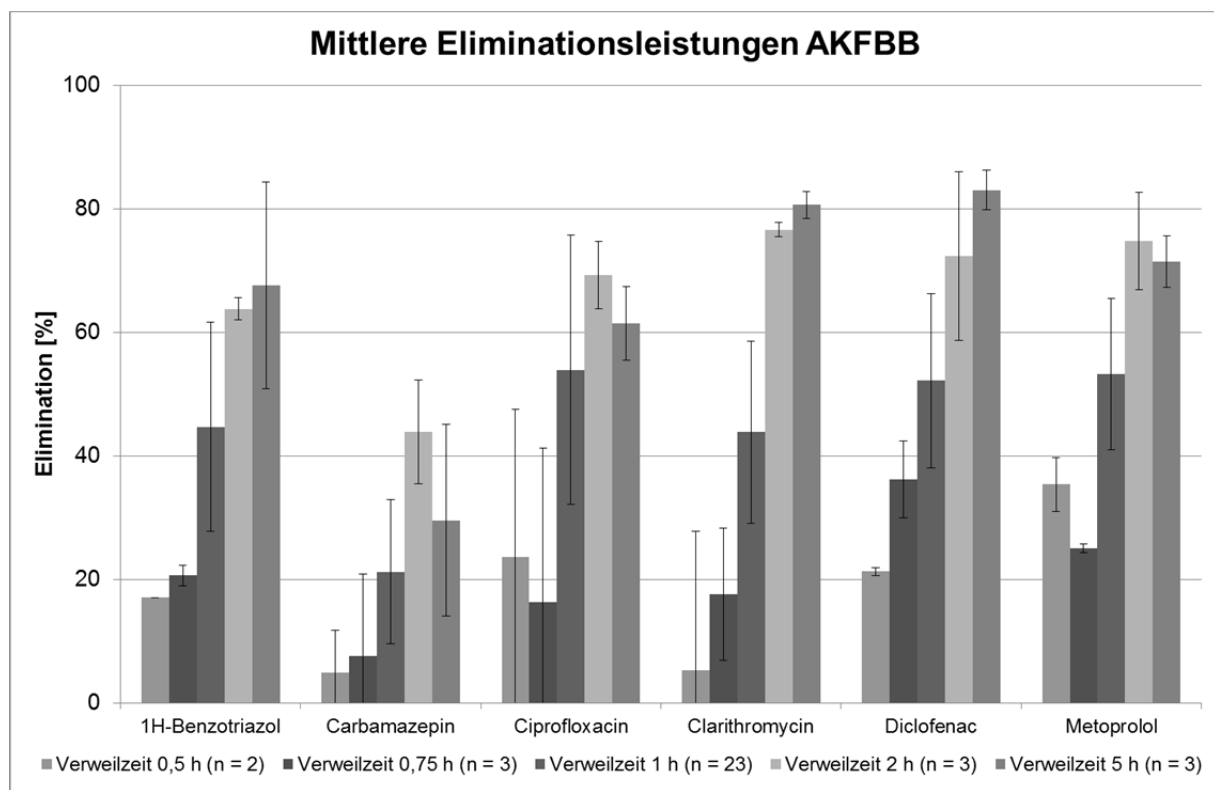
Eine Detailbetrachtung der Zulauf- und Ablaufkonzentrationen für das Analgetikum Diclofenac ist in Abbildung 5 dargestellt. Dabei wurde die Umweltqualitätsnorm von 0,1  $\mu\text{g/L}$  als roter Balken dargestellt. Bei verkürzten Verweilzeiten von 30 Minuten kann Diclofenac mittels der AKFBB nur zu ca. 20% aus dem Ablauf einer

konventionellen Kläranlage eliminiert werden. Die Erhöhung der Verweilzeit führt zu einer deutlichen Reduktion der Ablaufkonzentration. Bei einer Verweilzeit von 5 Stunden in der AKFBB kann die zukünftige UQN für Oberflächengewässer beinahe eingehalten werden. Die Ablaufkonzentrationen für das Antiepileptikum Carbamazepin erreichen teilweise schon bei einer Verweilzeit von 1 Stunde den Bereich der möglichen UQN (siehe Ergebnistabelle im Anhang). Die Zulaufkonzentrationen für Carbamazepin lagen jedoch auch nur um ca. das Doppelte über der vorgeschlagenen UQN.



**Abbildung 5:** Zulauf- und Ablaufkonzentrationen des Analgetikums Diclofenac bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der AKFBB mit möglicher Umweltqualitätsnorm.

Die erzielten Eliminationsleistungen der AKFBB bei den verschiedenen Verweilzeiten für die 6 Mikroschadstoffe sind als Gesamtdiagramm in folgender Abbildung 6 zu finden.



**Abbildung 6:** Mittlere Eliminationsleistungen der AKFBB bei verschiedenen Betriebszuständen mit der Anzahl der durchgeführten Experimente für die ausgewählten Mikroschadstoffe.

Der Eintrag der Mikroschadstoffe in die Oberflächengewässer kann durch den adsorptiv unterstützten biologischen Abbau der AKFBB bei VWZ von 1 h und höher deutlich reduziert werden. Leitet die Kläranlage in einen entsprechend starken Vorfluter ein, so können die potentiellen Grenzwerte im Oberflächengewässer eingehalten werden. Bei einem schwachen Vorfluter ist jedoch eine weitere Erhöhung der Eliminationsleistung notwendig. Ist das Ziel, eine Reduktion der Mikroschadstoffe um 80% zu erreichen, kann dies derzeit nicht allein durch eine adsorptiv unterstützte biologische Behandlung des Abwassers sichergestellt werden.

Im Rahmen der Beprobung entsprechend TrinkwV wurden auch CSB-Werte bestimmt. Die Analysenergebnisse Zulauf/Ablauf der AKFBB beweisen den CSB Abbau durch die AKFBB. In der ersten Projektphase wurden

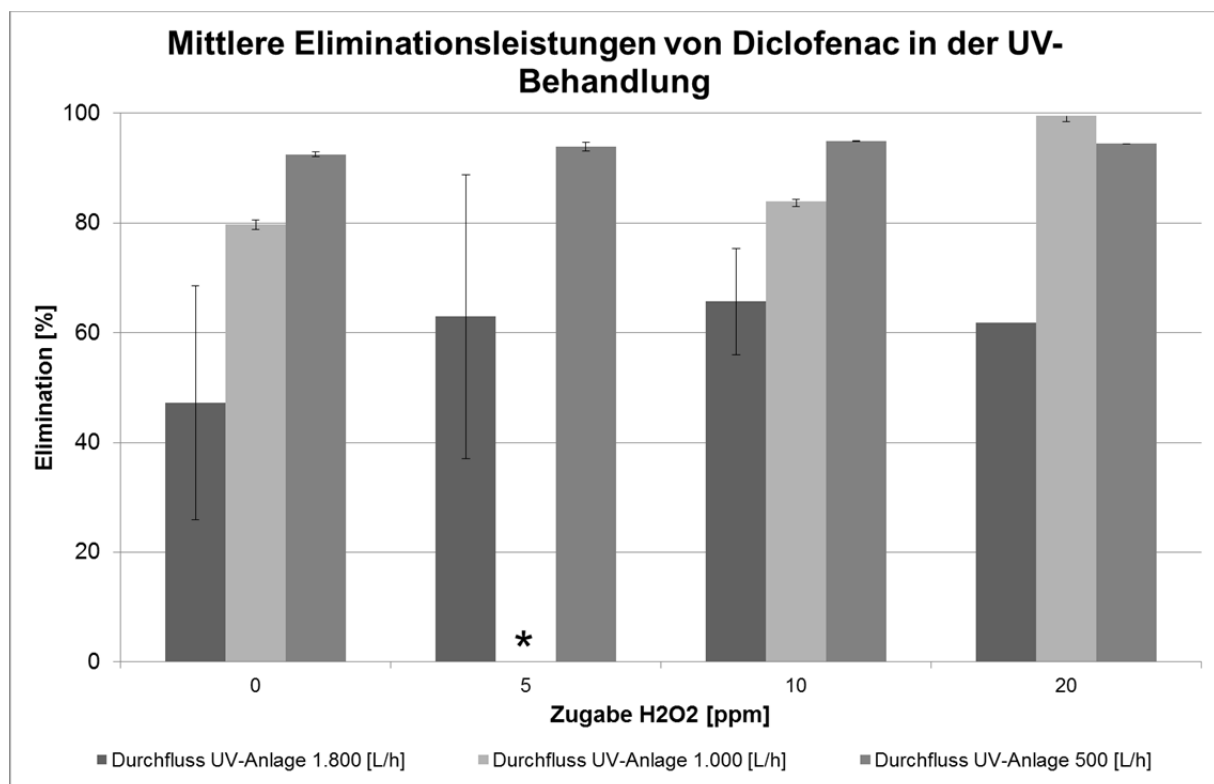
Eingangskonzentrationen von 20 - 35 mg/L gemessen, in Phase II betrug der CSB Mittelwert 26 mg/L. Bei einer VWZ von 1 Stunde wurde dieser CSB dennoch um 35% auf 17 mg/L reduziert. Dieser Abbau ist im Vergleich zur Phase I des Projektes etwas geringer, was vermutlich der kleineren Eingangskonzentration geschuldet ist. Trotz des durch die geringen CSB Werte angezeigten niedrigen Nahrungsangebotes für die Biozönose wurden die Mikroschadstoffe deutlich reduziert. Bei kürzeren Verweilzeiten in der AKFBB von 45 sowie 30 Minuten kam es zu keinem CSB-Abbau. Entgegen den Erwartungen wurden im Ablauf höhere Werte bestimmt als im Zulauf. Ursächlich hierfür könnte sein, dass mit dem deutlich höheren Durchfluss die Kapazitätsgrenze der Pilotanlage nachweislich überstiegen wurde (ständiger „Überstau“ des Festbettes) und somit die funktionelle Fahrweise nicht gewährleistet war. Eine weitere Möglichkeit der Erklärung höherer CSB-Konzentrationen im Ablauf des Reaktors ist der Austrag von Biomasse bei zu hohen Fließgeschwindigkeiten.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die AKFBB auf die Qualität des Abwassers hat, wurden im Zulauf und Ablauf verschiedene chemische Parameter nach TrinkwV bestimmt. Es fällt auf, dass bereits im Zulauf die Messwerte weitestgehend unter den Grenzwerten für Trinkwasser liegen. Bei Mangan zeigt sich jedoch, dass bei einer geringen Grenzwertüberschreitung im Zulauf durch die AKFBB eine Reduktion des Parameters unter den Grenzwert erzielt werden kann. Die Färbung wird im AKFBB deutlich reduziert, der TrinkwV-Grenzwert wird aber nicht unterschritten. Ammonium wird mit Sauerstoff über Nitrit zu Nitrat oxidiert, das (unter aeroben Bedingungen) die häufigste N-Quelle für Bakterien darstellt. Eine Abhängigkeit von der Verweilzeit im AKFBB zur Reduktion chemischer Parameter ist aus den durchgeführten Versuchen nicht erkennbar, da die AKFBB für chemische Parameter (Metalle) in erster Linie als Filter wirkt. Die Detailergebnisse befinden sich im Anhang.



### 5.3 Zudosierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur UV-Behandlung (AP 2)

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zur UV-Oxidation führt zu einer größeren •OH Ausbeute, was zu einer erhöhten Elimination der Spurenstoffe führen sollte. Im Rahmen des Projektes wurde daher die UV-Behandlung zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter untersucht. Dazu ist die Anlage in der diskontinuierlichen Fahrweise mit unterschiedlichen Durchflüssen durch die UV-Anlage und unterschiedlichen Dosierungen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> betrieben worden. Beispielhaft sind die Ergebnisse des Analgetikums Diclofenac in Abbildung 7 dargestellt. Die Detailergebnisse der übrigen Analysen finden sich im Anhang.



\* nicht analysiert

**Abbildung 7:** Mittlere Eliminationsraten des Analgetikums Diclofenac bei verschiedenen Betriebsweisen der UV- Oxidation.

Erwartungsgemäß liegen die Eliminationsleistungen bei einer größeren Kontaktzeit (geringerer Durchfluss durch die UV-Anlage) über den Eliminationsraten mit einer geringeren Kontaktzeit. Die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führte für Diclofenac nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Eliminationsleistung. Der entsprechende Energieeintrag lag bei 136, 245 bzw. 490 Wh/m<sup>3</sup> bei einem Durchfluss von 1.800, 1.000 bzw. 500 L/h.

Bei einem Durchfluss durch die UV-Anlage von 1.800 L/h konnte bei einer Zugabe von 0, 5, 10 oder 20 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Ablaufkonzentration des Analgetikums Diclofenac von 0,66 ± 0,3 (n = 7); 0,50 ± 0,5 (n = 3); 0,28 ± 0,1 (n = 3) bzw. 0,26 n = 1) µg/L erreicht werden. Bei einem Durchfluss von 500 L/h lagen die Ablaufkonzentrationen bei 0,14 ± 0,007 (n = 2); 0,11 ± 0,01 (n = 2); 0,092 ± 0,002 (n = 2) bzw. 0,10 ± 0,0 (n = 2) µg/L. Die Konzentrationen lagen somit im Bereich der möglichen UQN von 0,1 µg/L. Die Eliminationsleistung von 1H-Benzotriazol wurde durch die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leicht gesteigert. Die mittels der UV-Oxidation erreichten Ablaufkonzentrationen der Mikroschadstoffe bei verschiedenen Durchflüssen durch die UV-Anlage bei einer Zugabe von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind in folgender Tabelle 13 angegeben.

**Tabelle 13:** Ermittelte Ablaufkonzentrationen verschiedener Mikroschadstoffe bei verschiedenen Durchlaufmengen durch die UV-Anlage und einer Zugabe von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L.

Durchfluss UV [L/h]	Anzahl Versuche	1 H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Clarithromycin [µg/L]	Diclofenac [µg/L]	Metoprolol [µg/L]
1.800	3	2,9 ± 0,2	1,1 ± 0,6	0,090 ± 0,1	0,13 ± 0,06	0,28 ± 0,1	1,5 ± 0,1
1.000	2	2,7	0,63 ± 0,01	0,051 ± 0,006	0,16 ± 0,006	0,30 ± 0,006	1,3 ± 0,02
500	2	3,6 ± 0,1	0,56 ± 0,007	0,047 ± 0,002	0,085 ± 0,004	0,092 ± 0,002	1,0

Die Eliminationsleistungen bei einem Durchfluss durch die UV-Anlage von 1.800, 1.000 und 500 L/h bei der Zugabe von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lagen für 1H-Benzotriazol bei 39, 43 und 25%, für Carbamazepin bei 35, 22 und 31%, für Ciprofloxacin bei 48, 71 und 73%, für Clarithromycin bei 43, 29 und 62%, für Diclofenac bei 81, 80 und 94% und für Metoprolol bei 13, 24 und 42%.

Eine Eliminationsleistung von > 90% konnte nur für das Analgetikum Diclofenac bei einem Durchlauf durch die UV-Anlage von 500 L/h erreicht werden. Verglichen mit den im Rahmen des Projektes „Microlight“ ermittelten notwendigen Energieeinträgen zur Eliminierung von 90% ausgewählter Mikroschadstoffe, konnte diese hohe Eliminationsleistung des Analgetikums Diclofenac bei einem ähnlichen Energieeinträgen erreicht werden. Die Zulaufkonzentration zur UV-Anlage lag bedingt durch die Vorbehandlung des Ablaufs des KWI mittels AKFBB durchschnittlich bei 1,5 µg/L (n = 23).

In der ersten Projektphase konnte bereits gezeigt werden, dass eine Hygienisierung des Kläranlagenablaufes durch die nachgeschaltete UV-Behandlung bis zu Brauchwasserqualität (bei den untersuchten Parameter) erreicht wurde. Ziel der zweiten Projektphase war es, diese Ergebnisse zu verifizieren und dahingehend zu untersuchen, ob durch die Kombination von UV mit Wasserstoffperoxid eine verbesserte Hygienisierung des Wasser bis auf Trinkwasserqualität erreicht werden kann.

Bereits die Behandlung des Wassers bei einmaligem Durchlaufen der UV-Anlage ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei einem Durchfluss vom 1.800 L/h zeigt eine Desinfektion in Hinblick auf die untersuchten Parameter um bis zu 10<sup>-4</sup> KBE, womit die Ergebnisse der ersten Projektphase verifiziert werden konnten. Die Desinfektionswirkung der UV-Anlage in Kombination mit der Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unterschiedlicher Konzentrationen ist in folgender Tabelle (14) gezeigt. Eine Verbesserung der Hygienisierung mit steigender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konzentration ist nicht erkennbar.

**Tabelle 14:** Desinfektionswirkung der UV-Anlage in Kombination mit der Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unterschiedlicher Konzentrationen.

