



Entwicklung eines dezentralen Plasmaverfahrens zur Dekontamination von Klinikabwasser durch Entfernung von Antibiotika und Antibiotika-resistenten Mikroorganismen

(PlasRes)

Art des Berichts: Abschlussbericht

Förderung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Aktenzeichen: 37898/01-23

Verfasser: Norbert Müller-Blanke, Jan Willruth, Jürgen Kolb, Veronika Hahn

Veröffentlichung: 28.02.2025, Breitenfelde

Projektlaufzeit: 12.09.2022 - 31.04.2023 -

1. kostenneutrale Verlängerung bis 31.08.2023
2. kostenneutrale Verlängerung bis 30.05.2024
3. kostenneutrale Verlängerung bis 30.11.2024

Projektpartner: TIA Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung GmbH (TIA)
(Bevilligungsempfänger)

Bergkoppel 3
23881 Breitenfelde
Germany

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)
Felix-Hausdorff-Straße 2
17489 Greifswald
Germany



06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	37898/01-23	Referat	Umwelttec hnik	Fördersumme	124.986 Euro
Antragstitel		Entwicklung eines dezentralen Plasmaverfahrens zur Dekontamination von Klinikabwasser durch Entfernung von Antibiotika und Antibiotika-resistenten Mikroorganismen			
Stichworte		Abwasserreinigung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
8 Monate	12.09.2022	30.11.2024	1		
Zwischenberichte	keine				
Bewilligungsempfänger	Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung GmbH (TIA) Bergkoppel 3 23881 Breitenfelde			Tel	+49 4542 8581-0
				Fax	+49 4542 8581-99
				Projektleitung	
				Dr. Norbert Müller-Blanke	
Bearbeiter	Jan Willruth				
Kooperationspartner	Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP) Felix-Hausdorff-Straße 2 17489 Greifswald				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens Die Anzahl an Todesfällen aufgrund von Infektionen mit Antibiotika-resistenten Mikroorganismen wird von der WHO bis zum Jahr 2050 auf etwa 10 Millionen geschätzt. Damit stellen diese Infektionskrankheiten weltweit eine alarmierende Bedrohung für Mensch und Tier dar. Gerade in Kliniken führt der hohe und vor allem unvermeidbare Bedarf an Antibiotika zu stark belastetem Abwasser. Im Moment fließt Krankenhausabwasser meist durch die Verdünnung mit Niederschlagswasser und häuslichem Abwasser in kommunalen Kläranlagen zusammen. Damit stellen Kläranlagen einen Hotspot für die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen dar. Übliche Verfahren zur Entfernung von Medikamentenrückständen und zur Reduzierung der Belastung mit Antibiotika-resistenten Bakterien umfassen z.B. Filtrationstechniken, Ozon, UV-Behandlung oder Chlorierung. Diese Ansätze erfordern jedoch oft zusätzliche Chemikalien, sind unzureichend oder nur begrenzt anwendbar z.B. aufgrund einer zu geringen Eindringtiefe und damit generell gerade für kleinere dezentrale Anwendungen schlecht realisierbar. Eine alternative Möglichkeit zur Behandlung von Abwasser ist die Anwendung von physikalischem Plasma. Dabei beruht der Erfolg und das Potenzial zur Wasseraufbereitung auf der vor-Ort-Erzeugung sehr reaktiver, aber kurzlebiger Spezies (hauptsächlich Hydroxylradikale). Plasmaanlagen benötigen dabei nur elektrischen Strom und keine weiteren Betriebsmittel. Zudem ist eine Wirksamkeit auch in trübem Wasser gegeben. Im der Machbarkeitsstudie sollte eine flexible vor-Ort einsetzbare Technologie entwickelt werden, die unvermeidbare mikrobiologische und chemische Kontaminationen - wie sie beispielsweise im Krankenhausabwasser anfallen - effizient abbauen kann. Die Effizienz von Plasma sollte mit anderen Wasseraufbereitungsverfahren z.B. Pulver-Aktivkohle oder auch Nanofiltration, die unter gleichen Ausgangsbedingungen von Kooperationspartnern in eigenen Projekten untersucht wurden, verglichen					

werden. Auf diese Weise sollten mögliche Vorteile der Plasmabehandlung für den dezentralen Einsatz an sogenannten Hotspots, aber auch für eine 4. Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen, untersucht werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Es wurde zunächst eine Dekontaminationseinheit konzipiert und anschließend gebaut um eine dezentrale Abwasserbehandlung mit physikalischem Plasma zu ermöglichen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Einheit klein und leicht zu transportieren ist.

Anhand von Versuchen mit einem multiresistenten *Escherichia coli* Stamms (DSM 22664; Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) in synthetischem Abwasser erfolgte die Bestätigung der antimikrobiellen Wirksamkeit, der beiden für die Dekontaminationseinheit ausgewählten, gebauten und angepassten Plasmaquellen. Die eingesetzten Quellen nutzen das Prinzip einer gepulsten, dielektrischen Barriereentladung (DBE). Die Untersuchungen erfolgten bei Variation der Behandlungsbedingungen wie Pulsbreite oder Pulsfrequenz. Die daraus abgeleiteten optimalen Einstellungen wurden dann für die Behandlung von realem Krankenhausabwasser genutzt. Anhand der Quantifizierung der Mikroorganismen und diverser Pharmazeutika vor und nach der Behandlung wurde die Behandlungseffizienz des Plasmaverfahrens zur Inaktivierung von Mikroorganismen und der Eliminierung von Antibiotika nachgewiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Dekontaminationseinheit hat eine Größe HxBxT von 1,2x1,0x0,8m und befindet sich auf Rollen (Abb. 1). Damit ist die Einheit leicht zu transportieren und flexibel einsetzbar.

Die Plasmabehandlung von synthetischem Abwasser, inokuliert mit einem multiresistenten *Escherichia coli* Stamm (DSM 22664), resultierte in einer Inaktivierung um bis zu 5,7 log-Stufen.

Die antimikrobielle Wirkung konnte auf die mittels Plasma-gebildeten Spezies zurückgeführt werden. Dies bestätigt den entscheidenden Vorteil der Plasmaanwendung. So führte beispielsweise bereits eine 30minütige Behandlung zu einer Reduktion der Mikroorganismenanzahl um 3,3 log-Stufen. Mit einer nachfolgenden Inkubation (ohne weitere Energiezufuhr) von 60 min wurde eine Inaktivierung um 5,7 log-Stufen (bis zur Nachweisgrenze) erreicht. Auch 24 h später wurden keine Mikroorganismen nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Versuche mit *E. coli* waren die Grundlage zur Festlegung von Parametern für die Behandlung des realen Krankenhausabwassers durch zwei Plasmaquellen:

DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft, Flussrate: 80 l/h

DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle, Flussrate: 10 l/h

Die Einstellungen wurden für Batch-Versuche mit realem Abwasser genutzt. Diese Experimente wurden mit der DBE-1 durchgeführt und ergaben je nach Ausgangsbelastung eine Reduktion der nativen *E. coli* Lebendzellzahl um bis zu 4,6 log-Stufen. Dabei wurden nach der Plasmabehandlung keine Bakterien mehr auf den Agarplatten nachgewiesen. Zudem sank nach der Plasmabehandlung die Antibiotikakonzentration im Abwasser um über 99%.

Eine vollständige Inaktivierung der nativen *E. coli* Belastung im realen Krankenhausabwasser sowie ein Teilabbau von Antibiotika (von bis zu 80%) wurde bereits mit einem für das System nicht optimierten Energieeintrag von 27,9 kWh/m³ erzielt.



Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Kooperation TIA-INP wurde in einem Flyer zur IFAT (Fachmesse für Wasser-, Abwasser-, Abfall- und Rohstoffwirtschaft) beworben. Die Ergebnisse wurden in einem Artikel für die Zeitschrift Management und Krankenhaus veröffentlicht und finden Verwendung in den Vorlesungen von Hrn. Dr. Müller-Blanke (TIA, Hochschule Wismar) und Prof. Dr. Kolb (INP, Universität Rostock). Zudem wurde eine Masterarbeit (Jan Willruth) über die Projektergebnisse verfasst. Auf der PPPS 2025 (IEEE Pulsed Power & Plasma Science Conference) in Berlin werden die Ergebnisse der Öffentlichkeit ebenfalls vorgestellt.

Fazit

Für die Dekontaminationseinheit mit physikalischem Plasma wurde eine effektive Inaktivierung von Mikroorganismen (einschließlich Antibiotika-resistenten Mikroorganismen) und ein Abbau von Pharmazeutika (einschließlich Antibiotika) in Batch-Versuchen erfolgreich bestätigt womit das Projektziel erreicht wurde.

Die Weiterentwicklung des Systems/Prozesses zur Steigerung der Energieeffizienz und Aufskalierung soll in einem zu beantragenden Folgeprojekt untersucht werden.



Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
Verzeichnis von Bildern und Tabellen	6
Tabellen	6
Abbildungen	7
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	9
Zusammenfassung	10
Einleitung - Motivation und Zielstellung	11
Hauptteil - Ergebnisse	11
Arbeitspaket 1: Konzeption der Dekontaminationseinheit	11
Arbeitspaket 2: Bau der Dekontaminationseinheit	13
Arbeitspaket 3: Integration der Dekontaminationseinheit ins System von einem Krankenhaus der Maximalversorgung	16
Arbeitspaket 4: Effizienztestung unter realen Bedingungen (Abwasser von einem Krankenhaus der Maximalversorgung) und Optimierung	16
Arbeitspaket 5: Auswertung des Feldversuchs (einschließlich Kosten-Nutzen-Analyse)	32
Außerhalb des beantragten Arbeitsprogramms bearbeitetes Arbeitspaket: Integration der Dekontaminationseinheit ins System des Zweckverbands Abfallwirtschaft Region Trier zur Plasmabehandlung von Sickerwasser	33
Fazit	39
Literatur	39
Anhang	39

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Tabellen

Tab. 1 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 205 bzw. 506 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vor und nach Behandlung mit DBE-1 oder DBE-2 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1; n=3) bzw. bei 10 l/h (DBE-2; n=2); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

Tab. 2 Messwerte der Kolonien-bildenden Einheiten/l in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz DBE-2: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, (3. Versuch: März 2024 zusätzlich 3 bar Druckluft).

Tab. 3 Energieeintrag in 1,5 l Abwasser durch Behandlung mit DBE-1 bzw. DBE-2 im Kreislaufbetrieb für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min bei 80 l/h bzw. 10 l/h; DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

Tab. 4 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (2. Versuch: Februar 2024).

Tab. 5 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft (3. Versuch: März 2024).

Tab. 6 Messwerte der Konzentration von Mikroschadstoffen in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (90 min pumpen ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, (1.-3. Versuch; 3. Versuch: März 2024 zusätzlich 3 bar Druckluft).

Tab. 7 Minimale und maximale Transformation der analysierten Mikroschadstoffe über die drei Versuchsreihen mittels DBE-1-basiertem Prozess.

Tab. 8 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle.

Abbildungen

Abb. 1 Konzept der dezentralen Dekontaminationseinheit - Hochformat.

Abb. 2 Konzept der dezentralen Dekontaminationseinheit - Querformat.

Abb. 3 Foto der dielektrischen Barriereentladung DBE-1 (links); schematische Darstellung der Plasmaerzeugung im Wassersprühnebel (rechts; HV - Hochspannungsversorgung, GND - Erdung).

Abb. 4 Foto der dielektrischen Barriereentladung DBE-2 (links); schematische Darstellung der Plasmaerzeugung im Wasser nach Anschluss an einen Wasserhahn.[2]

Abb. 5 Fotos der Dekontaminationseinheit (A) mit Plasmaquelle DBE-1 (B) und Plasmaquelle DBE-2 mit Lüfter (C).

Abb. 6 Versuchsaufbau mit Abschirmbox und Hochspannungsversorgungs-einheiten, I = Eagle Harbor Technologies Pulsgenerator/ II= Amp-Line Versorgung mit Transformator und Funktionsgenerator (links); Blick in die Abschirmbox, A = Plasmaquelle DBE-1, B = Plasmaquelle DBE-2 (rechts).

Abb. 7 Rückseite Versuchsanlage (links) sowie Pumpe mit Wasserverteilung (rechts).

Abb. 8 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 205 bzw. 506 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 (obere Abb.) oder DBE-2 (untere Abb.) für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1; n=3) bzw. bei 10 l/h (DBE-2; n=2); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

Abb. 9 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **1075,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 10 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2576,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **250 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **1 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 11 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2588,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 12 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 2545,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-2 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 10 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle (blaue Linie - Nachweisgrenze).



Abb. 13 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 24 min bzw. 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (1. Versuch: November 2023).

Abb. 14 Korrelation Energieeintrag mit durchschnittlicher Inaktivierung von *E. coli* durch Behandlung mit DBE-1

Abb. 15 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen mesophilen Mikroorganismen und *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (2. Versuch: Februar 2024; blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 16 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen mesophilen Mikroorganismen und *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft (3. Versuch: März 2024; blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 17 Abbau von Mikroschadstoffen einschließlich Antibiotika in 1,5 l Abwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h im Vergleich zur Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (1. Versuch: November 2023).

Abb. 18 Korrelation Energieeintrag mit durchschnittlichem Abbau von Mikroschadstoffen durch Behandlung mit DBE-1 im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz).

Abb. 19 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen Mikroorganismen in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Abb. 20 Biologischer (links) und chemischer (rechts) Sauerstoffbedarf in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle.

Abb. 21 Verfahrensschema Abwasserbehandlung A.R.T. Trier.

Abb. 22 Fotos der Dekontaminationseinheit beim Zweckverband Abfalltechnik Region Trier (A.R.T.; links) einschließlich Auffangbehälter (rechts).

Abb. 23 pH-Werte für den kontinuierlichen Versuch

Abb. 24 CSB-Werte für den kontinuierlichen Versuch



Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

AC	Alternating Current - Wechselspannung
A.R.T.	Zweckverband Abfallwirtschaft Region Trier
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBE	Dielektrische Barriereentladung
DBE-1	Dielektrische Barriereentladungsquelle 1
DBE-2	Dielektrische Barriereentladungsquelle 2
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DC	Direct Current - Gleichspannung
DSM	Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH
HU	Institut für Hygiene und Umwelt
INP	Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V.
KbE/ml	Kolonie-bildende Einheiten pro Milliliter
NF	Nanofiltration
PAK	Pulveraktivkohle
pH	Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert)
TIA	Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung GmbH
TS	Trockensubstanz
UF	Ultrafiltration
UF/NF	Ultrafiltration/Nanofiltration
UV	Ultraviolette Strahlung



Zusammenfassung

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wurde eine Dekontaminationseinheit konzipiert und gebaut. Die Einheit hat eine Größe von 1,2x1,0x0,8m (HxBxT); befindet sich auf Rollen und ist damit flexibel einsetzbar. Zudem umfasst die Einheit zwei Plasmaquellen (einschließlich die für ihre Ansteuerung erforderlichen Geräte) zur Behandlung von Abwasser. Beide Quellen sind dielektrische Barriereentladungen. Bei der einen Plasmaquelle (DBE-1) wird das Plasma in einem Sprühnebel erzeugt während bei der anderen Quelle (DBE-2) das Plasma direkt im Wasserstrahl gezündet wird.

Zunächst wurde anhand von Versuchen mit einem multiresistenten *Escherichia coli* Stamms (DSM 22664; Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) die generelle Fähigkeit der Plasmaquellen zur Inaktivierung dieser Mikroorganismen bestätigt. Die Untersuchungen erfolgten auch bei Variation der Behandlungsbedingungen wie Leitfähigkeit der Flüssigkeit, Pulsfrequenz oder auch Pulsbreite. Insgesamt wurde mit der DBE-1 bzw. DBE-2 eine Inaktivierung von *E. coli* um bis zu 5,7 bzw. 5,3 log-Stufen bis zur Nachweisgrenze erreicht. Die antimikrobielle Wirkung konnte auf die mittels Plasma-gebildeten Spezies zurückgeführt werden. Dies bestätigt den entscheidenden Vorteil der Plasmaanwendung. Die Ergebnisse der Versuche mit *E. coli* waren die Grundlage zur Festlegung von Parametern für die Behandlung des Krankenhausabwassers:

DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft

Flussrate/Pumpgeschwindigkeit: 80 l/h

DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle

Flussrate/Pumpgeschwindigkeit: 10 l/h

Die Einstellungen wurden für Batch-Versuche mit realem Abwasser genutzt. Diese Experimente wurden mit der DBE-1 durchgeführt und ergaben eine Reduktion der nativen *E. coli* Lebendzellzahl um bis zu 4,6 log-Stufen. Dabei wurden nach der Plasmabehandlung keine Bakterien mehr auf den Agarplatten nachgewiesen. Zudem sank nach der Plasmabehandlung die Antibiotikakonzentration im Abwasser um über 99%.

Eine vollständige Inaktivierung der nativen *E. coli* Belastung im realen Krankenhausabwasser sowie ein Teilabbau von Antibiotika (von bis zu 80%) wurde bereits mit einem für das System nicht optimierten Energieeintrag von 27,9 kWh/m³ erzielt.

Im Vergleich anderen Nachklärungsverfahren ist die Plasmabehandlung aufgrund ihrer simplen Handhabung von Vorteil.

Ein Kooperationspartner testete drei verschiedene Nachklärungsverfahren, diese waren eine Kombination aus dem Einsatz von Aktivkohle und Ultrafiltration und Nanofiltration. Pulveraktivkohle-Kontaktbecken mit getauchter Ultrafiltrationsmembran (PAK/UF-Verfahren), ein Adsorber mit granulierter Aktivkohle (GAK-Verfahren) und Nanofiltration (UF/NF-Verfahren).

Eine Kosten-Nutzen-Analyse war bei diesen Verfahren nicht möglich da Parameter zur Quantifizierung der Kosten nicht erhoben wurden. Bei der Plasmabehandlung entstehen Kosten durch den Energieverbrauch. Es wird davon ausgegangen, dass der Energieaufwand pro Kubikmeter mit der auf Skalierung der Dekontaminationseinheit und damit einhergehender Optimierung der physikalischen Parameter deutlich gesenkt werden kann.