% Elimination von	1.800 L/h bei H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	0 ppm	5 ppm	10 ppm
KBE bei 22°C	94 (n=3)	94 (n=2)	56 (n=1)
KBW bei 36°C	98 (n=2)	95 (n=1)	80 (n=2)
Escherichia coli	100 (n=3)	97 (n=2)	100 (n=3)
Coliforme Keime	100 (n=3)	99 (n=3)	99 (n=3)

#### 5.4 Betrieb der UV-Behandlung im Kontibetrieb

Der Versuch zur kontinuierlichen UV-Behandlung wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Da eine direkte Beprobung des Zulaufs zur UV-Behandlung durch die Kreislaufführung nicht sinnvoll war, wurde die Eliminationsleistung der UV-Oxidation bezogen auf die Ablaufkonzentration der 24-h Mischprobe des Ablaufs der AKFBB berechnet. Die Eliminationsraten der UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung im Kontibetrieb lagen bei 61 ± 3,75 für 1H-Benzotriazol, bei 52 ± 6,1% für Carbamazepin, für Clarithromycin bei 42 ± 0,34%, für Diclofenac bei 92 ± 1,1% und bei 53 ± 2,8% für Metoprolol. Ciprofloxacin konnte in der Ablaufprobe der AKFBB nur in einer der beiden Probenreihen nachgewiesen werden. Die Eliminationsleistung lag bei > 90% (siehe Detailergebnisse im Anhang).

#### 5.5 Ermittlung der Optimalen Betriebszustände für die AKFBB und die nachgeschaltete UV-Behandlung (AP 1 + AP 2)

Abschließend zu den Arbeitspaketen 1 (Verkürzung der Verweilzeit) und 2 (Systematische Untersuchung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe zur UV-Oxidation) sind zwei Versuche mit den ermittelten optimalen Betriebszuständen durchgeführt worden. Die optimalen Bedingungen ergaben sich aus der aus wirtschaftlicher Sicht vertretbaren geringsten Verweilzeit bei den höchsten Eliminationsraten. Dies war im Falle der Versuchsanlage eine Verweilzeit von einer Stunde. Da dies einer Beschickung von 500 L/h entspricht, wurde diese Durchflussrate auch für die UV-Behandlung gewählt.

Des Weiteren wurden 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum AOP-Prozess gegeben. Bei diesen Einstellungen war ein kontrollierter Betrieb der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung möglich. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse hinsichtlich Eliminationsraten der AKFBB und der nachgeschalteten UV-Oxidation mit der Bewertung der erzielten Ablaufkonzentrationen ist in Tabelle 15 zu finden.

**Tabelle 15:** Mittelwerte der Eliminationsraten der AKFBB und der nachgeschalteten UV-Oxidation bei den ermittelten optimalen Betriebsbedingungen von einer Verweilzeit in der AKFBB und einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe von 10 ppm bei einem Durchfluss durch die UV-Anlage von 500 L/h mit der Bewertung der erzielten Ablaufkonzentrationen (n = 2).

		1H-Benzotriazol	Carbamazepin	Ciprofloxacin	Clarithromycin	Diclofenac	Metoprolol
Elimination AKFBB	[%]	24	15	51	28	32	36
Elimination UV	[%]	52	41	85	13	98	46
Ablaufkonzentration nach UV-Behandlung	[µg/L]	2,3	0,88	0,016	0,078	0,054	1,2
UQN	[µg/L]	10	0,5	0,036	0,02	0,1	7,3

Insgesamt konnten die vorgeschlagenen UQN für Oberflächengewässer für 1H-Benzotriazol, Ciprofloxacin, Diclofenac und Metoprolol bereits im Ablauf der Pilotanlage eingehalten werden. Lediglich für Carbamazepin und Clarithromycin konnten nur Werte für eine mäßige bzw. unbefriedigende Gewässerqualität erreicht werden.

Die Ergebnisse der Analyse der chemischen Parameter nach TrinkwV wurden ebenfalls bei den optimalen Verfahrenseinstellungen analysiert. Die sind in der nachfolgenden Tabelle 16 aufgeführt. Zudem werden hier die Ergebnisse vor und

nach UV-Behandlung dargestellt. Da es sich hierbei um die Analyse von Stichproben handelt, sind leichte Schwankungen zu vernachlässigen, z.B. wird kein Stickstoff ( $N_{\text{ges.}}$ ) durch die UV Behandlung generiert. Es zeigt sich demnach, dass die UV-Behandlung, hinsichtlich einer weiteren Eliminationsleistung, keinen Einfluss auf die hier untersuchten chemischen Parameter erkennen lässt.

**Tabelle 16:** Überblick der Mittelwerte der Messergebnisse nach TrinkwV und AbwV\* bei den optimalen Bedingungen von 1 h VWZ AKFBB und 10 ppm  $H_2O_2$  (n=2).

Parameter	Grenzwert	Einheit	Zulauf AKFBB	Ablauf AKFBB	Zulauf UV	Ablauf UV
Al	0,2	[mg/L]	<b>0,013</b>	<b>0,014</b>	<b>0,011</b>	<b>0,014</b>
Cu	2	[mg/L]	<b>0,0060</b>	<b>0,0050</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0060</b>
Fe	0,2	[mg/L]	<b>0,036</b>	<b>0,034</b>	<b>0,035</b>	<b>0,034</b>
Mn	0,05	[mg/L]	<b>0,12</b>	<b>0,055</b>	<b>0,075</b>	<b>0,078</b>
$P_{\text{ges}}^*$	2,0*	[mg/L]	<b>3,1</b>	<b>1,8</b>	<b>2,0</b>	<b>1,8</b>
$N_{\text{ges}}^*$	18*	[mg/L]	<b>8,2</b>	<b>6,2</b>	<b>6,9</b>	<b>9,2</b>
$NH_4^+$	0,5	[mg/L]	<b>1,6</b>	<b>0,86</b>	<b>0,86</b>	<b>0,80</b>
$NO_3^-$	50	[mg/L]	<b>18</b>	<b>17</b>	<b>21</b>	<b>26</b>
$NO_2^-$	0,5	[mg/L]	<b>0,69</b>	<b>0,26</b>	<b>0,22</b>	<b>0,26</b>
Leitfähigkeit	2790	[ $\mu$ S/cm]	<b>1100</b>	<b>1100</b>	<b>1200</b>	<b>1200</b>
Färbung	0,5	[1/m]	<b>0,88</b>	<b>0,75</b>	<b>0,74</b>	<b>0,69</b>
Trübung	1	NTU	<b>11</b>	<b>1,5</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>
pH-Wert	6,5-9,5		<b>7,3</b>	<b>7,5</b>	<b>7,5</b>	<b>7,5</b>

Nach Ermittlung der optimalen Parameter wurden folgende Desinfektionswirkung (Tabelle 17) bei einmaligem Durchfluss durch die UV-Anlage bei 500 L/h in Kombination mit 10 ppm Wasserstoffperoxid der untersuchten mikrobiologischen Parameter erzielt. Für diese Parameter wurde zu diesem Zeitpunkt Trinkwasserqualität erreicht. Die für das Abwasser geltenden Grenzwerte für  $N_{\text{ges}}$  und  $P_{\text{ges}}$  konnten im Ablauf der Pilotanlage ebenfalls eingehalten werden.

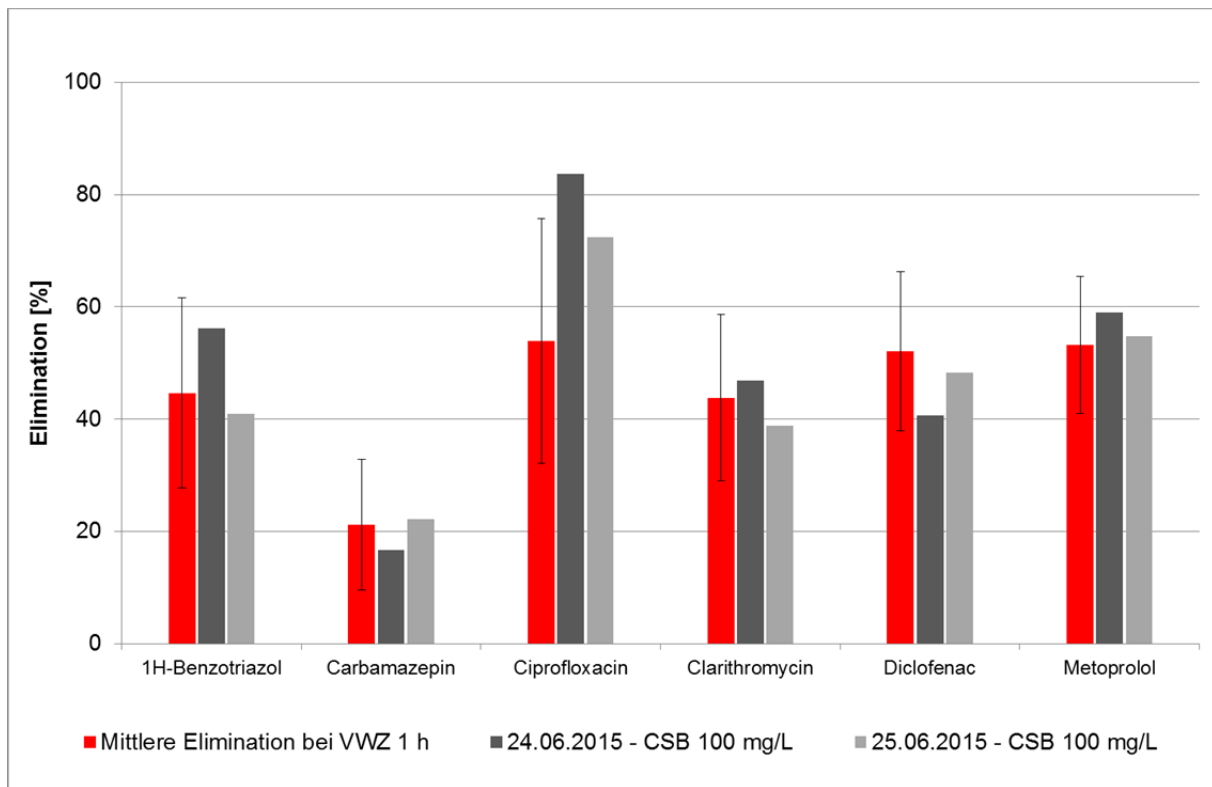
**Tabelle 17:** Desinfektionswirkung bei einmaligem Durchfluss durch die UV-Anlage bei 500 L/h in Kombination mit 10 ppm Wasserstoffperoxid n=2 (KBE= Koloniebildende Einheiten).

Parameter	Grenzwert	Ablauf UV in KBE
Coliforme DIN EN ISO 9308-1:2012-12	0 KBE/100 mL	0
Escherichia coli DIN EN ISO 9308-1:2012-12	0 KBE/100mL	0
KBE bei 22°C TrinkwV 2001 (2011) Anl. 5 d) bb)	100 KBE/mL	10
KBE bei 36°C TrinkwV 2001 (2011) Anl. 5 d) bb)	100 KBE/mL	0
Legionellen DIN EN ISO 11731-2:2008	100 KBE/100 mL	0

### 5.6 Verhalten der AKFBB bei Erhöhung des Nährstoffangebotes (AP 3)

Nach Ermittlung der geeignetsten Verfahrenskombination von Verweilzeit und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dosierung ermittelt wurde, wurde eine Nährstofflösung in den Zulauf der AKFBB dosiert, um die Leistungsmöglichkeit der Mikroorganismen zu steigern. Während der Nährstoffzugabe wurde im Zulauf ein CSB-Wert von 100 mg/L eingestellt. Bei einer Verweilzeit von 1 Stunde konnte dieser Wert um 74% auf 31 mg/L reduziert werden. Dieses bestätigt die Erkenntnisse aus vorherigen Projekten, dass die Abbaurate für CSB bei höheren Konzentrationen effizienter ist als bei niedrigen Eingangswerten.

Die erwartete höhere Elimination der Mikroschadstoffe verglichen mit den weiteren Versuchen mit einer Verweilzeit von 1 h in der AKFBB konnte jedoch nicht beobachtet werden (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Vergleichende Darstellung der mittleren Eliminationsleistung der AKFBB bei einer Verweilzeit von 1 h über die gesamte Projektlaufzeit (rot) und den Ergebnissen der beiden Versuche mit erhöhtem Nährstoffangebot.

Die Erhöhung des Nährstoffangebots durch Zufuhr von Glycerin führte jedoch zu einem verstärkten Überstau des AKFBB sowie der Kleinreaktoren. Eine funktionelle Fahrweise aller Reaktoren war zu diesem Zeitpunkt der Zufütterung nicht mehr gegeben. Die Betrachtung des Aktivkokes zeigte hierbei eine verstärkte und übernormale Bildung von Biomasse. Durch die Nährstoffzufuhr wurde der Biofilm in seiner natürlichen Regulation gestört, in dem ein deutliches Nahrungsüberangebot bereitgestellt wurde. Dies führte zur „Verschlammung“ der Reaktoren. Die dennoch zu verzeichnende Reduktion der Mikroschadstoffe kann möglicherweise durch die Assoziation der Schadstoffe an den Biomasseschlamm begründet werden.



## 5.7 Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte (AP 4)

Eine geeignete Methode zur Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte ist die Kombination eines Suspected-Target Screenings mit toxikologischen Untersuchungen. Diese Untersuchungen wurden mit zwei Probenserien (Zulauf AKFBB, Zulauf UV und Ablauf UV vom 21.05.2015 und vom 24.06.2015) durchgeführt. In beiden Versuchen lag die VWZ in der AKFBB bei 1 h und der Durchfluss bei der UV-Oxidation bei 500 L/h. In der ersten Serie erfolgte die Zugabe von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (21.05.2015). Am 24.06.2015 wurde kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosiert. Statt dessen wurde in den Zulauf zur AKFBB Glycerin zur Einstellung eines CSB-Wertes von 100 mg/L zugegeben.

### 5.7.1 Ergebnisse des Suspected-Target Screenings

Beim Suspected-Target Screening nach 531 bekannten Transformationsprodukten von 32 Mikroschadstoffen konnten im Extrakt der Festphasenanreicherung im negativen und positiven Ionisierungsmodus TPs anhand ihrer Summenformel, dem Isotopenmuster und der festgelegten Massengenauigkeit von 5 ppm identifiziert werden. Eine Zunahme der Anzahl der bekannten TPs durch die abschließende UV-Behandlung konnte nicht beobachtet werden. In der nachfolgenden (Tabelle 18) sind beispielhaft die Ergebnisse einer Probe nach UV-Behandlung dargestellt.

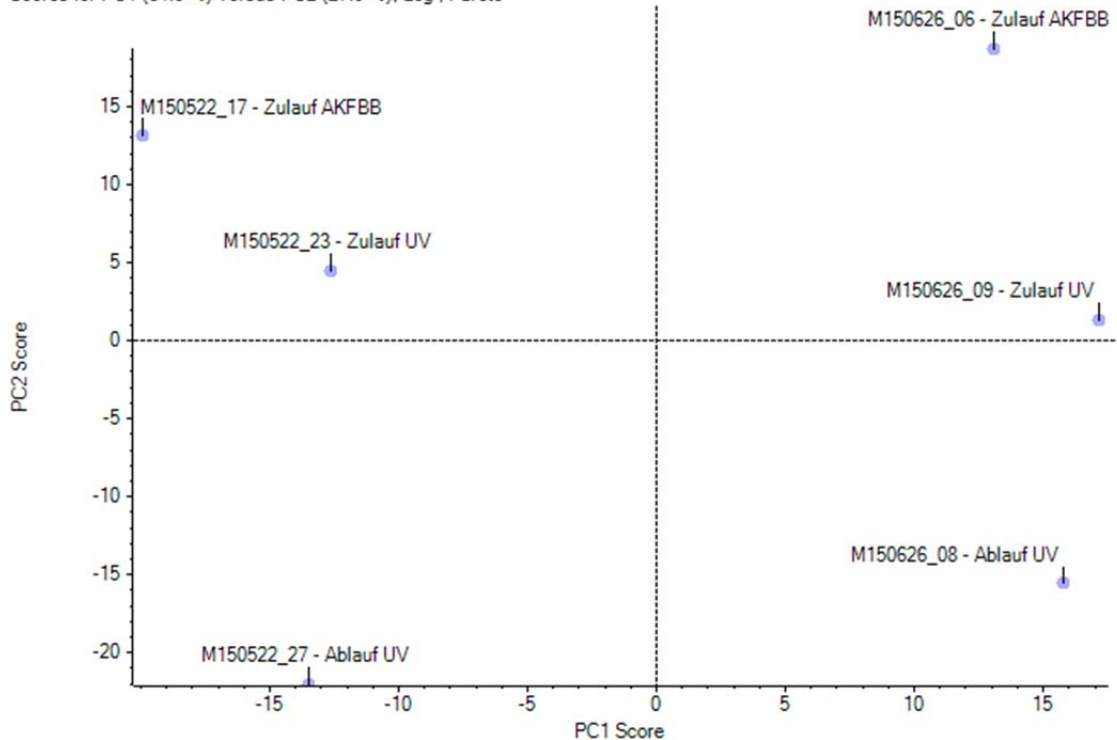
**Tabelle 18:** Im Ablauf der UV-Behandlung gemessene potentielle Transformationsprodukte.

Nummer	Mögliche Ursprungssubstanz	Summenformel TP	Addukt	Exakte Masse <i>m/z</i>	Gemessene Masse <i>m/z</i>	Massenunterschied $\Delta$ ppm
1	AHTN	C18H24O2	H+	273,18491	273,18436	-1,4
2	Galaxolide	C18H24O2	H+	273,18491	273,18436	-1,4
3	Bisphenol A	C18H24O2	H+	273,18491	273,18436	-1,4
4	Galaxolide	C18H24O2	H+	273,18491	273,18436	-1,4
5	Diclofenac	C14H11NO4	H+	258,07608	258,07554	-2,4
6	Bisphenol A	C8H8O4	H+	169,04954	169,04899	-2,4
7	Diclofenac	C8H8O4	H+	169,04954	169,04899	-2,4
8	Carbamazepin	C15H12N2O2	H+	253,09715	253,09661	-0,9
9	TBP	C8H19O4P	H+	211,10937	211,10883	-1,3
10	Carbamazepin	C15H14N2O2	H+	255,11280	255,11226	-3,0
11	Carbamazepin	C7H7NO2	H+	138,05496	138,05441	-1,4
12	Metoprolol	C15H25NO4	H+	284,18564	284,18509	-2,3

Die Messungen aus dem Non-Target Screening wurden qualitativ als auch mittels Hauptkomponentenanalyse statistisch ausgewertet. Nach der AKFBB wurden 15.063 Frames (Summe aus positiver und negativer Messung ohne Blindwertabzug) und nach der UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung 14.758 Frames gefunden. Es zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung der detektierten Frames. Neue charakteristische Signale, verursacht durch neu entstandene Transformationsprodukte, konnten nicht identifiziert werden.

In der nachfolgenden Abbildung 9 ist beispielhaft der Scoreplot für die beiden Probenreihen dargestellt. Alle Proben sind sehr heterogen verteilt. Die beiden Messreihen zeigen keine Gemeinsamkeiten für dieselben Probenahmestellen. Möglicherweise wird dies durch die unterschiedlichen Betriebsparameter verursacht.

Scores for PC1 (31.9 %) versus PC2 (27.9 %), Log | Pareto

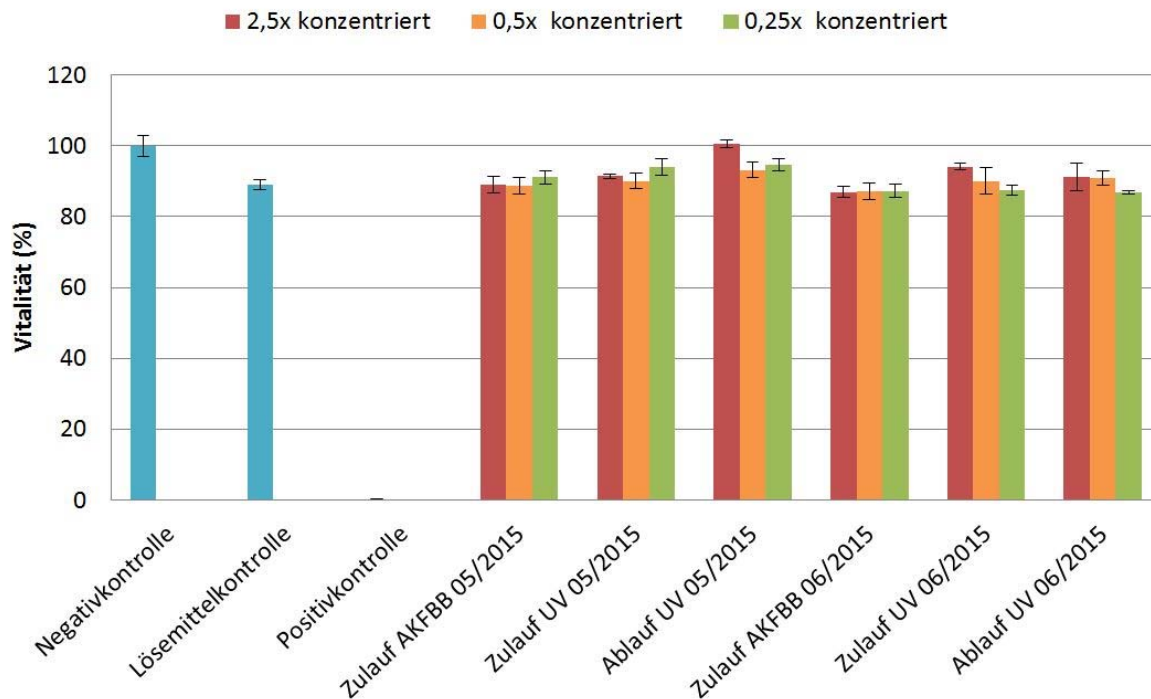


**Abbildung 9:** Scoreplot der Hauptkomponentenanalyse der Proben Zulauf AKFBB, Zulauf UV und Ablauf UV der beiden Probenserien vom 21.05.2015 und vom 24.06.2015.

### 5.7.2 Ergebnisse der toxikologischen Untersuchungen

Mittels des MTT-Tests wurden die Proben auf die allgemeine Toxizität untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass keine der untersuchten nativen Proben einen negativen Effekt auf die Vitalität der Zellen aufgewiesen hat. Es konnten keine zytotoxischen Effekte in den Proben nachgewiesen werden. Auch in den 2,5-fach konzentrierten Extrakten der Proben sank die Vitalität der Proben nicht unter 80% (Abbildung 10).

## MTT Test: CHO Zellen



**Abbildung 10:** Zytotoxizität der angereicherten Proben in drei verschiedenen Verdünnungsstufen.

Nachdem zytotoxische Effekte für alle Proben und alle angereicherten Proben ausgeschlossen wurden, konnten die Untersuchungen auf genotoxische Effekte durchgeführt werden.

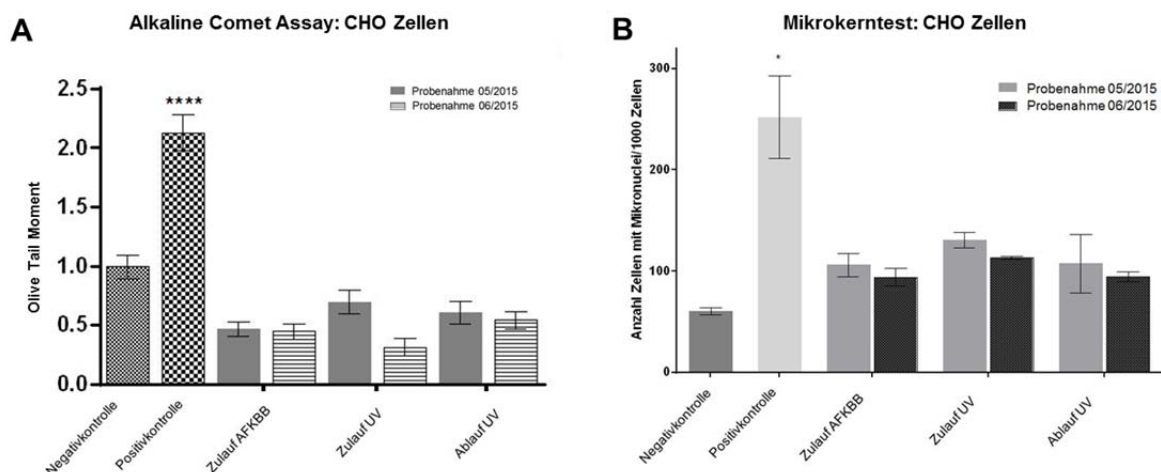
Anhand des Alkaline Comet Assays war es nicht möglich, DNA-Schädigungen der einzelnen Zellen in signifikant höheren Konzentrationen als in der Negativprobe nachzuweisen. In den Proben von 05/2015 konnte dabei jedoch ein leicht höherer „Olive Tail Moment“ nachgewiesen werden, als in den Proben von 06/2015 (siehe Abbildung 11 A).

Zum Vergleich zeigte keine der Proben im Mikrokerntest eine signifikante Zunahme der Mikrokerne. Auch beim Mikrokerntest lag die Mikrokernanzahl in den Proben von 05/2015 über der Anzahl in den Proben von 06/2015. Die Zunahme der Mikrokerne

zeigt jedoch in keinem der Fälle eine statistisch relevante Veränderung gegenüber der Negativkontrolle (siehe Abbildung 11 B).

Zusammenfassend konnte in keiner Probe mittels Alkaline Comet Assay oder Mikrokerntest ein genotoxischer Effekt nachgewiesen werden. Die UV-Behandlung führte demnach nicht zu einer Bildung genotoxischer Transformationsprodukte.

Ein Grund für die leicht höheren Effekte im Mikrokerntest im Vergleich zum Alkaline Comet Assay kann in der breiteren Erfassung der Toxizität liegen. Während im Alkaline Comet Assay nur der DNA-Bruch erkennbar ist, zeigt der Mikrokerntest auch DNA-Schädigungen und Aneuploidie an (Grummt 2002).



**Abbildung 11:** Genotoxizität der untersuchten Proben mittels A: Alkaline Comet Assay und B: Mikrokerntest. Es konnten keine genotoxischen Effekte nachgewiesen werden.

Die hormonellen Effekte wurden in 4 Probenserien ebenfalls mittels wirkungsbezogener Analytik untersucht, da die chemische Analytik derzeit nicht in der Lage ist, die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm von 35 pg/L für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) zu bestimmen. Dazu sind jeweils angereicherte Probe und native Probe auf estrogene (A-YES) und androgene (A-YAS) Effekte untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt. Als Bewertungsgrundlage für

die estrogenen Aktivität der Gesamtabwasserprobe wurde der von Kienle et al. (2015) eingeführte „Trigger-Value“ von 0,4 ng<sub>EEQ</sub>/L verwendet. Die Qualität der Oberflächengewässer unterhalb dieses Wertes wird dabei als „sehr gut bis gut“ bewertet. Bei estrogenen Effekten in der Wasserprobe zwischen 0,035 und 0,4 ng<sub>EEQ</sub>/L kann jedoch nicht unterschieden werden, ob die Aktivität der Wasserprobe von einer Überschreitung der UQN für EE2 oder dem Vorhandensein anderer estrogen aktiver Substanzen herrührt.

**Tabelle 19:** Ergebnisse der Untersuchungen auf estrogenen und androgenen Effekte in den Wasserproben (n = 4).

Parameter	Einheit	Zulauf AKFBB	Ablauf AKFBB	Zulauf UV	Ablauf UV
Estrogene Aktivität	[ng <sub>EEQ</sub> /L]	0,15 ± 0,1	0,030 ± 0,01	0,022 ± 0,007	0,057 ± 0,04
Androgene Aktivität	[ng <sub>DHTE</sub> /L]	0,87 ± 0,2	0,54 ± 0,1	0,60 ± 0,1	0,55 ± 0,2

Insgesamt konnte mittels AKFBB mit nachfolgender UV-Behandlung sowohl die estrogenen Aktivität als auch die androgenen Aktivität der untersuchten Proben reduziert werden. Im Ablauf der UV-Behandlung ist ein leichter Anstieg der estrogenen Aktivität bezogen auf den Zulauf zur UV-Behandlung erkennbar. Bezogen auf den Zulauf zur AKFBB konnte die estrogenen Aktivität jedoch durchschnittlich um ca. 44% reduziert werden. Insgesamt konnte die Qualität des Kläranlagenablaufs deutlich verbessert werden.

Eine leichte Erhöhung der estrogenen Aktivität von Abwasser nach einer oxidativen Behandlung mittels Ozon konnte bereits in anderen Forschungsvorhaben nachgewiesen werden (Schmidt 2014). Ursache hierfür können den humanen Estrogenrezeptor maskierende Substanzen sein. Im ResA Forschungsvorhaben

„Verhalten von östrogen und androgen aktiven Substanzen während und nach der Ozonung von Krankenhausabwasser“ zeigten Türk et al. allerdings eine deutlich schlechtere Eliminierung der antagonistischen Effekte mittels Ozon (Türk 2015). Auch die im Rahmen dieses Projektes erzielten Ergebnisse machen die Relevanz antagonistischer Substanzen bei der Abwasserreinigung deutlich. Allerdings besteht noch deutlicher Forschungsbedarf in Bezug auf die Aufklärung der effektverursachenden Substanzen und das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Östrogenität, Androgenität, Antiöstrogenität und Antiandrogenität.

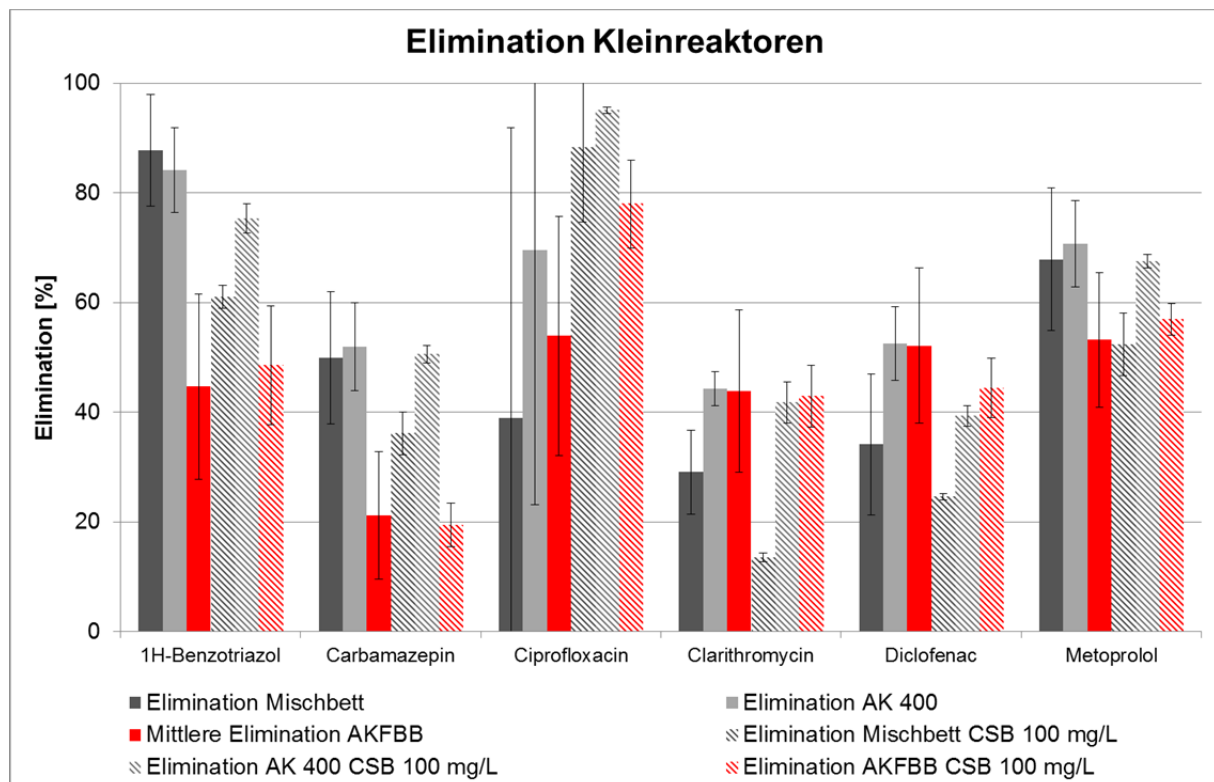
## **5.8 Ergebnisse zur Untersuchung weiterer geeigneter Festbettmaterialien (AP 5)**

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse des Laborreaktors mit einem Mischfestbett (Aktivkoks/Zeolith) wurde ein Laborreaktor mit gleichem Aktivkoks wie in der AKFBB und gleichen Abmessungen parallel betrieben. Beide Reaktoren sind mit dem Zulauf zur AKFBB beschickt worden. Des Weiteren wurden die beiden Reaktoren auch mit einem erhöhten Nährstoffangebot im Zulauf der Reaktoren beprobt, um die Auswirkungen der Erhöhung des Nährstoffangebotes auch für die beiden Laborreaktoren zu untersuchen. Die VWZ wurde konstant bei einer Stunde gehalten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen, entgegen den durch einen Vorversuch erzielten Ergebnisse, hinsichtlich der Elimination von 1*H*-Benzotriazol, Carbamazepin und Metoprolol keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Mischbettreaktor und dem mit Aktivkoks befüllten Kleinreaktor (AK 400) erkennen. Die Abbauleistungen für Ciprofloxacin waren in den Versuchen sehr inhomogen. Die Erhöhung des CSB auf 100 mg/L führte scheinbar für alle Mikroschadstoffe im AK 400 zu einer höheren Eliminationsleistung, verglichen mit dem Mischbettreaktor. Systematische Unterschiede in den Eliminationsleistungen mit und ohne Erhöhung des Nährstoffangebotes sind jedoch nicht erkennbar (siehe Abbildung 12). Eine mögliche Erklärung der zu den Vorversuchen abweichenden Ergebnisse kann die



Verschlammung der Reaktoren liefern. Möglicherweise lagerten sich die Mikroschadstoffe an den Bioschlamm an und wurden bei der Rückspülung des Systems mit dem Überschussschlamm entfernt. Ein ähnliches Phänomen ist bereits in der Literatur beschrieben (Rattier 2012).



**Abbildung 12:** Mittlere Eliminationsraten der beiden Laborreaktoren im Vergleich zu den Eliminationsleistungen der AKFBB (rot) bei einer VWZ von 1 h mit (schraffiert) und ohne (einfarbige Füllung) Erhöhung des Nährstoffangebotes.

Die Ergebnisse der Analysen der chemischen Parameter nach TrinkwV sind in Tabelle 20 dargestellt. Ohne Nährstoffzufuhr ist sowohl im Ablauf der AKFBB als auch im Ablauf des Mischbettreaktors eine Reduktion der Parameter und somit eine verbesserte Wasserqualität zu verzeichnen. Ammonium wird über Nitrit zu Nitrat oxidiert. Mangan, Stickstoff, Phosphor, die Färbung und Trübung werden teils deutlich reduziert. Die Ergebnisse sind somit vergleichbar mit denen der AKFBB



(siehe Tabelle 16 in Abschnitt 5.5). Zwischen den Laborreaktoren lassen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Eliminationsleistung erkennen. Die Zugabe von Glycerin als Nährstoff führte in beiden Laborreaktoren zum starken Biofilmwachstum, so dass ein funktioneller Betrieb der Reaktoren nicht gewährleistet war. Die Ergebnisse bestätigen diese Situation. Der erhöhte CSB-Wert im Ablauf beider Reaktoren zeigt eine Verschlammung der Reaktoren an. Die Ergebnisse der Vorversuche ließen sich somit nicht bestätigen.