Einleitung - Motivation und Zielstellung

Die Anzahl an Todesfällen aufgrund von Infektionen mit Antibiotika-resistenten Mikroorganismen wird von der WHO bis zum Jahr 2050 auf etwa 10 Millionen geschätzt. Damit stellen diese Infektionskrankheiten weltweit eine alarmierende Bedrohung für Mensch und Tier dar. Gerade in Kliniken führt der hohe und vor allem unvermeidbare Bedarf an Antibiotika zu stark belastetem Abwasser. Im Moment fließt Krankenhausabwasser meist durch die Verdünnung mit Niederschlagswasser und häuslichem Abwasser in kommunalen Kläranlagen zusammen. Damit stellen Kläranlagen einen Hotspot für die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen dar. Übliche Verfahren zur Entfernung von Medikamentenrückständen und zur Reduzierung der Belastung mit Antibiotika-resistenten Bakterien umfassen z.B. Filtrationstechniken, Ozon, UV-Behandlung oder Chlorierung. Diese Ansätze erfordern jedoch oft zusätzliche Chemikalien, sind unzureichend oder nur begrenzt anwendbar z.B. aufgrund einer zu geringen Eindringtiefe und damit generell gerade für kleinere dezentrale Anwendungen schlecht realisierbar. Eine alternative Möglichkeit zur Behandlung von Abwasser ist die Anwendung von physikalischem Plasma. Dabei beruht der Erfolg und das Potenzial zur Abwasseraufbereitung auf der vor-Ort-Erzeugung sehr reaktiver, aber kurzlebiger Spezies (hauptsächlich Hydroxylradikale). Plasmaanlagen benötigen dabei nur elektrischen Strom und keine weiteren Betriebsmittel. Zudem ist eine Wirksamkeit auch in trübem Wasser gegeben.

Im Rahmen des Projekts sollte eine flexible vor-Ort einsetzbare Technologie entwickelt werden, die unvermeidbare mikrobiologische und chemische Kontaminationen - wie sie beispielsweise im Krankenhausabwasser anfallen - effizient abbauen kann. Über eine Kooperation mit einem Krankenhaus zur Maximalversorgung, einem Städtischen Wasserversorger und verschiedenen Hochschulen sollte die Effizienz von Plasma mit anderen Wasseraufbereitungsverfahren, die unter gleichen Ausgangsbedingungen von den Kooperationspartnern in eigenen Projekten untersucht wurden, verglichen werden. Auf diese Weise sollten mögliche Vorteile der Plasmabehandlung für den dezentralen Einsatz an sogenannten Hotspots, aber auch für eine 4. Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen, untersucht werden.

Hauptteil - Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Konzeption der Dekontaminationseinheit

Die Dekontaminationseinheit sollte dezentral nutzbar sein, sodass die Planung von einem Standrahmen (19 Zoll Rack) ausging (Abb. 1). Dadurch sollte eine möglichst einfache Aufnahme in den Container am Krankenhaus gewährleistet werden.

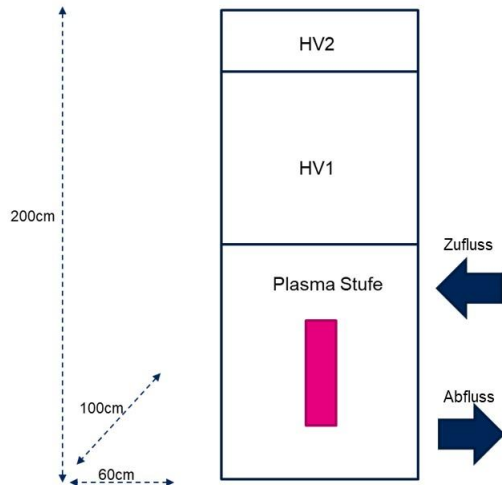


Abb. 1 Konzept der dezentralen Dekontaminationseinheit - Hochformat.

Der Standrahmen sollte zwei Plasmaquellen und die dafür benötigten Hochspannungsversorgungen beinhalten und auch die für das Abwasser erforderlichen Anschlüsse für den Zu- bzw. Abfluss.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde das System im Querformat konzipiert (Abb. 2), um einen unkomplizierten Transport, z.B. in einem VW-Bus, zu realisieren.

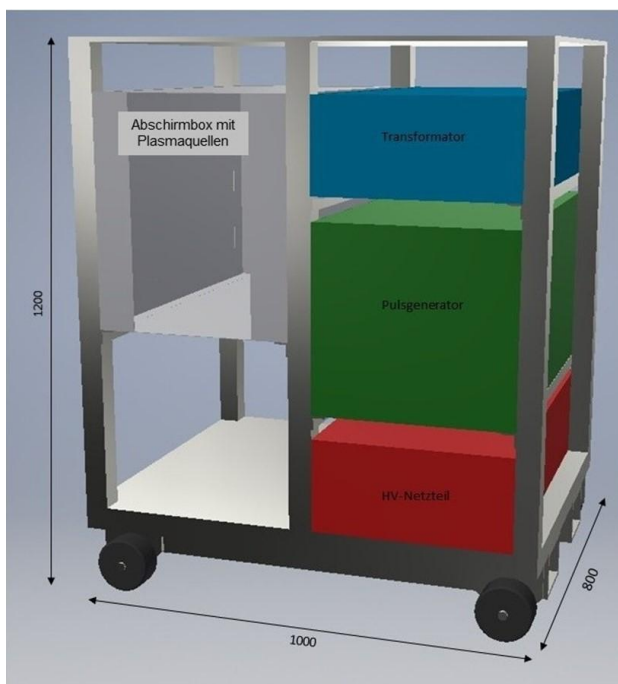


Abb. 2 Konzept der dezentralen Dekontaminationseinheit - Querformat.

Arbeitspaket 2: Bau der Dekontaminationseinheit

Plasmaquellen

Für die Behandlung des Krankenhausabwassers wurden zwei Plasmaquellen ausgewählt, die für die Dekontaminationseinheit gebaut und angepasst wurden.

Bei der ersten Quelle handelte es sich um eine gepulste dielektrische Barriereentladung (DBE-1). In dieser Plasmaquelle wird die zu behandelnde Flüssigkeit durch eine Vollkegeldüse gepumpt und der Sprühnebel auf die Elektroden einer DBE gerichtet (Abb. 3).[1] Die Elektrodengeometrie der DBE-1 besteht aus einer Lage Wolframstäbe, an die eine gepulste Gleichspannung angeschlossen ist und einer Lage keramikummantelter Stahlstäbe, die das Massepotential bilden. Die Spannungspulse erreichen eine Amplitude von ca. 12 kV, haben beispielsweise eine Pulsbreite von 100 ns und werden mit einer Frequenz von 3 kHz wiederholt. Diese Elektroden haben untereinander einen Abstand von 6 mm (Zentrum-zu-Zentrum). Im Betrieb bilden sich zwischen den Elektroden Plasmaentladungen aus, die sich durch den an den Elektroden kondensierenden Sprühnebel auf Wassertropfen zwischen den Elektroden konzentrieren.

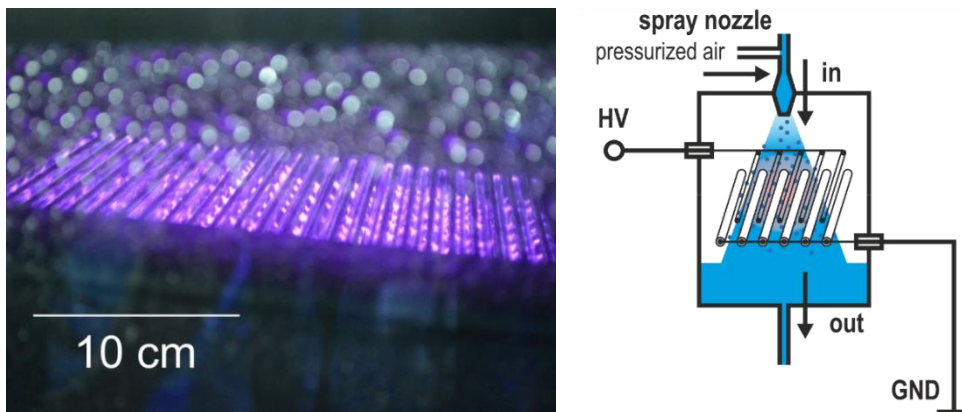


Abb. 3 Foto der dielektrischen Barriereentladung DBE-1 (links); schematische Darstellung der Plasmaerzeugung im Wassersprühnebel (rechts; HV - Hochspannungsversorgung, GND - Erdung).

Die zweite Quelle erzeugt das Plasma am daran vorbeifließenden Wasser ebenfalls durch eine dielektrische Barriereentladung (DBE-2). Dabei wird das Plasma direkt im Wasserstrahl gezündet (Abb. 4).[2]

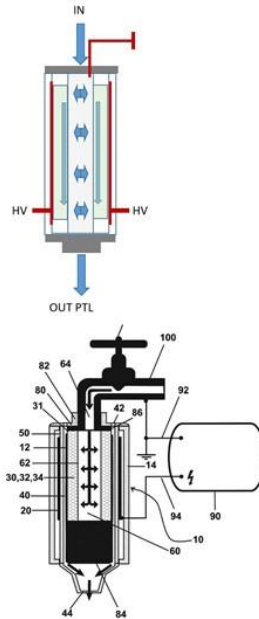


Abb. 4 Foto der dielektrischen Barriereentladung DBE-2 (links); schematische Darstellung der Plasmaerzeugung im Wasser nach Anschluss an einen Wasserhahn.[2]

Dekontaminationseinheit

Die beiden Plasmaquellen wurden in die Dekontaminationseinheit integriert (Abb. 5).