**Tabelle 20:** Mittelwerte der beiden Laborreaktoren bei 1h Verweilzeit mit und ohne Nährstoff im Vergleich zum Zulauf.

Parameter	Einheit	Ohne Nährstoffdosierung			Mit Nährstoffdosierung		
		Zulauf	Ablauf		Zulauf	Ablauf	
			AK400	Mischbett		AK400	Mischbett
Aluminium	[mg/L]	0,012	0,015	0,011	0,014	0,021	0,019
Ammonium	[mg/L]	1,9	0,21	0,30	1,0	0,020	0,99
Eisen	[mg/L]	0,032	0,027	0,035	0,030	0,066	0,17
Leitfähigkeit	[ $\mu$ S/cm]	1100	1100	1100	1100	1000	1100
Färbung	[1/m]	1,0	0,69	0,79	1,4	2,0	1,2
Kupfer	[mg/L]	0,0060	0,0050	0,0050	0,0070	0,0060	0,0040
Mangan	[mg/L]	0,12	0,023	0,064	0,12	0,24	0,28
Nitrat	[mg/L]	15	18	16	4,6	2,01	1,8
Nitrit	[mg/L]	0,67	0,083	0,080	1,3	0,34	0,10
Phosphor	[mg/L]	2,7	1,8	1,8	1,1	0,88	2,7
Stickstoff	[mg/L]	8,7	6,6	5,5	6,4	5,0	5,0
Trübung	[NTU]	9,1	1,2	1,3	89	5,8	7,4
pH-Wert		7,3	7,6	7,4	7,2	7,0	6,9
CSB	[mg/L]	39	22	21	130	180	220

## 5.9 Ergebnisse der Kleinreaktoren im Labormaßstab

In der ersten Versuchsreihe wurden die Kleinreaktoren über einen Zeitraum von 22 Wochen betrieben. Die Konzentration der eingesetzten Spurenstoffe wurde während dieser Zeit sukzessiv erhöht (vergl. Tabelle 8). In den Proben aus dem Ablauf der Reaktoren fanden sich jedoch während des gesamten Zeitraumes keine der eingesetzten Spurenstoffe. Da die Elimination der Spurenstoffe somit zu jedem Zeitpunkt zu 100% erfolgte, kann aus den Versuchen keine Information über den Bezug zwischen Spurenstoffkonzentration und Eliminationsleistung gewonnen werden.

Als Konsequenz aus der ersten Versuchsreihe wurde das Volumen des Filterbettes drastisch reduziert. Zu Beginn der zweiten Versuchsreihe war unklar, ob es sich bei der vollständigen Elimination in Versuchsreihe 1 um reine Adsorptionsprozesse handelte.

Während der zweiten Versuchsreihe wurde ausschließlich 1H-Benzotriazol eingesetzt, um den Einfluss einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle (Glycerin) auf die Eliminationsrate zu untersuchen. Während das eingesetzte Filterbett deutlich verkleinert wurde, erfolgte dennoch eine vollständige Elimination des eingesetzten 1H-Benzotriazols. Der kleinste ermittelte Abbaugrad dieser Versuche lag bei 99,5%. Die hydraulische Verweilzeit der zweiten Versuchsreihe lag mit 22 h deutlich höher als die übliche Verweilzeit in der AKFBB.

## 5.10 Mikrobiologische Charakterisierung der Biofilms (AP 6)

Die Rolle des Biofilms bei der Elimination von Spurenstoffen im Filter sollte weiter untersucht werden. Hierzu wurde der Biofilm hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Stoffwechselaktivität charakterisiert. Zur Charakterisierung wurden Proben entnommen und der Abbau einzelner Spurenstoffe in Batchversuchen verfolgt.

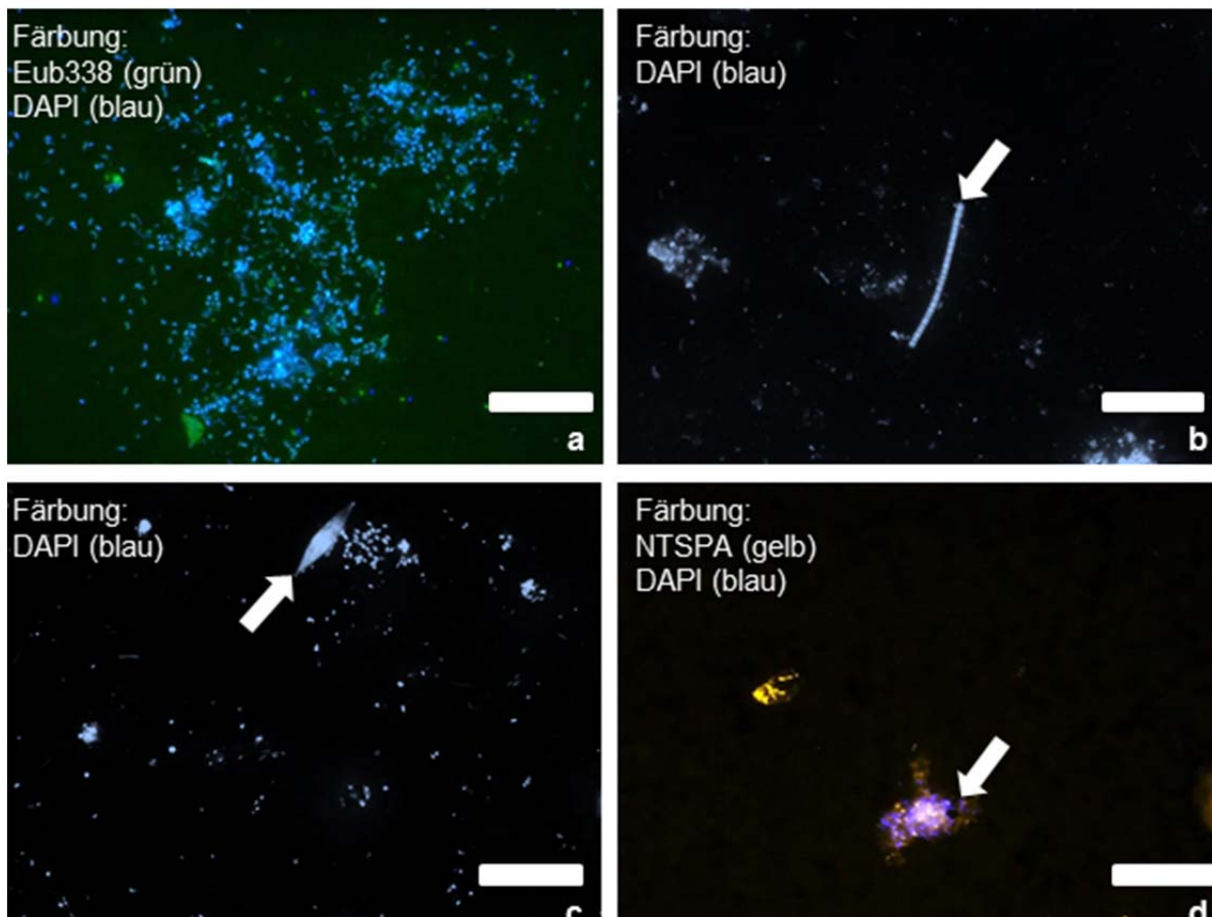
Im zweiten Projektteil sollten zusätzlich Proben aus dem Filtersystem in Batchversuchen gezielt mit einzelnen Stoffen belastet werden, um die Veränderung

der Biozönose zu beobachten. In den angestrebten Kleinsystemen (15 Liter) erfolgte dann eine genaue Ansprache der resultierenden Biozönose. Die Daten aus diesen Versuchen wurden zur Ermittlung des Anteils der biologischen Elimination genutzt.

### **5.10.1 Respirationsanalysen und Charakterisierung des Biofilms mittels FISH**

Durch die Charakterisierung des Biofilms sollten Mikroorganismen identifiziert werden, die einen maßgeblichen Einfluss auf den Abbau der eingesetzten Spurenstoffe haben. Mit diesem Ziel wurden im Anschluss an beide Versuchsreihen Proben aus dem Filterbett entnommen und hinsichtlich ihrer Respirationsaktivität und ihrer Zusammensetzung untersucht.

Abbildung 13 zeigt vier mikroskopische Aufnahmen aus verschiedenen Reaktoren. Bild a stellt ein Beispiel für die Differenzierung zwischen unspezifischen Signalen (blau) und spezifischen Signalen dar (grün). Hierbei wurde der Anteil von Bakterien (EUB338) an der Gesamtmenge der erhaltenen Signale ermittelt. In Bild b markiert der Pfeil eine Kette aus aggregierten Zellen. Die Aufnahme zeigt deutlich, dass in den Biofilmen der Reaktoren eine hohe Diversität festgestellt werden konnte. Bei dem in Bild c markierten Objekt handelt es sich um eine Kieselalge, die zu den eukaryotischen Lebewesen gehört. Diese konnten vermehrt in den rückgespülten Versuchsbehältern der zweiten Versuchsreihe identifiziert werden. Bild d zeigt eine gefundene Ansammlung von Zellen der Art *Nitrospira*.



**Abbildung 13:** Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen. a) Behälter 2 in Versuchsreihe 1; b) Behälter 2 ins Versuchsreihe 1; c) Behälter 8 in Versuchsreihe 2; d) Behälter 1 in Versuchsreihe 2. (Die Länge des weißen Balkens entspricht 20 µm)

Tabelle 21 fasst die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen zusammen. Die Abundanz unspezifischer Signale zeigt keinen Zusammenhang mit den gewählten Versuchsbedingungen. In allen Reaktoren fand sich ein ausgeprägter Biofilm mit ähnlicher Diversität. Der Einsatz unterschiedlicher Spurenstoffe, führte darüber hinaus nicht zu einer Anreicherung bestimmter, morphologisch differenzierbarer Zellen. In einzelnen Fällen konnten *Nitrospira*, *Nitrobacter* und *Nitrosomonas* identifiziert werden. Diese Zellen können über den Ablauf der

Kläranlage in den Filter verbracht worden sein. Ihr Auftreten lässt sich nicht mit den gewählten Versuchsbedingungen in Verbindung bringen. Die Anzahl der am Stickstoffabbau beteiligten Zellen war darüber hinaus gering.

**Tabelle 21:** Auswertung der FISH-Untersuchungen im Anschluss an die erste Versuchsreihe.

Zielorganismus	Behälter									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Unspezifisch (DAPI)	++	++	++	+++	++	++	++	+++	++	++
Nitrospira	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrobacter	+	0	0	0	+	0	+	0	0	0
Methanogene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Methanotrophe (Typ I&II)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrosomonas	0	0	+	0	+	+	0	0	0	0
Eubakterien [%]	60	60	75	65	60	75	75	65	60	60
Eukaryoten (morphologisch)	+	++	+	++	++	++	0	++	++	++

Halbquantitative Abschätzung: 0 kein Signal, + wenige, ++ einige, +++ viele)

Zur Kontrolle und Identifikation von Artefakten, wurde mit spezifischen Sonden nach methanogenen und methanotropen Zellen gesucht. Wie Tabelle 21 zeigt, wurden weder methanogene noch methanotrophe Zellen in den Proben identifiziert. In allen Proben wurde darüber hinaus ein hoher Anteil eukaryotischer Zellen gefunden. Der hohe Anteil eukaryotischer Zellen wird allgemein mit einem hohen Schlammalter assoziiert. Im Gegensatz zu den ebenfalls gefundenen prokaryotischen Zellen, benötigen sie längere Zeiträume für Wachstum und Vermehrung.

In der zweiten Versuchsreihe lassen sich deutlich die Effekte aus der Zugabe von Glycerin erkennen (Tabelle 22). Die Anzahl der unspezifischen gefärbten Zellen nahm in Verbindung mit der Zugabe von Glycerin zu. Glycerin verursachte daher ein verstärktes Wachstum von Mikroorganismen. Die Behälter 2 und 7 zeigen im Verhältnis zu den übrigen Behältern deutlich geringere Zelldichten im Biofilm.

Darüber hinaus treten deutlich weniger eukaryotische Zellen in den nicht rückgespülten Behältern auf.

**Tabelle 22:** Auswertung der FISH-Untersuchungen im Anschluss an die zweite Versuchsreihe.

Zielorganismus	Behälter									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Unspezifisch (DAPI)	++	+	+++	+++	+++	++	+	+++	+++	++
Nitrospira	+	0	0	+	0	0	0	+	+	0
Nitrobacter	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0
Methanogene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Methanotrophe (Typ I&II)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrosomonas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eubakterien [%]	70	70	75	65	60	70	70	70	75	70
Eukaryoten (morphologisch)	0	0	+	0	+	0	0	+	++	++

Halbquantitative Abschätzung: 0 kein Signal, + wenige, ++ einige, +++ viele)

Die Ergebnisse der Respirationsmessungen aus der ersten Versuchsreihe zeigen gleichmäßig niedrige Atmungsraten in allen zehn Versuchssystemen Tabelle 23. Die unspezifische Atmungsrate wurde mit Hilfe von Acetat, das die meisten heterotrophen Zellen veratmen können, gemessen. Für die spezifische Aktivität wurde in einer separaten Probe die jeweils höchste Konzentration der einzelnen Spurenstoffe zugesetzt. Die Ergebnisse zeigen keine signifikante Reaktion. Die Spurenstoffe führten nicht zu einem gesteigerten Verbrauch von Sauerstoff. Anhand der Respirationsmessung lässt sich daher nicht nachweisen, dass im Biofilm ein Potential zum aeroben Abbau von Spurenstoffen vorhanden ist.

**Tabelle 23:** Spezifische und unspezifische Respirationsaktivität von Aktivkoksproben aus Versuchsreihe 1.

Respiration	Behälter									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aktivität, Acetat-induziert [mg(O <sub>2</sub> ) · g(Koks) <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ]	0,024	0,028	0,022	0,026	0,031	0,022	0,019	0,023	0,028	0,033
Aktivität, Spurenstoff-induziert [mg(O <sub>2</sub> ) · g(Koks) <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ]	-0,0010	0,0020	0,0015	0,0017	0,0010	0,0013	0,0011	-0,0014	0,0015	0,0011

Die Respirationsmessungen in der zweiten Versuchsreihe (Tabelle 24) zeigen zum Teil höhere unspezifische Aktivitäten, als in der ersten Versuchsreihe. Hierbei lassen sich die erhöhten Aktivitäten mit der Zugabe von Glycerin und dessen Konzentration korrelieren. Die Behälter 2 und 7 zeigen dem entsprechend die geringsten Aktivitäten, während in den übrigen Behältern die Aktivität mit steigender Glycerin-Menge zunimmt. Anzumerken ist darüber hinaus, dass der Vorgang des „Rückspülens“ (Behälter 6 bis 10) einen negativen Effekt auf die unspezifische Aktivität hat.

**Tabelle 24:** Spezifische und unspezifische Respirationsaktivität von Aktivkoksproben aus Versuchsreihe 2.

Respiration	Behälter									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aktivität, Acetat-induziert [mg(O <sub>2</sub> ) · g(Koks) <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ]	0,047	0,031	0,053	0,079	0,089	0,040	0,014	0,039	0,042	0,063
Aktivität, 1H-Benzotriazol-induziert [mg(O <sub>2</sub> ) · g(Koks) <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ]	0,0016	0,00040	0,0018	0,0014	0,0016	0,0023	0,0016	0,0006	0,0017	0,0020

Zwar findet sich in der zweiten Reihe eine leicht gesteigerte spezifische Aktivität, allerdings muss diese in Relation zur unspezifischen Aktivität betrachtet werden. Unter diesem Gesichtspunkt kann auch in der zweiten Versuchsreihe keine Aktivitätssteigerung durch die Zugabe von 1H-Benzotriazol (200 µg/L) festgestellt

werden. Anzumerken ist allerdings, dass die Behälter 2 und 7 eine deutliche unspezifische Atmungsrate zeigen, obwohl neben 1*H*-Benzotriazol keine weitere Kohlenstoffquelle zugegeben wurde.

### **5.10.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Biofilms**

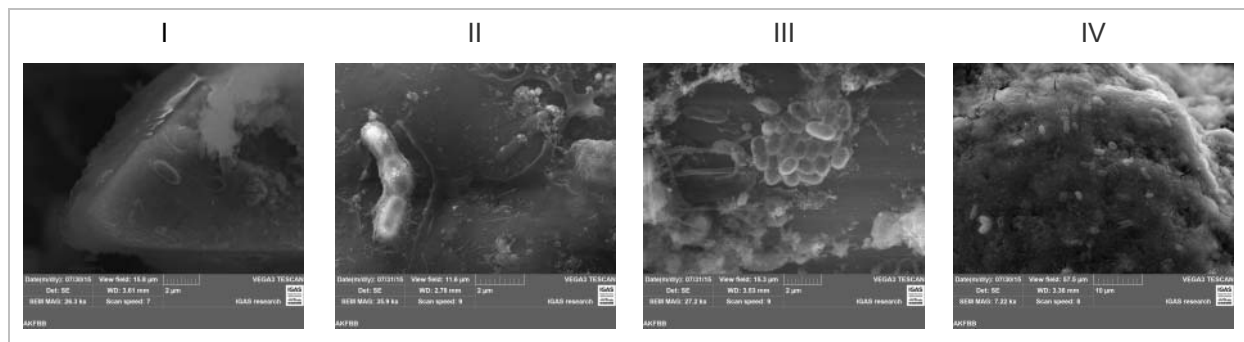
Der Abbau von Mikroschadstoffen findet in allererster Linie durch Interaktion von Biofilm und Festbett sowie dem Abwasser statt. Um diese Zusammenhänge besser verstehen zu können, wurde im Rahmen des Projektes versucht, den Biofilm näher zu charakterisieren.

Der Aktivkoks aus der AKFBB-Pilotanlage sowie aus den Laborreaktoren wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht, um einerseits den Biofilm nachzuweisen und um andererseits möglichst viele Informationen über dessen Zusammensetzung zu erhalten.

In wässrigem Milieu bilden Bakterien oft strukturierte Biofilme auf Oberflächen, welche ihre Ablösung verhindern. Zudem muss die Bildung von größeren Zellverbänden, wie Biofilmen, unter dem Gesichtspunkt des potentiellen Gefressenwerdens gesehen werden. Diese Verbände können nur von Grasern abgeweidet werden, aber nicht von Schlingern (Amöben) und Strudlern (Glockentierchen). Dieser Vorteil ist eine Triebfeder für die Ausbildung von Biofilmen.

Der Prozess der Anheftung läuft in aufeinanderfolgenden Phasen ab und lässt sich mithilfe der Untersuchungen des Aktivkoks' aus der AKFBB-Pilotanlage erklären (Abbildung 14).



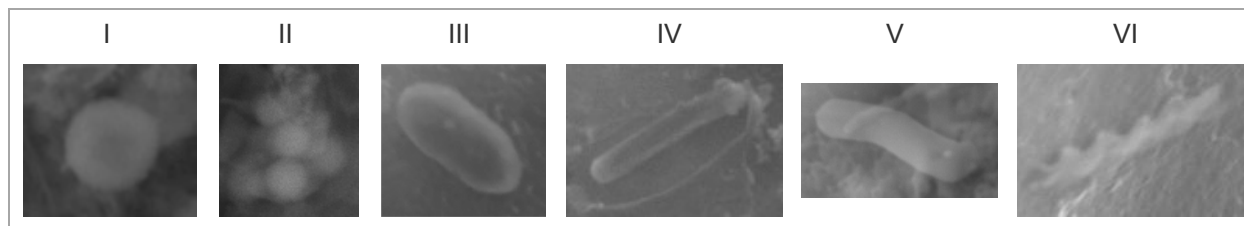


**Abbildung 14:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks-AKFBB-Pilotanlage. Ausbildung eines Biofilms an Aktivkokspartikeln. (I) Induktionsphase, (II+III) Wachstumsphase, (IV) Plateauphase

Voraussetzung für die mikrobielle Besiedelung ist eine Beschichtung durch in geringer Konzentration im Wasser vorhandene Polysaccharide und Proteine bzw. durch die Adsorption von Mikroschadstoffen an dem Aktivkoks (Konditionierung). In der ersten Phase binden Bakterienzellen zum Teil mithilfe von Flagellen an diese Substanzen (Abbildung 14 (I)). Diese Induktionsphase ist also kennzeichnend für die Primäradhäsion der Mikroorganismen. In der zweiten Phase, der Wachstumsphase, wird der Kontakt aktiv intensiviert, z. B. durch die Bildung von spezifischen Adhäsionsproteinen (Abbildung 14 (II)). In der weiteren Entwicklung binden weitere Zellen an die Oberfläche (Abbildung 14 (III)). Zusätzlich entsteht durch Wachstum sukzessive ein dichter Bakterienrasen. Es werden reichlich extrazelluläre polymere Substanzen freigesetzt, welche den Bakterienrasen stabilisieren (Abbildung 14 (IV)). Diese Phase bezeichnet man als Plateauphase, da sich Zuwachs- und Ablöseprozesse die Waage halten. Ein Biofilm erreicht also nie eine unbegrenzte Dicke. Die Oberfläche solcher Filme ist weitgehend homogen. In der Tiefe können sich jedoch Kanäle bilden, die bei der Substratversorgung eine Rolle spielen.

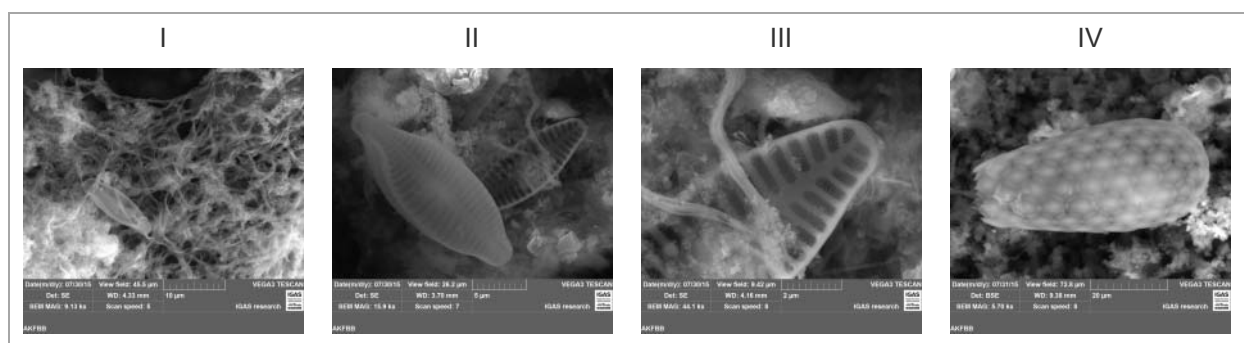
Durch die Anheftung an die Oberfläche kommt es zu einer langen Verweilzeit der Zelle. Sie erleichtert mikrobielle Reaktionen und damit den Abbau von Mikroschadstoffen, die in Suspension nicht oder nur viel langsamer stattfinden.

Betrachtet man die Morphologie der sich ansiedelnden und im Biofilm enthaltenen Bakterien, lassen sich hierbei kleine einzelne Kokken, Kokken-Zellpakete und plumpe, schlanke, kokkoide sowie gewundene Stäbchen unterscheiden (Abbildung 15).



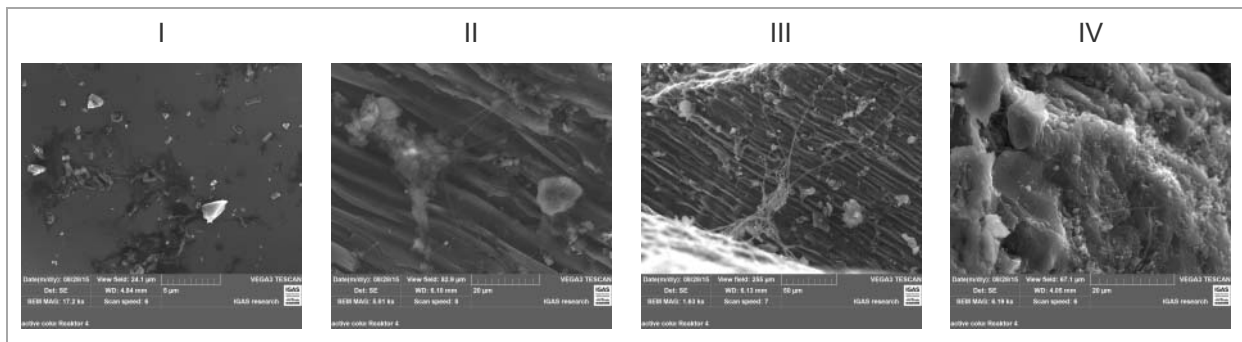
**Abbildung 15:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Bakterienmorphologie. (I) einzelne Kokke, (II) kokkoide Zellpakete, (III) plumpe Stäbchen, (IV) schlanke Stäbchen, (V) kokkoide Stäbchen, (VI) gewundene Stäbchen. (verschiedene Vergrößerungen)

Des Weiteren zeigen die Aufnahmen, dass Schlinger (Abbildung 16 (IV)) und Strudler wie auch eine Vielzahl von Diatomeen (Abbildung 16 (I-III)) in „direkter Nachbarschaft“ zum Biofilm existieren. Diatomeen leben osmothroph, d.h. sie können nur gelöste Stoffe aufnehmen. Dieses spricht für viele gelöste Stoffe die als Nahrungsquelle zur Verfügung stehen oder durch den Biofilm verfügbar gemacht werden.



**Abbildung 16:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks-AKFBB-Pilotanlage. Diatomeen (I-III) und Amöben (IV) leben in enger Nachbarschaft zum Biofilm.

Auch die Untersuchungen der Aktivkokspartikel aus den Laborreaktoren der UniDuE zeigen eine Anlagerung und Immobilisierung von Bakterien und folglich die Bildung eines Biofilms (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Aktivkoks – Laborreaktor. Beispielhaft sind hier die Aufnahmen von Aktivkoks des Laborreaktors 4 der Uni DuE gezeigt. (I) Induktionsphase, (II-III) Wachstumsphase, (IV) Plateauphase.

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Aktivkokspartikel konnte der Biofilm damit zum einen nachgewiesen und zum anderen konnte die mikrobielle Diversität des Biofilms visualisiert werden. Der spezifische Nachweis des adsorptiv unterstützten biologischen Abbaus konnte jedoch nicht erbracht, aber auch nicht widerlegt werden.

## **5.11 Wirtschaftlichkeitsanalyse (AP 7)**

### **5.11.1 Kostenermittlung anhand der durchgeführten Versuche**

Zum Abschluss des Projektes erfolgte wie in der ersten Projektphase eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Ermittlung der Kosten einer AKFBB mit nachfolgendem AOP-Behandlung zur weitergehenden Elimination von Mikroschadstoffen. Die Kostenrechnung erfolgt entsprechend der KVR-Leitlinie, bzw. entsprechend dem Anhang der Vorschrift Machbarkeitsstudie „Elimination von Mikroschadstoffen“ herausgegeben vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW, 10/ 2015 (KVR-Leitlinien 2012, KOM-M 2015).

Betrachtet wurde der Neubau einer AKFBB-Anlage (inkl. nachfolgender UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung) mit einer Ausbaugröße von 100.000 EW. Dies entspricht einer Jahres-schmutzwassermenge von 11.000.000 m<sup>3</sup>/a und einer Bemessungswassermenge von 1.256 m<sup>3</sup>/h. Als Grundlage der Berechnung wurden die ermittelten optimalen Bedingungen: 1 Stunde Verweilzeit in der AKFBB, UV + 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwendet. Die erzielten Eliminationsleistungen dieser Versuchseinstellung lagen bei 66% für 1H-Benzotriazol, 49% für Carbamazepin, 90% für Ciprofloxacin, 33% für Clarithromycin, 99% für Diclofenac und 65% für Metoprolol.

In die Kostenermittlung wurden sowohl Investitionskosten als auch Betriebskosten einbezogen. Die Investitionskosten umfassten Baukosten für Gebäude und 6 Becken je 3,5 m (Höhe) x 40 m (Länge) x 5 m (Breite), Maschinenkosten für Pumpen (Wasser und Luft) und UV-Anlage, Elektrotechnik für Schaltschränke, Steuerung und Überwachung sowie Nebenkosten für ein Gesamtfestbett von 4.200 m<sup>3</sup> Aktivkoks.

Bei der Ermittlung der Betriebskosten sind die jährlichen Energiekosten bei 8.500 h Betriebsdauer der Pumpen und UV-Anlage, Personalkosten, Kosten für Wartung und Instandhaltung inkl. jährlichem Austausch der UV-Strahler sowie die verfahrensspezifischen Betriebsmittel (im Falle der AKFBB mit nachfolgenden AOP-Prozess Wasserstoffperoxid) berücksichtigt worden.

Die Betriebskosten können dabei mit dem angenommenen Strompreis von 0,15 €/kWh direkt berechnet werden (statista 2016). Dabei wurde der Energieverbrauch einer entsprechenden marktüblichen Belüftungseinheit (Gardner Denver Deutschland GmbH, Bückeburg, Deutschland) anhand des technischen Datenblattes herangezogen. Die Energiekosten wurden demnach, bei einer Anschlussleistung von 110 KW für die Belüftung durch 2x Robox ES 95/3P, mit einem Gleichheitsfaktor von 0,9 anhand der echten Anschlussleistung von 99 KW berechnet, sodass bei insgesamt 841.500 kWh die Stromkosten bei 126.225,- € für die Belüftung der Anlage liegen.

Die Kosten der Bautechnik (Nutzungszeitraum 30 Jahre), Maschinentechnik (Nutzungszeitraum 15 Jahre), Elektrotechnik (Nutzungszeitraum 10 Jahre) und Nebenkosten für den Ausbau einer Kläranlage von 100.000 EW wurden ermittelt und mit einem Zinssatz von 3% berechnet. Die Faktoren zur Berechnung der Reinvestitionskosten beliefen sich für die Maschinentechnik nach 15 a auf 0,66636 und auf 1,29777 für Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (EMSR) nach 10 und 20 a. Für die Kapitalkosten wurde für Bautechnik, Maschinentechnik (MT) und EMSR mit einem Faktor von 0,05102 gerechnet. Im betrachteten Nutzungszeitraum sind somit für die Maschinentechnik einmal und für die Elektrotechnik zweimal Reinvestitionskosten berücksichtigt worden. In der Betrachtung ist zudem ein maximaler Aktivkoksersatz von 5%/a, durch evtl. Verlust bei Rückspülnotwendigkeit und durch Abrieb in die jährlichen Kapitalkosten, eingerechnet worden.

Die Investitionskosten wurden anhand von übertragbaren Literaturangaben abgeschätzt und sind als Maximalangaben zu verstehen. Es wird davon ausgegangen, dass die in den Versuchen verwendete Technik und Kosten für den Versuch ausreichend ist und sich linear in dieser Betrachtung hochrechnen lässt. Die dabei berechneten Angaben wurden z. T. reduziert, indem von einer Verwendung marktüblicher Technik mit höherer Leistung ausgegangen wurde. Weiterhin kann die Annahme getroffen werden, dass sich z. B. durch die optimale Verteilung der Luft in

entsprechenden Becken die benötigte Menge/Leistung und somit auch die Energiekosten reduzieren lassen.

Die spezifischen Jahreskosten (JK) bezogen auf 1 m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser liegen in Größenordnungen von ca. 14 ct/m<sup>3</sup> ohne Investitionsförderung und bei 10 ct/m<sup>3</sup> mit Berücksichtigung einer 70%-igen Förderung der anfallenden Investitionskosten, wie diese derzeit in Nordrhein-Westfalen gewährt wird. Sollte das Wasser zusätzlich gepumpt werden ist mit weiteren Energiekosten von ca. 1 ct/m<sup>3</sup> zu rechnen.

Bei der ausschließlichen Behandlung des Abwassers mittels AKFBB liegen die Investitionskosten um ca. 500.000,- € niedriger. Durch die wegfallenden Kosten für das Wasserstoffperoxid, den Austausch der UV-Strahler und die geringeren Personalkosten würden sich die jährlichen Betriebskosten auf 415.000,- €/a reduzieren. Die spezifischen Jahreskosten pro m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser betragen in diesem Fall ca. 10 ct/m<sup>3</sup>.

In der folgenden Übersicht (Tabelle 25) ist eine Auflistung aller entstehenden Kosten für eine AKFBB mit und ohne nachgeschalteter UV-Oxidation aufgeführt.

**Tabelle 25:** Vergleichende Darstellung der Kosten für den Neubau einer 4. Reinigungsstufe bestehend aus AKFBB und AKFBB mit nachgeschalteter AOP-Behandlung.

Kostenart	AKFBB	AKFBB + AOP
<b>Investitionskosten</b>		
Bautechnik	4.533.000,- €	4.533.000,- €
Maschinentechnik	2.500.000,- €	3.000.000,- €
EMSR	1.000.000,- €	1.000.000,- €
Festbett	2.200.000,- €	2.200.000,- €
	<b>10.233.000,- €</b>	<b>10.733.000,- €</b>
<b>Betriebskosten/a</b>		
Energie	170.000,- €	170.000,- €
Personal	30.000,- €	40.000,- €
Wartung/ Instandhaltung	255.000,- €	360.000,- €
Wasserstoffperoxid	-	200.000,- €
	<b>415.000,- €</b>	<b>770.000,- €</b>
<b>Reinvestitionskosten</b>		
MT nach 15 a	1.665.893,97 €	1.999.072,77 €
EMSR nach 10 und 20 a	1.297.769,67 €	1.297.769,67 €
	<b>2.963.633,64 €</b>	<b>3.296.842,44 €</b>
<b>Kapitalkosten/ a</b>		
Bautechnik	231.270,30 €	231.270,30 €
Maschinentechnik	212.540,83 €	255.048,99 €
EMSR	117.230,51 €	117.230,51 €
Ersatz Festbett durch Abrieb (5%)	112.242,37 €	112.242,37 €
	<b>673.284,00 €</b>	<b>715.792,17 €</b>
<b>Jahreskosten</b>		
JK gesamt	1.088.284,00 €	1.485.792,17 €
Spez. Kosten je m <sup>3</sup> behandeltes Abwasser	<b>0,10 €/m<sup>3</sup></b>	<b>0,14 €/m<sup>3</sup></b>



### 5.11.2 Kostenbetrachtung anhand abgeschätzter Verfahrensbedingungen

Mittels einer alternativen theoretischen Betrachtung, welche sich nicht auf tatsächlich durchgeführte Experimente bezogen hat, konnten folgende spezifischen Kosten pro m<sup>3</sup> behandeltem Abwasser bei verschiedenen Betriebsweisen der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung ohne die Einbeziehung einer 70%-igen Förderung ermittelt werden (Tabelle 26). Als Behandlungsziel wurde für diese Berechnungen eine Eliminationsrate von 80% für die Mikroschadstoffe angenommen.