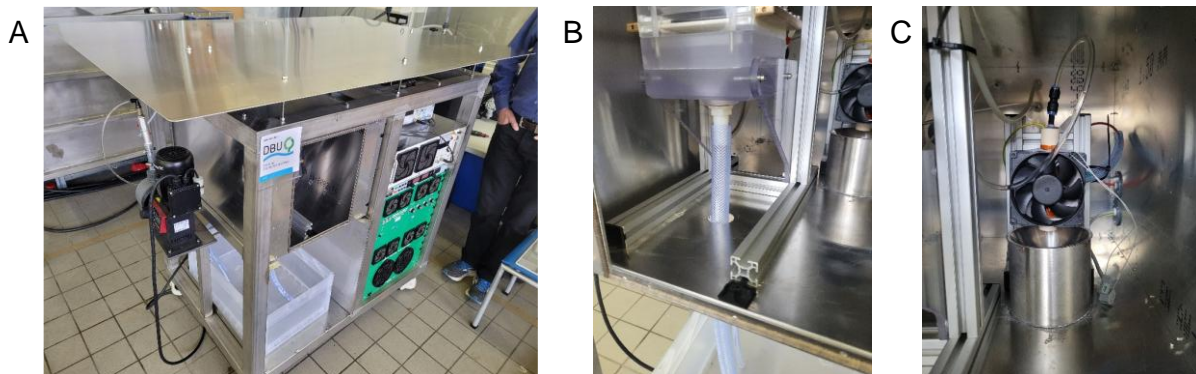


Abb. 5 Fotos der Dekontaminationseinheit (A) mit Plasmaquelle DBE-1 (B) und Plasmaquelle DBE-2 mit Lüfter (C).

Der Gesamtaufbau (Abb. 6) besteht aus der Abschirmbox, in der sich die beiden Plasmaquellen befinden. Je eine Hochspannungsversorgung (Abb. 6 - I, II) gehört zu einer Plasmaquelle (Abb. 6 - A, B).

(Blaue Kennzeichnung: DBE-1 A mit Hochspannungsversorgung I; Rote Kennzeichnung: DBE-2 B mit Hochspannungsversorgung II).



Abb. 6 Versuchsaufbau mit Abschirmbox und Hochspannungsversorgungseinheiten, I = Eagle Harbor Technologies Pulsgenerator/ II= Amp-Line Versorgung mit Transformator und Funktionsgenerator (links); Blick in die Abschirmbox, A = Plasmaquelle DBE-1, B = Plasmaquelle DBE-2 (rechts).

Auf der Rückseite der Dekontaminationseinheit befinden sich die einzelnen Anschlüsse (Abb. 7). Eine Pumpe an der linken Seite der Einheit sorgt für die Zirkulation der Flüssigkeit durch die entsprechende Plasmaquelle.

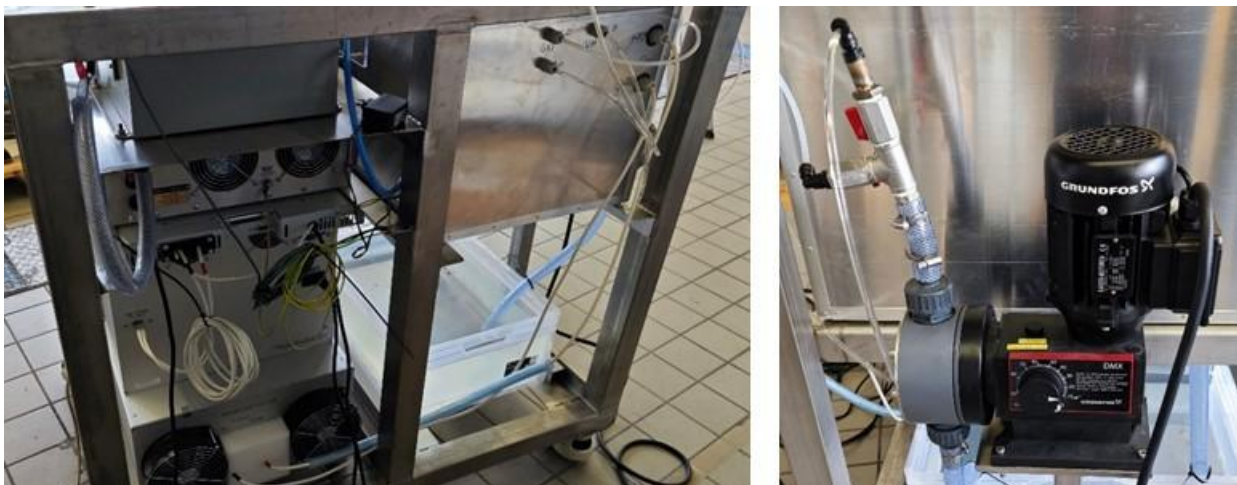


Abb. 7 Rückseite Versuchsanlage (links) sowie Pumpe mit Wasserverteilung (rechts).

Über diese Membranpumpe wird die zu behandelnde Wassermenge aus einem Behälter zur Plasmaquelle gepumpt und fließt dann in diesen wieder zurück.



Arbeitspaket 3: Integration der Dekontaminationseinheit ins System von einem Krankenhaus der Maximalversorgung

Die ursprüngliche Planung umfasste den Einbau der Dekontaminationseinheit in einen Container. Dies war aufgrund von technischen Problemen auf Seiten der Kooperationspartner nicht möglich (siehe Erläuterungen Formular B).

Aus diesem Grund erfolgten, in Absprache mit der DBU, Batch-Versuche.

Arbeitspaket 4: Effizienztestung unter realen Bedingungen (Abwasser von einem Krankenhaus der Maximalversorgung) und Optimierung

Um die grundsätzliche Inaktivierung von Antibiotika-resistenten Mikroorganismen durch die gebauten Plasmaquellen zu bestätigen und optimale Behandlungsparameter festzulegen wurden Laborversuche durchgeführt. Die Parameter wurden danach für die Feldversuche mit realem Abwasser genutzt. Dabei wurde die antimikrobielle Wirksamkeit und der Abbau von Mikroschadstoffen durch den Plasmaprozess untersucht.

Laborversuche mit synthetischem Abwasser

Die beiden Plasmaquellen wurden hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit gegenüber einem multiresistenten *Escherichia coli* Stamms (DSM 22664; Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) getestet. Dazu wurde synthetisches Abwasser hergestellt (160 mg Pepton, 110 mg Fleischextrakt, 30 mg Harnstoff, 28 mg K_2HPO_4 , 7 mg NaCl, 4 mg $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 2 mg $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ad 1 l Reinstwasser) und mit Mikroorganismen in einer Endkonzentration von 10^6 - 10^7 KbE/ml (Kolonie-bildenden Einheiten pro ml) inokuliert. Auf diese Weise konnten konstante und reproduzierbare Versuchsbedingungen geschaffen werden. Nach der jeweiligen Plasmabehandlung erfolgte die Bestimmung der Lebendzellzahl (KbE/ml). Dazu wurden die Proben verdünnt und mittels Spiralplattenmethode[3] (Eddy Jet 2, IUL, Barcelona, Spain) auf Nährmedium-enthaltende Petrischalen ausplattiert. Die Inkubation der Petrischalen erfolgte bei 37°C für 24 h. Die Anzahl der Kolonie-bildenden Einheiten wurde mit einem automatischen Koloniezähler (Flash & Go, IUL, Barcelona, Spain; Nachweisgrenze: 20,3 KbE/ml) bestimmt. Als Kontrolle diente eine unbehandelte Mikroorganismensuspension (t=0 min). Die Reduktion der KbE/ml wurde als $\log_{10}(N_R)$ berechnet ($\log_{10}(N_R) = \log_{10}(N_0) - \log_{10}(N_S)$), der sich aus der Anzahl der Mikroorganismen vor (N_0) und nach (N_S) der Plasmabehandlung ergab.

Zunächst wurden beide Plasmaquellen hinsichtlich der generellen antimikrobiellen Wirksamkeit getestet.

Wie für eine Wasserbehandlung mittels Plasma in der Regel üblich stieg die Leitfähigkeit und die Temperatur während der pH-Wert sank (Tab. 1).



Tab. 1 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 205 bzw. 506 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vor und nach Behandlung mit DBE-1 oder DBE-2 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1; n=3) bzw. bei 10 l/h (DBE-2; n=2); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
vor Plasma (DBE-1)	506,1	7,5	21,9
nach Plasma (DBE-1)	978,6	3,1	37,3
vor Plasma (DBE-2)	205,0	7,4	23,8
nach Plasma (DBE-2)	1336,4	2,4	30,9

Zudem wurden die Mikroorganismen um 5,7 log-Stufen mit der DBE-1 bzw. 5,3 log-Stufen mit der DBE-2 bis zur Nachweisgrenze inaktiviert (Abb. 8).

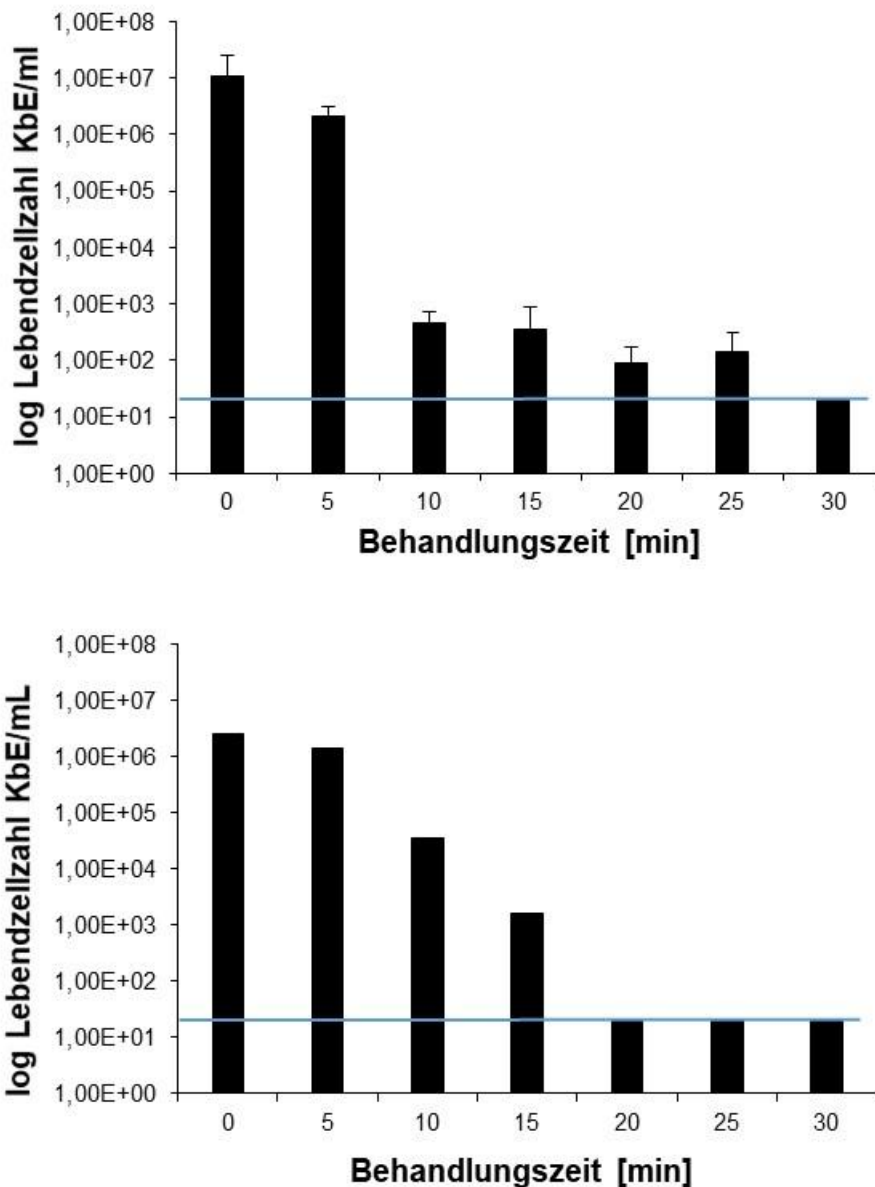


Abb. 8 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 205 bzw. 506 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 (obere Abb.) oder DBE-2 (untere Abb.) für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1; n=3) bzw. bei 10 l/h (DBE-2; n=2); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

Durch die Behandlung mit der DBE-2 wurde die Nachweisgrenze bereits nach 20 min Behandlungszeit erreicht während diese mit der DBE-1 erst nach 30 min erreicht wurde.

Um einen breiten Anwendungsbereich, also Abwasser mit unterschiedlichen Parametern (von Krankenhausabwasser bis Sickerwasser) abzudecken wurde die Leitfähigkeit des zu behandelnden Wassers variiert und der Einfluss auf die Plasma-vermittelte Inaktivierung des *E. coli* Stammes untersucht. Zudem wurde die Mikroorganismen-enthaltende Lösung nach der 30minütigen Plasmabehandlung (“nach Plasmabehandlungszeit-30min“) inkubiert und nach weiteren 60min (“nach Inkubationszeit-90min“) sowie nach 1440min (24h; “nach Inkubationszeit-1440min“) die Lebendzellzahl bestimmt. Diese Inkubationszeit nach Abschluss der eigentlichen Plasmabehandlungszeit ermöglicht die Einwirkung von Plasma-generierten reaktiven Spezies zur Inaktivierung der Mikroorganismen.

Auch bei einer Verdopplung der Leitfähigkeit auf 1075,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurde nach der Plasmabehandlung mit der DBE-1 eine Erhöhung der Leitfähigkeit und der Temperatur sowie eine Senkung des pH-Wertes nachgewiesen (Anhang Tab. 9). Die Werte blieben im Verlauf der Inkubation nach der Behandlung konstant. Die Temperatur sank, da sich die Flüssigkeit ohne weitere Behandlung abkühlte.

Die Behandlung des synthetischen Abwassers mit der DBE-1 führte innerhalb von 30 min zum Erreichen der Nachweisgrenze und damit zur Inaktivierung um 5,5 log-Stufen (Abb. 9).

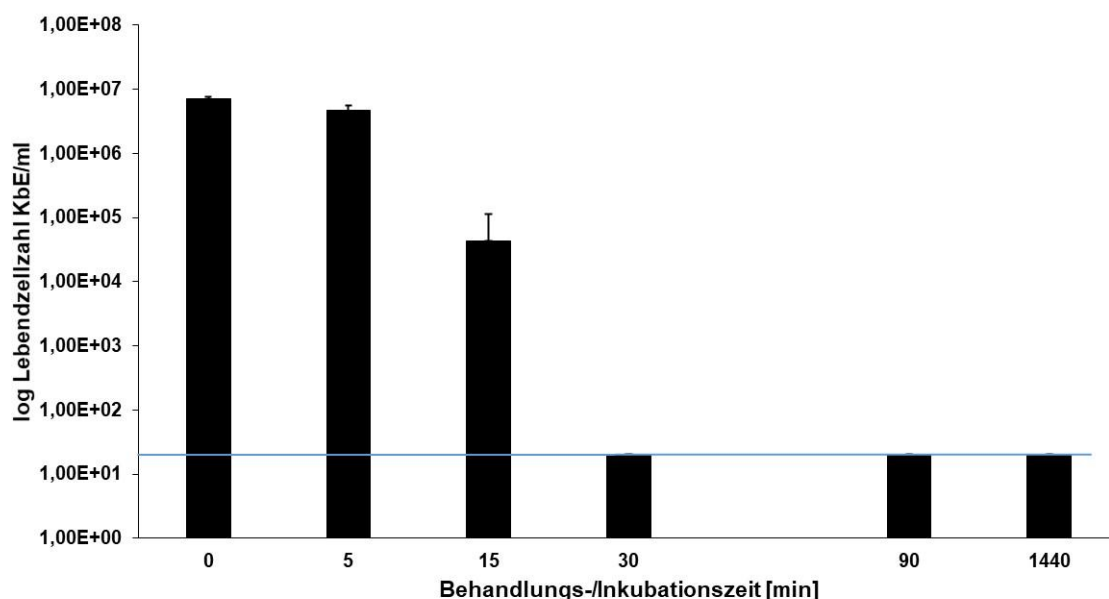


Abb. 9 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **1075,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Diese antimikrobielle Wirkung blieb auch nach der 30minütigen Plasmabehandlung über 1440 min (24 h) erhalten.

Dies stellt eine Besonderheit von Plasma und damit einen Vorteil gegenüber anderen Verfahren dar. Es ermöglicht eine Keimreduktion nachdem die eigentliche Plasmabehandlung bereits abgeschlossen ist.

Eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit der Ausgangslösung bei Variation von Frequenz und Pulsbreite diente der Festlegung optimaler Behandlungsparameter für die später geplante Behandlung des realen Krankenhausabwassers bzw. Sickerwassers.

Durch die Plasmabehandlung erfolgte eine Erhöhung der Leitfähigkeit und der Temperatur sowie eine Senkung des pH-Wertes nachgewiesen (Anhang Tab. 10).

Innerhalb der 30minütigen Behandlung mit der DBE-1 sank die Lebendzellzahl von *E. coli* um 3,3 log-Stufen (Abb. 10).

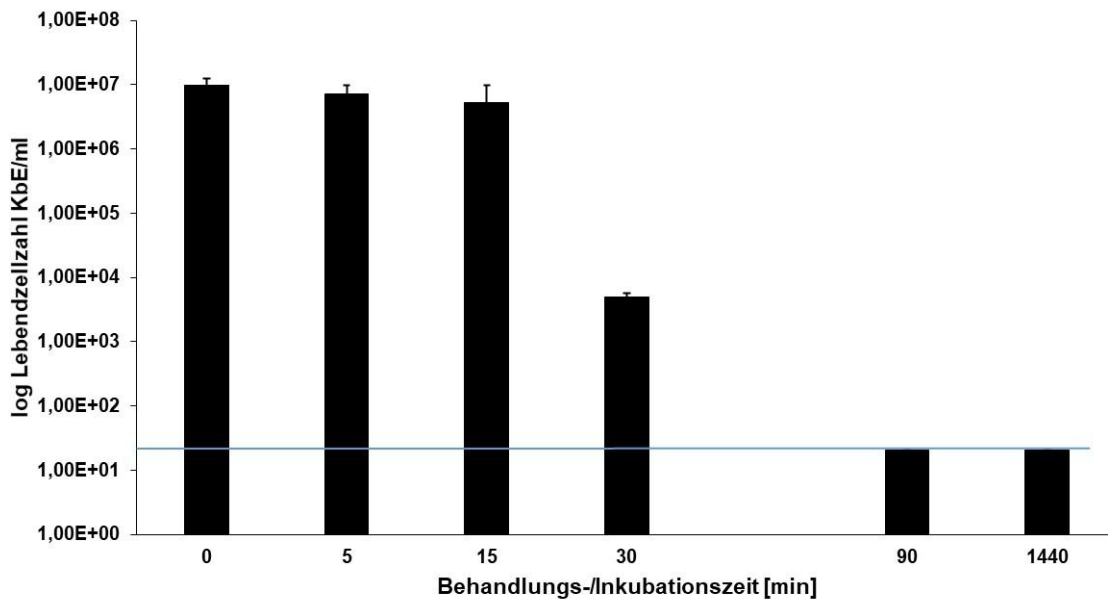


Abb. 10 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2576,3 μ S/cm**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **250 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **1 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Die Probe wurde nach der Plasmabehandlung für 60 min inkubiert wodurch die Nachweisgrenze mit einer Inaktivierung um 5,7 log-Stufen erreicht wurde.