**Tabelle 26:** Alternative Berechnung der spezifischen Kosten [€/m<sup>3</sup>] bei verschiedenen Betriebseinstellungen der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung.

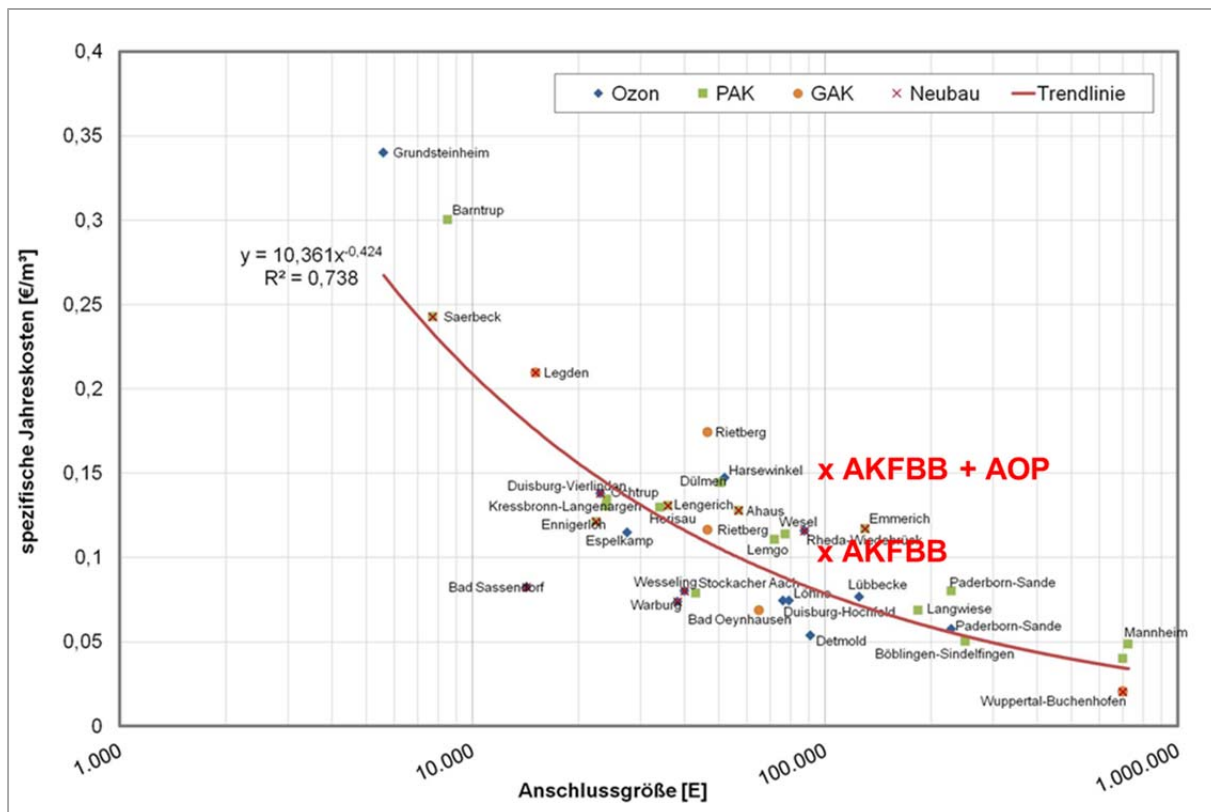
VWZ AKFBB [h]	Invest AKFBB [€]	Invest UV [€]	Energie- eintrag UV [kW]	Dosierung H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ppm]	Spez. Kosten [€/m <sup>3</sup> ]
0,5	4.209.000,-	1.492.000,-	39	62	0,11
0,5	4.195.000,-	2.537.000,-	115	44	0,137
1,0	7.268.000,-	2.270.000,-	95	44	0,155
2,0	12.593.00,-	1.737.000,-	56	44	0,183



### **5.11.3 Kostenvergleich mit anderen Verfahren der gezielten Mikroschadstoffelimination aus Abwasser**

Als technisch und wirtschaftlich effiziente Verfahren zur gezielten Mikroschadstoffentfernung aus kommunalen Kläranlagenabläufen haben sich insbesondere die Ozonung als oxidatives und die Behandlung mittels Pulveraktivkohle oder granulierter Aktivkohle als adsorptive Verfahren herauskristallisiert. Bisher sind in der Schweiz, in Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen großtechnische Anlagen realisiert worden. Des Weiteren sind insbesondere in Nordrhein-Westfalen zahlreiche Machbarkeitsstudien zur Mikroschadstoffentfernung inklusive einer Betrachtung bzw. Abschätzung der entstehenden Kosten durchgeführt worden. Eine Zusammenfassung der spezifischen Jahreskosten je m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser inklusive der ggf. notwendigen Nachbehandlung der Vorzugsvarianten aus den Machbarkeitsstudien in NRW und den realisierten Anlagen aus Baden-Württemberg und der Schweiz ist von Herbst et al. durchgeführt worden und in folgender Abbildung dargestellt (Herbst 2016). Die spezifischen Jahreskosten liegen z. B. zwischen 5 und 12 ct/m<sup>3</sup> bei einer Anschlussgröße von 100.000 EW. Die Spannweite der Kosten ergab sich in den meisten Fällen dabei nicht durch die Verwendung verschiedener Verfahren, sondern durch die örtlichen Randbedingungen.

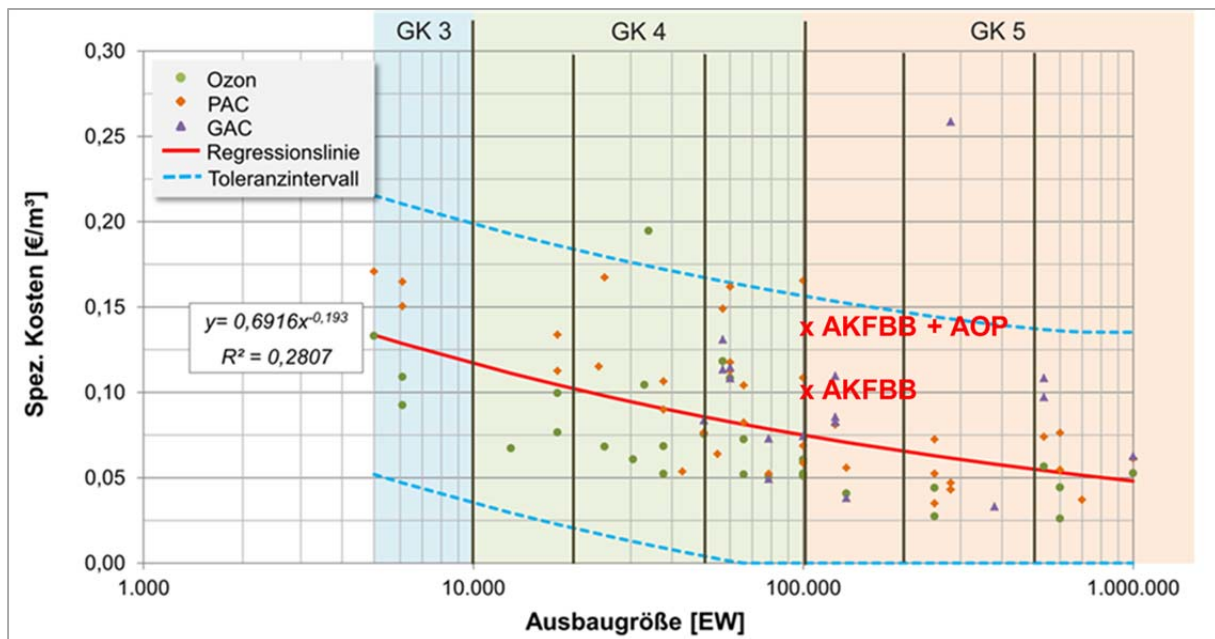
Die im Rahmen des Forschungsprojektes „Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation: Teil II“ ermittelten spezifischen Jahreskosten für eine Ausbaugröße von 100.000 EW sind in die Grafik von Herbst et al. implementiert worden.



**Abbildung 18:** Spezifische Jahreskosten inklusive Nachbehandlung für Ozon-, PAK- und GAK-Anlagen in der Schweiz, Baden-Württemberg und NRW (Herbst 2016).

In der folgenden Abbildung (19) sind von Hillenbrandt et al. spezifische netto Jahreskosten der Mikroschadstoffelimination angegeben (Hillenbrandt 2014). Die Berechnungen beziehen sich dabei auf 82 verschiedene Kostenangaben aus 17 Veröffentlichungen. Die ausschließliche Betrachtung der Vorzugsvariante wurde jedoch durchgeführt. Des Weiteren ist eine ggf. notwendige Nachbehandlung nicht eingerechnet.

Die im Rahmen des Forschungsprojektes „Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation: Teil II“ ermittelten spezifischen Jahreskosten für eine Ausbaugröße von 100.000 EW sind ebenfalls in die Grafik von Hillenbrandt et al. implementiert worden.



**Abbildung 19:** Spezifische Jahreskosten der AKFBB mit und ohne nachgeschalteter AOP-Behandlung implementiert in die spezifischen Jahreskosten nach Hillenbrandt et al. 2014.

## 6 Fazit

Die Ergebnisse der Projektphase II zeigen, dass eine praktikable Verfahrenskombination aus AKFBB und nachfolgender UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung gefunden wurde, mit der relevante Mikroschadstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihen in den bilanzierbaren Kleinsäulen konnte durch die Zugabe von Glycerin eine Zunahme der unspezifischen Atmungsaktivität erzielt werden. Die Zugabe unterschiedlicher Spurenstoffe zeigt keinen Einfluss auf die Diversität, sowie auf die Atmung des konditionierten Biofilmes. Die durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss des „Rückspülens“ zeigen hingegen einen negativen Effekt auf die Atmungsaktivität des Filterkörpers und ein vermehrtes Auftreten von eukaryotischen Zellen. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Aktivkokspartikel konnte ein Biofilm nachgewiesen und dessen mikrobielle Diversität gezeigt werden. Die ermittelten Ergebnisse deuten weiterhin auf einen durch Adsorption unterstützten biologischen Abbau der Schadstoffe hin.

Mit den hier gewählten optimalen Betriebseinstellungen (Verweilzeit von 1 h in der AKFBB, sowie Durchfluss der UV-Behandlung von 500 L/h und einer Dosierung von 10 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konnten Eliminationsleistungen von 66% für 1H-Benzotriazol, 49% für Carbamazepin, 90% für Ciprofloxacin, 33% für Clarithromycin, 99% für Diclofenac und 65% für Metoprolol erzielt werden. Die vorgeschlagenen UQN für Oberflächengewässer konnten mit den gewählten Versuchseinstellungen für 1H-Benzotriazol, Ciprofloxacin, Diclofenac und Metoprolol eingehalten werden. Für die Belastung mit dem Antiepileptikum Carbamazepin konnte hier lediglich ein „mäßiger“ und für das Antibiotikum Clarithromycin ein „unbefriedigender“ Status erreicht werden. Jedoch konnte das volle Potenzial der Verfahrenskombination nicht ausgeschöpft werden, so dass hier noch Verbesserungsmöglichkeiten bestehen, um auch für diese und andere Schadstoffe die Einhaltung der vorgeschlagenen UQN-Grenzwerte erreichen zu können.

Im Rahmen der Schweizer Initiative zum Ausbau der Kläranlagen wurde eine Reinigungsleistung von 80% über die gesamte Kläranlage inklusive der sogenannten 4. Reinigungsstufe als Bewertungskriterium ausgewiesen. Die Elimination soll als arithmetisches Mittel bezogen auf 2 Stoffe der Gruppe gut entfernbar (Gruppe 2) und 4 Stoffe der Gruppe sehr gut entfernbarer (Gruppe 1) Substanzen berechnet werden. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden 4 Stoffe aus der Gruppe 1 (Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac und Metoprolol) und ein Stoff aus der Gruppe 2 (1H-Benzotriazol) betrachtet. Das arithmetische Mittel der Elimination der Verfahrenskombination aus AKFBB und nachfolgender UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung lag bei 62% ohne die Betrachtung der Elimination der ausgewählten Stoffe durch die Kläranlage.

Aus den toxikologischen Untersuchungen zusammen mit der Suspected-Target Analytik konnte gezeigt werden, dass keine relevanten Transformationsprodukte durch die oxidative Behandlung gebildet wurden.

Die Aktivkoks-Festbett-Biologie in Verbindung mit einer nachgeschalteten UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung, welche in erster Linie zur Desinfektion eingesetzt wurde und als Nebeneffekt eine Steigerung des Schadstoffabbaus erzielte, hat sich als ein effektives Verfahren zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser erwiesen. Durch die gewählte Verfahrenskombination ist zudem die Unterschreitung des für die Abwasserabgabe relevanten CSB-Wertes von 20 mg/L im Kläranlagenablauf möglich. Die ermittelten spezifischen Jahreskosten je m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser lagen bei max. 14 ct.

## 7 Veröffentlichungen

Im Rahmen des gesamten Projektes (Projektphasen I und II) wurden und werden die Ergebnisse einem breiten Interessenskreis durch Publikationen, Vorträge und Poster auf nationalen und internationalen Tagungen und Konferenzen vorgestellt. Nachfolgend sind die aus diesem Forschungsvorhaben resultierenden realisierten und geplanten Veröffentlichungen aufgeführt.

### Vorträge

Karl, P., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J., Vortrag auf dem DWA Innovationsforum Forum anlässlich der IFAT 2014 "Significant reduction of micropollutants in municipal waste water with an Active-Coke-Bioreactor(ACFBB) reinforced by a following UV-treatment." am Mittwoch, den 07. 05. 2014

Karl, P., Jaschinski, K., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J., "Significant reduction of micropollutants in municipal waste water with an Active-Coke-Bioreactor(ACFBB) reinforced by a following UV-treatment." 6<sup>th</sup> Singapore International Water Week 2014, am 03. 06. 2014.

### Posterpräsentationen

Boergers, A., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ 8<sup>th</sup> IWA Specialized Conference on “Assessment and control of micropollutants and hazardous substances in water” Micropol&Ecoazard 2013, Zürich, 16.-20.06.2013

Karl, P., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J.: „Weitergehende Abwasserreinigung von Abwasser mit der Aktivkoks-Festbettbiologie mit nachgeschalteter UV-Oxidation.“ IndustrieTage – Wassertechnik 2013, Fulda, 13.-14.11.2013

Boergers, A., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ 10. Langenauer Wasserforum, Langenau, 11.-12.11.2013

### **Geplante Veröffentlichungen:**

Karl, P., Jaschinski, K., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J.: „Weitergehende Abwasserreinigung von Abwasser mit der Aktivkoks-Festbettbiologie mit nachgeschalteter UV-Oxidation.“ in Vorbereitung

Boergers, A., Jaschinski, K., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ in Vorbereitung

## 8 Kapitelbearbeitung

<b>Autor</b>	<b>Kapitel</b>
Dr. P. Karl (AbC)	2
	2.2
	3
	4.1.1 – 4.1.4
	4.2.1 – 4.2.3
	5.11.2
A. Börgers, Dr. J. Türk (IUTA)	1
	2
	2.1. – 2.2
	3
	4.3.3 – 4.3.6
	5
	5.1 – 5.8
	5.11.1
	5.11.3
	6
Dr. C. Portner (IUTA)	5.7.1



<b>Autor</b>	<b>Kapitel</b>
Dr. K. Jaschinski, Dr. E.J. Martin (IGAS)	1
	2
	2.2
	3
	4.1.1 – 4.1.5
	4.2.1 – 4.2.4
	4.3.1 – 4.3.2
	4.3.9
	5
	5.1 – 5.6
	5.8 – 5.10
	5.11.1
	5.11.3
	6
T. Gehrke, Prof. Dr. M. Denecke (UDE)	2
	2.2
	3
	4.1.5
	4.2.4
	4.3.7 – 4.3.8
	5.9 – 5.10.1
6	

## 9 Literatur

(Bundesgesundheitsbl 2003) „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht - Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 3•2003.

(Carter 1967) Carter S. B., „Effects of cytochalasins on mammalian cells.” Nature (London), 1967, 213, 261-264.

(Countryman 1976) Countryman P. I., et al. “The production of micronuclei from chromosome aberrations in irradiated cultures of human lymphocytes.” Mutation Research, 1976, 4, 321-332.

(D4-Liste) ([http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Leitfaden\\_Monitoring\\_Oberfl%C3%A4chengew%C3%A4sser\\_Teil\\_D/\\_Anlage\\_4](http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Leitfaden_Monitoring_Oberfl%C3%A4chengew%C3%A4sser_Teil_D/_Anlage_4))

(DWA 2014) “27. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen – Demographischer Wandel”, DWA-Leistungsvergleich 2014

(EU 2000) RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik

(EU 2013) 2013/39/EU: RICHTLINIE 2013/39/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

(EU 2015) 2015/495/EU: DURCHFÜHRUNGSBESCHLUSS (EU) 2015/495 DER KOMMISSION vom 20. März 2015 zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates

(Gareis 2006) Gareis M „Diagnostischer Zellkulturtest (MTT-Test) für den Nachweis von zytotoxischen Kontaminanten und Rückständen.“ Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 2006, 1, 354–363.