Um eine schnellere Keimabtötung zu erreichen wurde eine Frequenz von 3 kHz und eine Pulsbreite von 100 ns bei einer Wasserleitfähigkeit von 2588,1 μ S/cm getestet.

Die Plasmabehandlung führte zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und der Temperatur sowie einer Senkung des pH-Wertes (Anhang Tab. 11).

Innerhalb der 30minütigen Behandlung mit der DBE-1 sank die Lebendzellzahl von *E. coli* um 5,3 log-Stufen (Abb. 11).

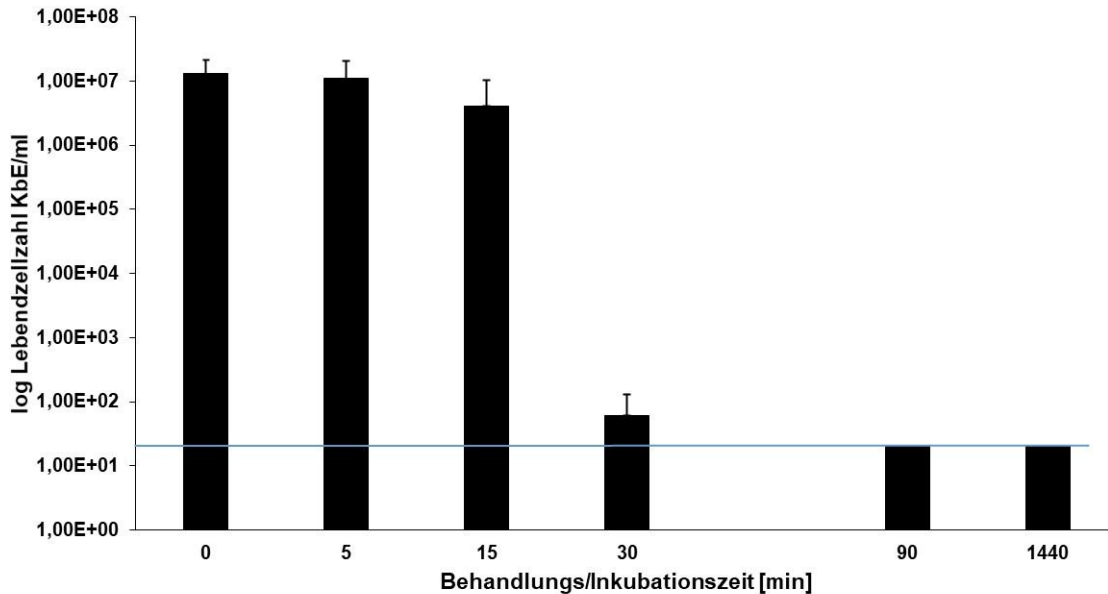


Abb. 11 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2588,1 μ S/cm**) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Nach der Plasmabehandlung wurde die Probe für 60 min inkubiert wodurch die Nachweisgrenze mit einer Inaktivierung um 5,8 log-Stufen erreicht wurde.

In der Regel ist eine pH-Wert-Absenkung mit der antimikrobiellen Wirkung von Plasma-behandelten Flüssigkeiten verbunden. Dies war auch bei allen durchgeführten Versuchen mit synthetischem Abwasser und dem Testorganismus *E. coli* der Fall. Daraus ergab sich die Idee, dass durch die Plasmabehandlung einer Lösung mit einem geringen pH-Wert - 5 anstelle von 7 - der pH-Wert schneller sinkt und damit auch die Inaktivierung schneller erfolgt. Mit synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 2558,7 μ S/cm) und einer Plasmabehandlung mit der DBE-1 (Frequenz: 3 kHz, Pulsbreite: 100 ns, Spannung: 12 kV, Druckluft: 3 bar) wurde bereits nach 15 min eine Inaktivierung um 3,4 log-Stufen erreicht und nach 30 min die Nachweisgrenze. Damit trat die antimikrobielle Wirkung etwas schneller ein aber nur unwesentlich. Zudem muss zur Einstellung des pH-Wertes Säure zugeben werden was im Großmaßstab nicht praktikabel und teuer ist, sodass darauf im Weiteren verzichtet wurde.

Auch für die DBE-2 wurden Versuche zur Inaktivierung mit variierenden Parametern durchgeführt. So ergab die DBE-2-Behandlung von synthetischem Abwasser mit einer Ausgangsleitfähigkeit von 2545,7 μ S/cm (wie auch mit DBE-1) eine Steigerung der Leitfähigkeit und der Temperatur während der pH-Wert sank (Anhang Tab. 12).

Innerhalb von 30 min Behandlung sank die Lebendzellzahl von *E. coli* um 2,8 log-Stufen (Abb. 12). Die Nachweisgrenze wurde nach einem Tag Inkubation erreicht (5,6 log-Stufen).

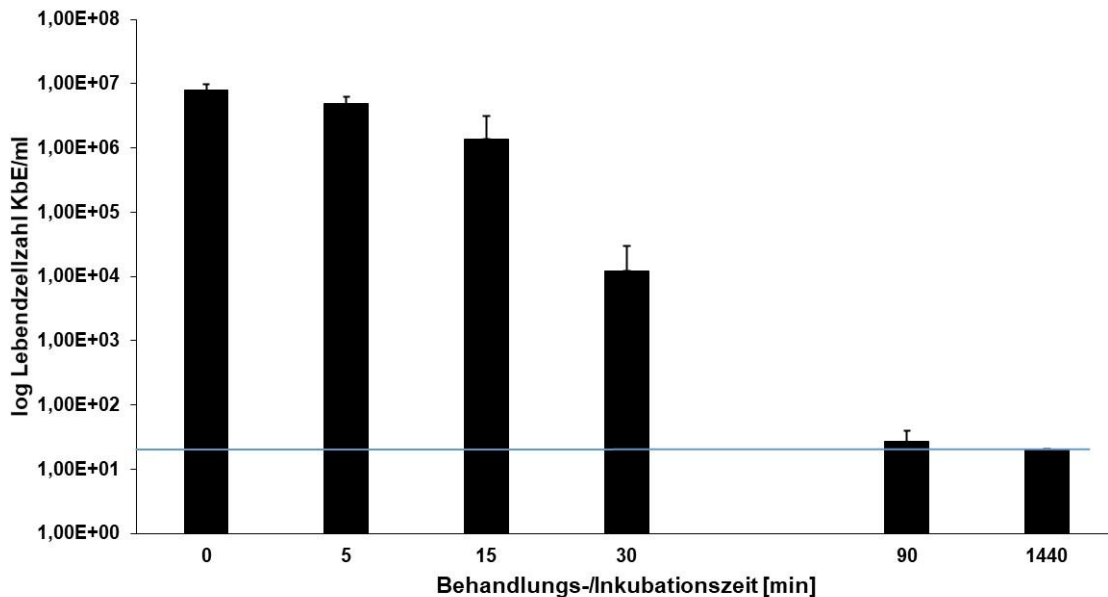


Abb. 12 Lebendzellzahl [KbE/ml] eines multiresistenten *Escherichia coli* Stammes (DSM 22664) in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: 2545,7 μ S/cm) vor (0 min) und nach Behandlung mit DBE-2 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 10 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle (blaue Linie - Nachweisgrenze).

DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft

Flussrate/Pumpgeschwindigkeit: 80 l/h

DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle

Flussrate/Pumpgeschwindigkeit: 10 l/h

Feldversuche mit realem Abwasser

Die in den Laborversuchen definierten Parameter wurden für die Plasmabehandlung des realen Krankenhausabwassers genutzt. (Ausnahme: Die ersten beiden Versuche mit realem Abwasser wurden mit der DBE-1 ohne Druckluft durchgeführt, da diese aus technischen Gründen noch nicht zur Verfügung stand.)

Die Abwasserproben wurden TIA am Kranenhaus übergeben. Die Probenahmestelle befand sich in einem Versuchscontainer ein Kooperationspartner in Zusammenarbeit mit TIA und anderen Akteuren konzipiert hatte.

Die Verfahrenstechnik im Container beinhaltete eine mechanische Vorreinigung und eine biologische Reinigung mit dem Belebtschlammverfahren, wie es auch in zentralen Städtischen Kläranlagen angewandt wird. Sandfilter halten Schwebestoffe zurück, bevor verschiedene Nachreinigungsstufen angefahren werden, die sich gezielt mit Probenehmerschränken beproben lassen, um sie auf die Reinigungsleistung zu untersuchen. Nach dieser Stufe

wurden Wasserproben für die Plasmabehandlung genommen (nachfolgend auch als Rohabwasser bezeichnet).

Zudem prüfte ein Kooperationspartner verschiedene Verfahren. Dabei standen Aktivkohle- und vor allem Membranverfahren, teils in Kombination miteinander, im Mittelpunkt der Untersuchungen (im Container).

Für die Behandlung des realen Abwassers wurde das biologisch vorbehandelte, sedimentierte und sandfiltrierte Abwasser an einem Krankenhaus der Maximalversorgung entnommen (CSB ~ 50-60 mg/l). Um Einflüsse vom Wochenende auszuschließen erfolgte die Probenahme am Dienstag und Mittwoch. Es wurden ca. 50 l/h aus dem Ablauf des Sandfilters entnommen und dann zu TIA gebracht. Dieses Wasser wurde für die Plasmabehandlung genutzt. Danach wurden die Proben gekühlt und im Krankenhaus der Maximalversorgung bzw. Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg sowie INP hinsichtlich der Mikroorganismenanzahl und des Antibiotikaabbaus analysiert.

Für den ersten Versuch November 2023 (22.11.2023) erfolgte die Behandlung mittels DBE-1 von 1,5 l Abwasser für 24 min oder 90 min mit einer Pumpgeschwindigkeit von 80 l/h im Kreislauf. Gerade die Behandlung von 1,5 l/ 90 min sollte die Ergebnisse der Laborversuche mit 0,5 l/ 30 min bestätigen. Mit der Reduktion der Behandlungszeit auf 24 min (bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolumen von 1,5 l) sollte die Effizienz gesteigert werden. Neben den behandelten Proben wurde eine Kontrollprobe ohne Plasmabehandlung (1,5 l für 90 min ohne Plasma durch das System gepumpt) analysiert. Am Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg erfolgte die Bestimmung der Mikroschadstoffe. Am Krankenhaus der Maximalversorgung an dem die Proben entnommen wurden erfolgte die Bestimmung der Anzahl von Kolonie-bildenden Einheiten pro Liter (KbE/l) auf Endoagar vor und nach der Plasmabehandlung (Abb. 13). Dieses Verfahren eignet sich um *Escherichia coli* als Fäkalkeim nachzuweisen, da diese auf Endoagar zu roten Kolonien führen.

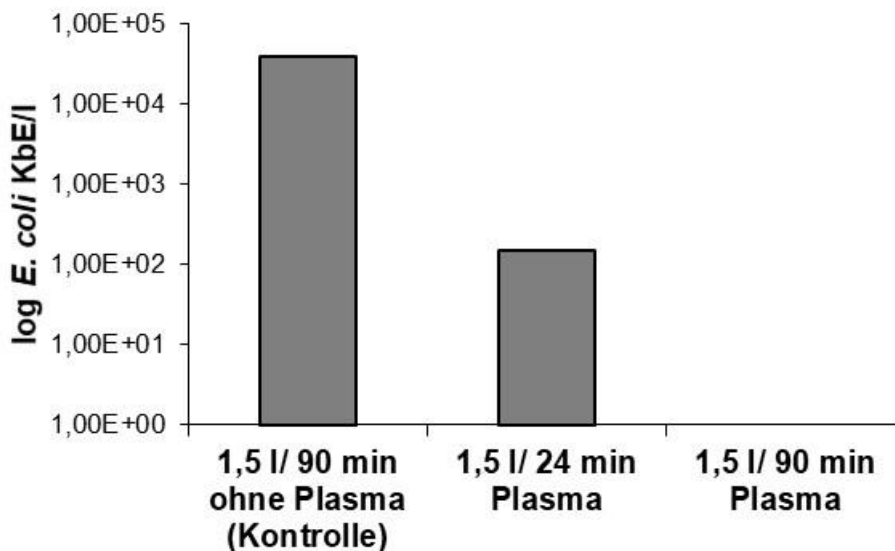


Abb. 13 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 24 min bzw. 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (1. Versuch: November 2023).



Die Inaktivierung der im Abwasser enthaltenen *E. coli* erfolgte durch eine 90minütige Behandlung mit der DBE-1 um 4,6 log-Stufen. Aber auch eine Verkürzung der Behandlungszeit auf 24 min war effektiv und führte zur Reduktion der Lebendzellzahl um 2,4 log-Stufen.

Die Versuche wurden im Februar 2024 (07.02.2024) und März (21.03.2024) wiederholt um auch Tagesschwankungen der Wasserqualität ausschließen zu können. Hierbei wurden zusätzlich zu den 24 min und 90 min auch 2 min und 10 min Plasmabehandlung getestet.

Tab. 2 zeigt die Anzahl von Kolonie-bildenden Einheiten für *E. coli* pro Liter (KbE/l) auf Endoagar vor und nach der Plasmabehandlung in allen drei Versuchsdurchläufen.

Tab. 2 Messwerte der Kolonien-bildenden Einheiten/l in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz DBE-2: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, (3. Versuch: März 2024 zusätzlich 3 bar Druckluft).

	22.11.2023	07.02.2024	21.03.2024
Behandlung		KbE/l	
Rohabwasser	4,34E+04	2,60E+03	5,00E+03
Kontrolle	3,96E+04	7,00E+02	5,50E+03
2 min	-*	1,80E+03	8,05E+03
10 min	-	1,13E+03	2,50E+01
24 min	1,50E+02	0,00E+00	0,00E+00
90 min	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

* bei dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt

Bei den Versuchen im Jahr 2024 wurde eine vollständige Inaktivierung bereits nach 24 min nachgewiesen. Damit wurde je nach Ausgangskeimgehalt eine maximale Inaktivierung zwischen 3,4 und 4,6 log-Stufen durch den Prozess erreicht. (Die Proben wurden zwar gekühlt da aber bis zu Analyse am Krankenhaus bis zu 12 h vergingen hatte die Inkubationszeit höchstwahrscheinlich einen verstärkenden Einfluss auf die Inaktivierung.)

Der Energieverbrauch der DBE-1 und DBE-2 ergibt sich aus den genutzten Einstellungen am Hochspannungsgenerator dem Verstärker und dem Funktionsgenerator. Die Einstellungen wurden in der Konstruktionsphase am INP getestet.

Für die DBE-1 wurde die Energie pro Puls auf 34,9 mJ bestimmt anhand der getroffenen Einstellungen ergibt sich für die von TIA durchgeführten Versuche eine Leistung von 104,7 W (Tab. 3). Die Leistung die in das Plasma der DBE-2 ging betrug 112,5 W.

Tab. 3 Energieeintrag in 1,5 l Abwasser durch Behandlung mit DBE-1 bzw. DBE-2 im Kreislaufbetrieb für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min bei 80 l/h bzw. 10 l/h; DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

Behandlungszeit [min]	Energieaufwand DBE-1 [kWh/m ³]	Energieaufwand DBE-2 [kWh/m ³]
0	0	0
2	2,33	2,50
10	11,63	12,50
24	27,92	30,00
90	104,70	112,50

Die Angaben des Energieeintrags ermöglichen eine Korrelation mit der Inaktivierung von *E. coli* (Abb. 14). (Die Fehlerindikatoren zeigen die maximal und minimal gemessene Elimination. Negative Eliminationen wurden nicht berücksichtigt.)

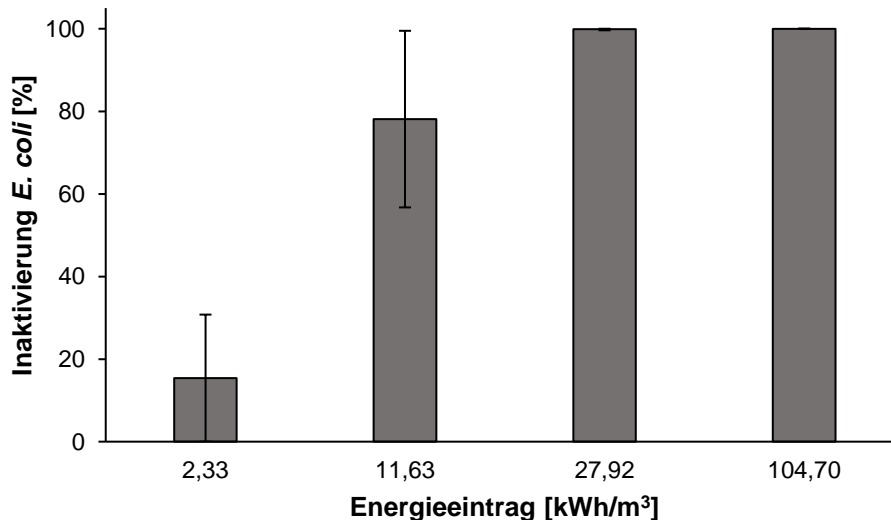


Abb. 14 Korrelation Energieeintrag mit durchschnittlicher Inaktivierung von *E. coli* durch Behandlung mit DBE-1

Neben den Untersuchungen durch das Krankenhaus der Maximalversorgung wurden die behandelten Proben unter Kühlung an das INP geschickt und dort ebenfalls analysiert. Die Proben wurden auch auf Endoagar ausgestrichen zur Bestimmung der Lebendzellzahl von *E. coli*. Zudem erfolgte auch ein Ausstrich auf Caseinpepton-Sojamehlpepton-Agar um die Lebendzellzahl mesophiler Mikroorganismen (Inkubation bei 37°C) zu bestimmen und so auch die Wirkung auf zusätzliche Mikroorganismen zu zeigen.

Im Abwasser (Kontrolle) war die Lebendzellzahl der mesophilen Mikroorganismen war vergleichbar zur Zellzahl von *E. coli* (Abb. 15).