(Gerlach 2014) Gerlach, T, et al. “Development and assessment of a novel *Arxula adenivorans* androgen screen (A-YAS) assay and its application in analysis of cattle urine.” The Science of the total environment, 2014, 490, 1073-81.

(Gerrity 2011) Gerrity D., et al. “Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection.” Water Research, 2011, 45 (5), 2155-2165.

(Grummt 2002) Grummt T. „Genetische Toxikologie“, from: Höll K „Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung.“ Ed. A. Grohmann, 2002 chapter 8; 8th edition. De Gruyter.

(Hahn 2006) Hahn, T, et al. „A novel estrogen sensor based on recombinant *Arxula adenivorans* cells”. Biosensors & Bioelectronics, 2006, 21(11), 2078-2085.

(Herbst 2016) Herbst, H., et al. „Kosten der Elimination von Mikroschadstoffen und mögliche Finanzierungsansätze“, Korrespondenz Abwasser Abfall der DWA, 2012 2/16.

(Hillenbrandt 2014) Hillenbrandt, T., et al. "Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer" Im Auftrag des Umweltbundesamtes, #UBA Texte 85/2014

(Janzen 2011) Janzen N., et al. „Transformation products and reaction kinetics of fragrances in advanced wastewater treatment with ozone.“ Chemosphere, 2011, 85(9), 1481-1486.

(Jin 2013) Jin, P. et al. „Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment“ INTECH Chapter 7, 2013

(Kaiser 2010) Kaiser, C., et al. „Evaluation and validation of a novel *Arxula adenivorans* estrogen screen (nAES) assay and its application in analysis of

wastewater, seawater, brackish water and urine.” Science of the Total Environment, 2010, 408(23), 6017-6026.

(Karl 2014) Karl, P., et al. Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt „Entwicklung eines Verfahrens zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser bis zur Trinkwasserqualität mittels Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation“ gefördert unter dem AZ 28739-23 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, 2014.

(Keen 2013) Keen, O. S. et al. „ Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. Water Research, 2013, 50. 408-419.

(Kienle 2015) Kienle, C., et al. „Grobbeurteilung der Wasserqualität von abwasserbelasteten Gewässern anhand von ökotoxikologischen Biotests.“ Studie im Auftrag des BAFU. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf., 2015

(Kim 2009) Kim, I., et al. „Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan.” Journal of Hazardous Materials, 2009, 166, 1134-1140.

(KOM-M 2015) "Mikroschadstoffentfernung machbar? Wesentliche Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination" ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, Stand 20.10.2015

(KVR-Leitlinien) "Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen", 8. überarbeitete Auflage, DWA, Juli 2012

(Lesage 2010) Lesage, G., et al. „Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model.” Chemical Engineering Journal, 2010, 160, 457-465.

(Metzger 2015) Metzger, S., et al. „Status quo der Erweiterung von Kläranlagen um eine Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination.“ Sonderausgabe der Fachzeitschrift wwt wasserwirtschaft wassertechnik, modernisierungs report 2015/16

(Moschet 2013) Moschet, C., et al. „Allevation the Reference Standard Dilemma Using a Systematic Exact Mass Suspect Screening Approach with Liquid Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry.” Analytical Chemistry, 2013, 85 (21), 10312-10320.

(Mosmann 1983) Mosmann, T., et al. „Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays.” Journal of Immunological Methods, 1983, 65, 55-63.

(OECD 487, 2010) OECD Guideline for the testing of chemicals: In Vitro Mammalian Cell Micronucleus Test No. 487, 2010

(OGewV) Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) Ausfertigungsdatum: 20.07.2011

(Olive 1990): Olive P. L., et al. “Heterogeneity in Radiation-Induced DNA Damage and Repair in Tumor and Normal Cells Measured Using the “Comet” Assay.” Radiation Research, 1990, 122, 86-94.

(Ostling 1984) Ostling O, et al. „Microelectrophoretic Study of Radiation-Induced DNA Damages in Individual Mammalian Cells.“ Biochemical and Biophysical Research Communications, 1984, 123 (1), 291-298.

(Parsons 2004) Parsons, S., „ Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment,” IWA publishing, 2004.

(Pinnekamp 2014) Pinnekamp, J., et al. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung (Mikrolight) - Phase 2“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581, 2014.

(Rakmi 2009) Rakmi A.R. et al. Pentachlorophenol removal via adsorption and biodegradation. World Academy of Science, Eng. Technol., 2009, 55, 194-199.

(Rattier 2012) Rattier, M., et al. „Organic Micropollutant Removal by Biological Activated Carbon Filtration: A Review“, Urban Water Security Research Alliance, 2012, Technical Report No. 53

(Rattier 2013) Rattier, M., et al. “Long term evaluation of the mechanisms of micropollutants removal during biological activated carbon filtration.” 9TH IWA International conference – Watereuse, 2013

(Reine Ruhr 2014) „Programm Reine Ruhr zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen“, herausgegeben Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), 2014.

(Richard 2014) Richard, J., et al. „ Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment.“, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2014, 217, 506–514.

(Rosario-Ortiz 2010) Rosario-Ortiz, F. L., et al. “Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater.” Water Research, 2010, 44, 1440-1448.

(Schmidt 2014) Schmidt T.C., et al. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase 2“ gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001J, Vergabenummer 08/058.1, 2014

(Scholz 1997) Scholz M. “Ecological equilibrium on biological activated carbon” Water Research, 1997, 31 (12), 2959-2968.

(Singh 1998) Singh N.P., et al. “A Simple Technique for Quantitation of Low Levels of DNA Damage in Individual Cells.” Experimental Cell Res. 1998, 175, 184-191

(Souza 2014) Souza, B. S., et al. "Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance." Chemical Engineering Journal, 2014, 237, 268-276.

(statista 2016) <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/252029/umfrage/industries-trompreise-inkl-stromsteuer-in-deutschland/>, 16.03.2016, 17:28 Uhr

(Türk 2011) Türk, J., et al. Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 15862 N „Chemische und toxikologische Charakterisierung von Oxidationsnebenprodukten."

(Türk 2013) Türk, J., et al., „Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 0011, Vergabenummer 08/0581, 2013.

"(Türk 2015) Türk, J., et al. Abschlussbericht ""Aktivität von östrogen und androgen aktiven Sub-stanzen während und nach der Ozonung von Krankenhausabwasser."" gerichtet an den Förderbereich 6: Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung

„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“, gefördert durch das MKUNLV NRW, 2015

"

(UBA 2015) Positionspapier des Umwelt Bundesamtes „Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern - Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge“, März 2015

(Wishansky1997) Wishansky, F. et al. Characteristics of organics removed by pact simultaneous adsorption and biodegradation. Wat. Res, 1997, 31 (3), 391-398.

(Wols 2012) Wols, B. A., et al. "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water". Water Res. 2012, 46(9), 2815-27.



## 10 Anhang

**Anhang I:** Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse der chemischen Parameter nach TrinkwV im AKFBB Zulauf und Ablauf. (grün unterlegt = unter Grenzwert der TVO, orange unterlegt = TVO-Grenzwertüberschreitung)

Parameter	DIN	Grenzwert	Verweilzeit					
			½ h (n=3)		¾ h (n=3)		1h (n=13)	
			Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Leitfähigkeit	DIN EN ISO 27888	2790 µS/cm	1000	1000	1100	1100	1000	1000
Trübung	DIN EN ISO 7027	1,0 NTU	4,9	5,5	7,4	19	11	2,4
Färbung	DIN EN ISO 7887	0,5 m <sup>-1</sup>	1,8	1,2	1,6	1,2	1,3	0,97
Kupfer	DIN EN ISO 11885	2 mg/l	0,006	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
Mangan	DIN EN ISO 11885	0,05 mg/l	0,092	0,028	0,12	0,053	0,081	0,017
Eisen	DIN EN ISO 11885	0,2 mg/l	0,15	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03
Aluminium	DIN EN ISO 11885	0,2 mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ammonium	DIN 38406-5	0,5 mg/l	3,5	0,89	1,7	0,27	2,0	0,35
Nitrat	DIN 38405-9	50 mg/l	26	37	21	25	28	33
Nitrit	DIN EN 26777	0,5 mg/l	0,34	0,42	0,17	0,07	0,39	0,14
Ges. Stickstoff	EN ISO 11905-1		10	9,4	9,3	7,7	11	11
P <sub>ges</sub>	EN 1189		2,2	2,3	2,5	7,0	2,3	2,3
pH-Wert	DIN 38404	6,5-9,5	7,3	7,4	7,3	7,4	7,4	7,6

**Anhang II:** Detailergebnisse der Analysen auf Acetyl-Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Ciprofloxacin und Clarithromycin.

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Clarithromycin [µg/L]
12.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140813/01	< 0,1	6,9	0,62	0,83	0,60
12.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140813/02	< 0,1	4,4	0,48	0,41	0,29
12.08.2014	Zulauf UV	M 140813/03	< 0,1	3,9	0,48	0,48	0,27
12.08.2014	Ablauf UV	M 140813/04	< 0,1	3,6	0,42	0,34	0,21
19.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140820/06	< 0,02	5,6	0,58	nicht bestimmt	0,84
19.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140820/07	< 0,02	3,2	0,46	nicht bestimmt	0,60
19.08.2014	Zulauf UV	M 140820/08	< 0,02	3,3	0,45	nicht bestimmt	0,58
19.08.2014	Ablauf UV	M 140820/09	< 0,02	3,1	0,45	nicht bestimmt	0,62
26.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140827/05	< 0,02	12	0,88	1,1	0,4
26.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140827/06	< 0,02	7,1	0,73	0,44	0,27
26.08.2014	Zulauf UV	M 140827/07	< 0,02	5,6	0,73	0,29	0,21
26.08.2014	Ablauf UV	M 140827/08	< 0,02	5,7	0,82	0,43	0,22
02.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140903/04	< 0,02	6,2	0,82	0,78	0,50
02.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140903/06	< 0,02	3,7	0,69	0,24	0,28
02.09.2014	Zulauf UV	M 140903/05	< 0,02	3,5	0,66	0,39	0,27
02.09.2014	Ablauf UV	M 140903/07	< 0,02	3,4	0,68	0,33	0,29
09.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140910/05	< 0,02	5,3	0,5	0,13	0,38
09.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140910/06	< 0,02	3,1	0,37	0,080	0,23

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
09.09.2014	Zulauf UV	M 140910/07	< 0,02	4,0	0,34	0,070	0,25
09.09.2014	Ablauf UV	M 140910/08	< 0,02	2,4	0,20	0,040	0,23
17.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140918/01	< 0,02	8,0	0,97	0,89	0,93
17.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140918/01	< 0,02	5,0	0,71	0,33	0,44
17.09.2014	Zulauf UV	M 140918/02	< 0,02	4,9	0,63	0,65	0,49
17.09.2014	Ablauf UV	M 140918/04	< 0,02	4,6	0,67	0,62	0,60
23.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140924/10	< 0,02	5,3	1,2	0,11	0,4
23.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140924/11	< 0,02	3,4	0,97	0,065	0,25
23.09.2014	Zulauf UV	M 140924/12	< 0,02	4,8	1,2	0,069	0,33
23.09.2014	Ablauf UV	M 140924/13	< 0,02	4,3	0,11	< 0,02	0,31
30.09.2014	Zulauf AKFBB	M 141001/09	< 0,02	6,3	1,5	0,06	0,26
30.09.2014	Ablauf AKFBB	M 141001/10	< 0,02	3,8	1,3	0,03	0,13
30.09.2014	Zulauf UV	M 141001/11	< 0,02	3,3	0,48	< 0,02	0,11
30.09.2014	Ablauf UV	M 141001/12	< 0,02	2,7	0,58	< 0,02	0,096
07.10.2014	Zulauf AKFBB	M 141008/08	< 0,02	7,0	2,2	1,0	0,41
07.10.2014	Ablauf AKFBB	M 141008/09	< 0,02	3,5	1,8	0,33	0,21
07.10.2014	Zulauf UV	M 141008/10	< 0,02	3,4	1,8	0,37	0,2
07.10.2014	Ablauf UV	M 141008/11	< 0,02	3,2	1,7	0,25	0,19

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
15.10.2014	Zulauf AKFBB	M 141016/85	< 0,02	7,3	1,7	0,060	0,22
15.10.2014	Ablauf AKFBB	M 141016/86	< 0,02	2,7	1,2	< 0,02	0,058
15.10.2014	Zulauf UV	M 141016/87	< 0,02	3,8	1,4	0,023	0,084
15.10.2014	Ablauf UV	M 141016/88	< 0,02	2,7	1,1	< 0,02	0,089
04.11.2014	Zulauf AKFBB	M 141105/22	0,036	5,1	0,71	0,36	0,19
04.11.2014	Ablauf AKFBB	M 141105/23	0,029	3,1	0,65	0,13	0,13
02.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141203/15	0,14	8,9	0,81	0,28	0,56
02.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141203/16	0,14	7,1	0,68	0,18	0,41
02.12.2014	Zulauf UV	M 141203/13	0,16	7,2	0,71	0,16	0,43
02.12.2014	Ablauf UV	M 141203/14	0,17	6,6	0,76	0,20	0,44
10.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141211/16	0,28	8,9	0,77	0,25	0,51
10.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141211/14	0,19	6,9	0,83	0,28	0,48
10.12.2014	Zulauf UV	M 141211/17	0,16	6,8	1,0	0,25	0,51
10.12.2014	Ablauf UV	M 141211/15	0,26	7,5	1,1	0,24	0,63
15.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141216/02	0,32	5,2	2,1	0,32	0,15
15.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141216/04	0,23	4,2	1,8	0,24	0,12
15.12.2014	Zulauf UV	M 141216/01	0,34	4,4	1,7	0,22	0,12
15.12.2014	Ablauf UV	M 141216/03	0,26	4,4	1,8	0,27	0,12

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
25.02.2015	Zulauf AKFBB	M 150304/38	0,20	67	0,72	0,45	0,52
25.02.2015	Ablauf AKFBB	M 150304/39	0,20	43	0,65	0,42	0,41
25.02.2015	Zulauf UV	M 150304/40	0,14	32	0,49	0,34	0,36
25.02.2015	Ablauf UV	M 150304/41	0,10	24	0,36	0,29	0,34
17.03.2015	Zulauf AKFBB	M 150319/33	0,17	4,8	0,59	0,084	0,19
17.03.2015	Ablauf AKFBB	M 150319/34	0,15	4	0,59	0,05	0,21
17.03.2015	Zulauf UV	M 150319/35	0,21	3,9	0,73	0,059	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150319/36	0,19	3,4	0,76	0,057	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150319/37	0,2	3,3	0,76	0,064	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 10 ppm I	M 150319/38	0,18	2,7	0,64	0,047	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 10 ppm II	M 150319/39	0,17	2,7	0,62	0,055	0,16
17.03.2015	Ablauf UV 20 ppm I	M 150319/40	0,13	2,3	0,51	0,045	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 20 ppm II	M 150319/41	0,14	2,3	0,53	0,046	0,22
24.03.2015	Zulauf UV	M 150325/37	0,10	5,9	0,75	0,076	0,087
24.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150325/38_1	0,089	4,8	0,73	0,066	0,078
24.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150325/38_2	0,10	5,0	0,77	0,063	0,094
24.03.2015	Ablauf UV 5 ppm I	M 150325/41_1	0,077	4,3	0,66	0,048	0,094
24.03.2015	Ablauf UV 5 ppm II	M 150325/41_2	0,073	4,0	0,65	0,052	0,089
24.03.2015	Ablauf UV 10 ppm I	M 150325/40_1	0,067	3,7	0,56	0,045	0,088
24.03.2015	Ablauf UV 10 ppm II	M 150325/40_2	0,069	3,5	0,55	0,048	0,082
24.03.2015	Ablauf UV 20 ppm I	M 150325/39_1	0,070	3,8	0,55	0,052	0,085
24.03.2015	Ablauf UV 20 ppm II	M 150325/39_2	0,080	3,7	0,56	0,056	0,091

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
20.05.2015	Zulauf AKFBB	M 150522/17	0,059	6,6	1,7	0,15	0,11
20.05.2015	Ablauf AKFBB	M 150522/21	0,045	5,3	1,5	0,089	0,079
20.05.2015	Zulauf UV	M 150522/23	0,038	4,7	1,5	0,11	0,089
20.05.2015	Ablauf UV	M 150522/27	0,020	2,7	0,99	0,023	0,088
20.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150522/31	0,032	0,55	0,75	0,023	0,079
20.05.2015	Ablauf AK 400	M 150522/33	0,033	0,71	0,71	0,011	0,066
21.05.2015	Zulauf AKFBB	M 150522/16	0,049	6,8	1,8	0,19	0,12
21.05.2015	Ablauf AKFBB	M 150522/20	0,043	4,9	1,5	0,075	0,093
21.05.2015	Zulauf UV	M 150522/22	0,041	4,8	1,5	0,11	0,091
21.05.2015	Ablauf UV	M 150522/26	0,022	1,9	0,76	0,010	0,068
21.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150522/30	0,034	0,65	0,87	0,037	0,083
21.05.2015	Ablauf AK 400	M 150522/32	0,033	0,91	0,79	0,019	0,072
28.05.2015	Zulauf	M 150529/30	0,082	8,4	1,2	0,11	0,11
28.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150529/31	0,043	0,31	0,48	0,12	0,076
28.05.2015	Ablauf AK 400	M 150529/32	0,048	1	0,54	< 0,01	0,059
23.06.2015	Zulauf	M 150624/26	< 0,05	55	1,5	< 0,09	0,12
23.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150624/27	< 0,05	15	1	< 0,09	0,093
23.06.2015	Ablauf AK 400	M 150624/28	< 0,05	15	0,9	< 0,09	0,063

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
24.06.2015	Zulauf AKFBB	M 150626/06	< 0,02	32	1,8	0,11	0,064
24.06.2015	Ablauf AKFBB	M 150626/11	< 0,02	14	1,5	0,018	0,034
24.06.2015	Zulauf UV	M 150626/09	< 0,02	15	1,5	0,039	0,037
24.06.2015	Ablauf UV	M 150626/08	< 0,02	11	1,1	< 0,01	0,034
24.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150626/10	< 0,02	12	1,1	0,0022	0,055
24.06.2015	Ablauf AK 400	M 150626/07	< 0,02	8,5	0,87	< 0,01	0,039
25.06.2015	Zulauf AKFBB	M 150626/12	< 0,02	22	1,8	0,094	0,054
25.06.2015	Ablauf AKFBB	M 150626/17	< 0,02	13	1,4	0,026	0,033
25.06.2015	Zulauf UV	M 150626/15	< 0,02	12	1,3	0,041	0,037
25.06.2015	Ablauf UV	M 150626/14	< 0,02	5,7	0,70	< 0,01	0,028
25.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150626/16	< 0,02	8,9	1,2	0,020	0,047
25.06.2015	Ablauf AK 400	M 150626/13	< 0,02	5,0	0,91	< 0,01	0,030
16.07.2015	Zulauf AKFBB	M 150721/25	< 0,02	4,6	1,4	0,17	0,079
16.07.2015	Ablauf AKFBB	M 150721/26	< 0,02	3,8	1,2	0,049	0,043
16.07.2015	Zulauf UV (Konti)	M 150721/27	< 0,02	1,9	0,65	< 0,01	0,028
16.07.2015	Ablauf UV (Konti)	M 150721/28	< 0,02	1,4	0,53	< 0,01	0,025
17.07.2015	Zulauf AKFBB	M 150721/29	< 0,02	4,4	1,1	0,050	0,047
17.07.2015	Ablauf AKFBB	M 150721/30	< 0,02	3,8	1,1	< 0,01	0,029
17.07.2015	Zulauf UV (Konti)	M 150721/31	< 0,02	1,8	0,61	< 0,01	0,025
17.07.2015	Ablauf UV (Konti)	M 150721/32	< 0,02	1,6	0,58	< 0,01	0,017

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Acetyl-Sulfamethoxazol [µg/L]	1H-Benzotriazol [µg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Ciprofloxacin [µg/L]	Claritromycin [µg/L]
23.07.2015	Zulauf UV	M 150728/11	< 0,05	4,1	1,3	0,077	0,034
23.07.2015	Ablauf UV	M 150728/12	< 0,05	3,6	1,1	0,017	0,027
24.07.2015	Zulauf UV (Filter)	M 150728/13	< 0,05	4	1,3	0,066	0,031
24.07.2015	Ablauf UV(Filter)	M 150728/14	< 0,05	3,7	1,3	< 0,010	0,024

**Anhang III:** Detailergebnisse der Analysen auf Diclofenac, Diuron, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Terbutryn und Tramadol.

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
12.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140813/01	1,7	< 0,02	2,8	0,23	0,03	0,26
12.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140813/02	0,67	< 0,02	1,3	0,22	0,03	0,10
12.08.2014	Zulauf UV	M 140813/03	0,84	< 0,02	1,5	0,15	0,03	0,11
12.08.2014	Ablauf UV	M 140813/04	0,61	< 0,02	1,3	0,15	0,02	0,10
19.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140820/06	1,8	0,02	3,9	0,20	0,040	0,40
19.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140820/07	0,83	< 0,02	2,0	0,19	0,030	0,16
19.08.2014	Zulauf UV	M 140820/08	0,85	< 0,02	1,9	0,16	0,020	0,16
19.08.2014	Ablauf UV	M 140820/09	0,69	< 0,02	1,8	0,21	0,020	0,14



Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
26.08.2014	Zulauf AKFBB	M 140827/05	2,8	< 0,02	4,2	0,14	0,053	0,44
26.08.2014	Ablauf AKFBB	M 140827/06	1,4	< 0,02	2,1	0,18	0,046	0,2
26.08.2014	Zulauf UV	M 140827/07	0,51	< 0,02	2,1	0,074	0,034	0,17
26.08.2014	Ablauf UV	M 140827/08	0,2	< 0,02	2,3	0,042	0,027	0,18
02.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140903/04	2,1	< 0,02	4,7	0,15	< 0,02	0,420
02.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140903/06	0,77	< 0,02	2,3	0,14	< 0,02	0,180
02.09.2014	Zulauf UV	M 140903/05	0,87	< 0,02	2,2	0,12	< 0,02	0,170
02.09.2014	Ablauf UV	M 140903/07	0,57	< 0,02	2,3	0,09	< 0,02	0,150
09.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140910/05	2,0	< 0,02	2,5	0,17	0,04	0,20
09.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140910/06	0,82	< 0,02	0,97	0,17	0,02	0,050
09.09.2014	Zulauf UV	M 140910/07	0,95	< 0,02	1,0	0,16	< 0,02	0,060
09.09.2014	Ablauf UV	M 140910/08	0,36	< 0,02	0,86	0,020	< 0,02	0,040
17.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140918/01	3,00	< 0,02	4,60	0,04	0,03	0,34
17.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140918/01	1,40	< 0,02	2,00	0,13	0,03	0,16
17.09.2014	Zulauf UV	M 140918/02	1,60	< 0,02	2,20	0,13	0,02	0,16
17.09.2014	Ablauf UV	M 140918/04	1,00	< 0,02	2,20	0,10	0,03	0,14
23.09.2014	Zulauf AKFBB	M 140924/10	2,3	< 0,02	4,2	0,10	0,055	0,37
23.09.2014	Ablauf AKFBB	M 140924/11	1,2	< 0,02	2,1	0,15	0,035	0,18
23.09.2014	Zulauf UV	M 140924/12	1,3	< 0,02	3,1	0,11	0,041	0,26
23.09.2014	Ablauf UV	M 140924/13	0,14	< 0,02	1,4	< 0,02	0,0074	0,13

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
30.09.2014	Zulauf AKFBB	M 141001/09	2,3	< 0,02	4,7	0,16	0,048	0,43
30.09.2014	Ablauf AKFBB	M 141001/10	1,0	< 0,02	1,9	0,2	0,043	0,18
30.09.2014	Zulauf UV	M 141001/11	0,41	< 0,02	1,4	0,04	0,024	0,14
30.09.2014	Ablauf UV	M 141001/12	0,18	< 0,02	1,4	0,029	0,022	0,13
07.10.2014	Zulauf AKFBB	M 141008/08	2,5	0,092	5,0	0,38	0,11	0,46
07.10.2014	Ablauf AKFBB	M 141008/09	0,99	0,045	1,4	0,47	0,070	0,16
07.10.2014	Zulauf UV	M 141008/10	1,1	< 0,02	1,6	0,55	0,58	0,16
07.10.2014	Ablauf UV	M 141008/11	0,38	< 0,02	1,5	0,44	0,46	0,15
15.10.2014	Zulauf AKFBB	M 141016/85	2,8	0,036	4,9	0,58	0,044	0,46
15.10.2014	Ablauf AKFBB	M 141016/86	0,63	< 0,02	1,1	0,46	0,026	0,13
15.10.2014	Zulauf UV	M 141016/87	1,1	< 0,02	2,2	0,5	0,032	0,21
15.10.2014	Ablauf UV	M 141016/88	0,27	< 0,02	1,6	0,37	0,022	0,16
04.11.2014	Zulauf AKFBB	M 141105/22	1,6	< 0,02	2,7	0,31	0,023	0,46
04.11.2014	Ablauf AKFBB	M 141105/23	1,3	< 0,02	2,0	0,26	0,011	0,27
02.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141203/15	2,4	< 0,02	3,1	0,39	0,015	0,38
02.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141203/16	1,6	< 0,02	2,3	0,65	0,015	0,27
02.12.2014	Zulauf UV	M 141203/13	1,7	< 0,02	2,3	0,63	0,017	0,27
02.12.2014	Ablauf UV	M 141203/14	0,66	< 0,02	2,3	0,49	0,013	0,25

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
10.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141211/16	3,7	< 0,02	4,1	0,67	0,016	0,58
10.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141211/14	2,1	< 0,2	3,1	0,79	0,015	0,45
10.12.2014	Zulauf UV	M 141211/17	2,4	< 0,02	2,8	0,76	0,016	0,41
10.12.2014	Ablauf UV	M 141211/15	1,2	< 0,02	3,5	0,7	0,019	0,53
15.12.2014	Zulauf AKFBB	M 141216/02	4,4	0,13	1,6	0,27	< 0,01	0,30
15.12.2014	Ablauf AKFBB	M 141216/04	3,0	< 0,01	1,2	0,36	< 0,01	0,18
15.12.2014	Zulauf UV	M 141216/01	3,2	0,11	1,2	0,41	< 0,01	0,22
15.12.2014	Ablauf UV	M 141216/03	0,69	< 0,01	1,2	0,28	< 0,01	0,21
25.02.2015	Zulauf AKFBB	M 150304/38	2,3	< 0,01	2,6	0,038	< 0,01	0,53
25.02.2015	Ablauf AKFBB	M 150304/39	1,8	< 0,01	1,6	0,050	< 0,01	0,43
25.02.2015	Zulauf UV	M 150304/40	0,68	< 0,01	1,4	0,038	< 0,01	0,32
25.02.2015	Ablauf UV	M 150304/41	0,26	< 0,01	1,1	0,021	< 0,01	0,24
17.03.2015	Zulauf AKFBB	M 150319/33	2,2	< 0,01	2,1	0,11	0,011	0,33
17.03.2015	Ablauf AKFBB	M 150319/34	1,7	< 0,01	1,4	0,17	0,012	0,24
17.03.2015	Zulauf UV	M 150319/35	1,9	< 0,01	1,5	0,19	0,011	0,23
17.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150319/36	0,39	< 0,01	1,5	0,13	< 0,01	0,21
17.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150319/37	0,37	< 0,01	1,5	0,13	< 0,01	0,20
17.03.2015	Ablauf UV 10 ppm I	M 150319/38	0,31	< 0,01	1,3	0,13	< 0,01	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 10 ppm II	M 150319/39	0,30	< 0,01	1,2	0,12	< 0,01	0,17
17.03.2015	Ablauf UV 20 ppm I	M 150319/40	0,55	Matrix	1,1	0,12	Matrix	0,16
17.03.2015	Ablauf UV 20 ppm II	M 150319/41	Matrix	Matrix	1,1	0,11	Matrix	0,15

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
24.03.2015	Zulauf UV	M 150325/37	1,8	Matrix	1,4	0,13	Matrix	0,37
24.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150325/38_1	0,14	Matrix	1,4	0,052	Matrix	0,33
24.03.2015	Ablauf UV 0 ppm II	M 150325/38_2	0,13	Matrix	1,5	0,053	Matrix	0,34
24.03.2015	Ablauf UV 5 ppm I	M 150325/41_1	0,10	Matrix	1,2	0,052	Matrix	0,31
24.03.2015	Ablauf UV 5 ppm II	M 150325/41_2	0,12	Matrix	1,2	0,044	Matrix	0,29
24.03.2015	Ablauf UV 10 ppm I	M 150325/40_1	0,093	Matrix	1,0	0,047	Matrix	0,25
24.03.2015	Ablauf UV 10 ppm II	M 150325/40_2	0,090	Matrix	1,0	0,041	Matrix	0,25
24.03.2015	Ablauf UV 20 ppm I	M 150325/39_1	0,10	Matrix	1,1	0,045	Matrix	0,26
24.03.2015	Ablauf UV 20 ppm II	M 150325/39_2	0,10	Matrix	1,1	0,046	Matrix	0,27
20.05.2015	Zulauf AKFBB	M 150522/17	3,5	< 0,01	3,3	0,40	0,019	0,68
20.05.2015	Ablauf AKFBB	M 150522/21	2,6	< 0,01	2,1	0,70	0,017	0,48
20.05.2015	Zulauf UV	M 150522/23	2,4	< 0,01	2,1	0,60	0,017	0,45
20.05.2015	Ablauf UV	M 150522/27	0,078	< 0,01	1,3	0,26	< 0,01	0,26
20.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150522/31	2,3	< 0,01	0,86	0,63	< 0,01	0,32
20.05.2015	Ablauf AK 400	M 150522/33	1,6	< 0,01	0,71	0,87	< 0,01	0,22
21.05.2015	Zulauf AKFBB	M 150522/16	4,0	< 0,01	3,3	0,34	0,034	0,65
21.05.2015	Ablauf AKFBB	M 150522/20	2,5	< 0,01	2,1	0,64	0,025	0,44
21.05.2015	Zulauf UV	M 150522/22	2,5	< 0,01	2,2	0,62	0,027	0,46
21.05.2015	Ablauf UV	M 150522/26	0,030	< 0,01	1,0	0,21	< 0,01	0,20
21.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150522/30	2,5	< 0,01	0,96	0,58	0,013	0,32
21.05.2015	Ablauf AK 400	M 150522/32	1,7	< 0,01	0,83	0,94	< 0,01	0,24

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
28.05.2015	Zulauf	M 150529/30	3,6	< 0,01	3,4	0,35	0,04	0,84
28.05.2015	Ablauf Mischbett	M 150529/31	2,2	< 0,01	0,81	0,44	0,016	0,38
28.05.2015	Ablauf AK 400	M 150529/32	1,6	< 0,01	1,1	0,62	0,013	0,33
23.06.2015	Zulauf	M 150624/26	3,3	< 0,01	3,6	0,13	0,052	0,69
23.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150624/27	2,5	< 0,01	1,8	0,093	0,024	0,48
23.06.2015	Ablauf AK 400	M 150624/28	1,9	< 0,01	1,4	0,18	0,02	0,37
24.06.2015	Zulauf AKFBB	M 150626/06	3,2	< 0,01	3,9	0,12	0,050	0,76
24.06.2015	Ablauf AKFBB	M 150626/11	1,9	< 0,01	1,6	0,23	0,031	0,38
24.06.2015	Zulauf UV	M 150626/09	1,9	< 0,01	1,6	0,22	0,030	0,39
24.06.2015	Ablauf UV	M 150626/08	0,38	< 0,01	1,3	0,12	0,021	0,32
24.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150626/10	2,4	< 0,01	1,7	0,052	0,026	0,47
24.06.2015	Ablauf AK 400	M 150626/07	1,9	< 0,01	1,3	0,098	0,019	0,36
25.06.2015	Zulauf AKFBB	M 150626/12	2,9	< 0,01	3,1	0,13	0,036	0,73
25.06.2015	Ablauf AKFBB	M 150626/17	1,5	< 0,01	1,4	0,27	0,031	0,36
25.06.2015	Zulauf UV	M 150626/15	1,4	< 0,01	1,4	0,21	0,027	0,38
25.06.2015	Ablauf UV	M 150626/14	0,017	< 0,01	0,77	0,031	< 0,01	0,18
25.06.2015	Ablauf Mischbett	M 150626/16	2,2	< 0,01	1,6	0,10	0,022	0,47
25.06.2015	Ablauf AK 400	M 150626/13	1,8	< 0,01	0,98	0,090	0,013	0,33

Datum	Bezeichnung	IUTA Nummer	Diclofenac [µg/L]	Diuron [µg/L]	Metoprolol [µg/L]	Sulfamethoxazol [µg/L]	Terbutryn [µg/L]	Tramadol [µg/L]
16.07.2015	Zulauf AKFBB	M 150721/25	2,1	0,038	2,2	0,16	0,080	0,35
16.07.2015	Ablauf AKFBB	M 150721/26	0,94	< 0,01	1,1	0,31	0,052	0,28
16.07.2015	Zulauf UV (Konti)	M 150721/27	0,24	< 0,01	0,62	0,13	0,034	0,15
16.07.2015	Ablauf UV (Konti)	M 150721/28	0,081	< 0,01	0,5	0,078	0,020	0,13
17.07.2015	Zulauf AKFBB	M 150721/29	1,7	0,011	2,0	0,13	0,036	0,57
17.07.2015	Ablauf AKFBB	M 150721/30	0,82	< 0,01	0,97	0,28	0,028	0,27
17.07.2015	Zulauf UV (Konti)	M 150721/31	0,16	< 0,01	0,60	0,12	0,017	0,16
17.07.2015	Ablauf UV (Konti)	M 150721/32	0,058	< 0,01	0,48	0,087	0,012	0,13
23.07.2015	Zulauf UV	M 150728/11	1,3	< 0,01	1,1	0,24	0,037	0,32
23.07.2015	Ablauf UV	M 150728/12	0,088	< 0,01	1,2	0,12	0,023	0,29
24.07.2015	Zulauf UV (Filter)	M 150728/13	1,2	< 0,01	1,3	0,2	0,034	0,37
24.07.2015	Ablauf UV(Filter)	M 150728/14	0,056	< 0,01	1,4	0,1	0,02	0,31