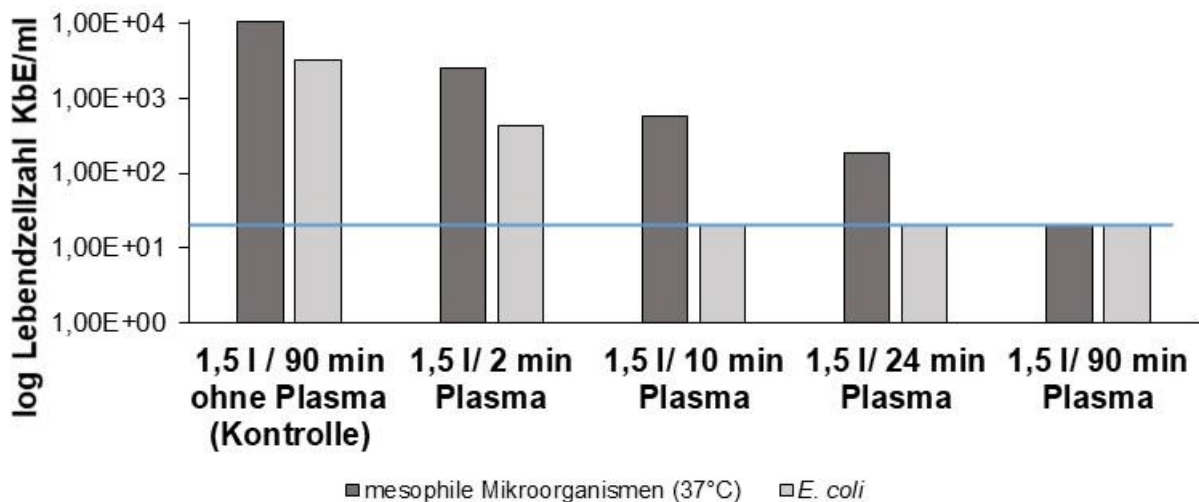


Abb. 15 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen mesophilen Mikroorganismen und *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (2. Versuch: Februar 2024; blaue Linie - Nachweisgrenze).

Nach der DBE-1-Behandlung wurde für *E. coli* innerhalb von 10 min die Nachweisgrenze erreicht und damit eine Inaktivierung um 2,2 log-Stufen. Bei den Untersuchungen durch das Krankenhaus der Maximalversorgung wurde das erst nach 24 min Behandlung erreicht. Es wird vermutet, dass hier ebenfalls wie bei den Versuchen zur Bestimmung der optimalen Behandlungsparameter die Inkubationszeit nach der eigentlichen Plasmabehandlung (in diesem Fall also die Transportzeit der Proben TIA-INP) zu einem verstärkten antimikrobiellen Effekt führte im Vergleich zu den zeitnah analysierten Proben am Krankenhaus der Maximalversorgung.

Für die mesophilen Mikroorganismen war die Nachweisgrenze (2,7 log-Stufen Reduktion) erst nach 90 min erreicht was zeigt, dass neben *E. coli* noch andere Mikroorganismen im Abwasser enthalten sind, die weniger sensitiv gegenüber Plasma sind als *E. coli*.

Die Leitfähigkeit und Temperatur stieg mit der Behandlungszeit während der pH-Wert sank (Tab. 4).

Tab. 4 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (2. Versuch: Februar 2024).

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
1,5 l / 90 min ohne Plasma (Kontrolle)	690,1	8,0	17,9
1,5 l / 2 min Plasma	736,3	7,3	18,6
1,5 l / 10 min Plasma	723,7	6,9	23,5
1,5 l / 24 min Plasma	766,3	5,8	40,5
1,5 l / 90 min Plasma	2433,0	2,3	57,2

Auch bei diesem Versuch war die Lebendzellzahl von *E. coli* ähnlich der mesophilen Mikroorganismen (Abb. 16).

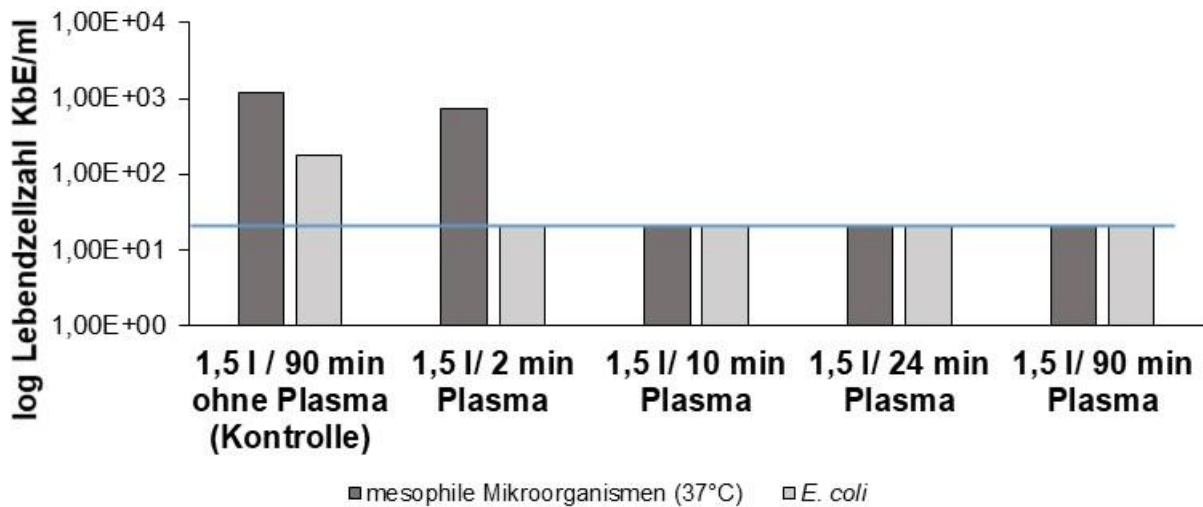


Abb. 16 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen mesophilen Mikroorganismen und *Escherichia coli* in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft (3. Versuch: März 2024; blaue Linie - Nachweisgrenze).

Die komplette Inaktivierung von *E. coli* wurde bereits nach 2 min Plasma erreicht während dies bei den Analysen am Krankenhaus der Maximalversorgung erst nach 24 min nachgewiesen wurde. Auch in diesem Fall ist von einer antimikrobiellen Wirksamkeit nach der Plasmabehandlung in der Zeit des Probenverkehrs auszugehen.

Auch hier sank die Zahl der mesophilen Mikroorganismen langsamer als die von *E. coli*.



Bei zukünftigen Versuchen sollte die Lebendzellzahl der mesophilen Mikroorganismen zusätzlich untersucht werden um die Wirksamkeit der Plasmabehandlung besser einschätzen zu können.

Die Leitfähigkeit und Temperatur stieg mit der Behandlungszeit während der pH-Wert sank (Tab. 5). Zudem entsprachen die einzelnen Werte denen vom 2. Versuch.

Tab. 5 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft (3. Versuch: März 2024).

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
1,5 l / 90 min ohne Plasma (Kontrolle)	724,4	7,9	21,6
1,5 l / 2 min Plasma	741,5	7,6	23,2
1,5 l / 10 min Plasma	766,6	7,6	36,2
1,5 l / 24 min Plasma	802,6	4,5	47,5
1,5 l / 90 min Plasma	2363,7	2,7	57,5

Das Leistungsspektrum eines Krankenhauses der Maximalversorgung umfasst verschiedene spezialisierte Fachbereiche der Medizin, wie Herzchirurgie, Neurochirurgie, Onkologie, Transplantationsmedizin, Intensivmedizin, Orthopädie und Unfallchirurgie, Gastroenterologie, Pneumologie, Hämatologie und Endokrinologie. Dementsprechend breit ist die Vielfalt der verabreichten Medikamente und der ausgeschiedenen Medikamentenrückstände im Abwasser. Darüber hinaus sind die Konzentrationen vieler Arzneimittelwirkstoffe im Klinikabwasser um ein Vielfaches höher als im Zulauf kommunaler Kläranlagen, wodurch die Mikroschadstoffentfernung nicht (oder nur in geringem Maße) durch analytische Grenzen limitiert ist.

Aus diesem Grund wurde auch der Abbau von Mikroschadstoffen durch die Plasmabehandlung untersucht (Tab. 6).

Tab. 6 Messwerte der Konzentration von Mikroschadstoffen in 1,5 l realem Krankenhausabwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 2 min, 10 min, 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h einschließlich Kontrolle (90 min pumpen ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, (1.-3. Versuch; 3. Versuch: März 2024 zusätzlich 3 bar Druckluft).

Parameterbezeichnung	Einheit	Rohabwasser	Kontrolle (ohne Plasma)	2 min Plasmabehandlung	10 min Plasmabehandlung	24 min Plasmabehandlung	90 min Plasmabehandlung
1. Versuch 22.11.2023							
Sulfamethoxazol	µg/l	1,600	1,520	-*	-	1,340	<0,010
Clarithromycin	µg/l	1,130	0,870	-	-	0,117	<0,010
Ciprofloxacin	µg/l	8,940	7,270	-	-	4,170	0,686
Tramadol	µg/l	0,824	0,698	-	-	0,576	0,058
Iomeprol	µg/l	643,000	586,000	-	-	552,000	161,000
2. Versuch 07.02.2024							
Sulfamethoxazol	µg/l	1,030	3,280	1,070	4,090	4,090	3,090
Clarithromycin	µg/l	0,433	0,397	0,342	0,186	0,186	0,052
Ciprofloxacin	µg/l	0,693	0,509	0,619	0,504	0,504	0,391
Tramadol	µg/l	0,415	0,348	0,386	0,324	0,324	0,286
Iomeprol	µg/l	661,000	811,000	667,000	656,000	656,000	574,000
3. Versuch 21.03.2024							
Sulfamethoxazol	µg/l	3,510	4,030	2,230	3,470	0,143	<0,010
Clarithromycin	µg/l	0,811	0,748	0,357	0,061	0,016	<0,010
Ciprofloxacin	µg/l	10,400	4,730	2,920	8,170	0,810	0,102
Tramadol	µg/l	0,466	0,391	0,431	0,342	0,260	<0,010
Iomeprol	µg/l	1230,000	1680,000	1190,000	1250,000	1130,000	58,000

* bei dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt

Anmerkung: Beim zweiten Durchlauf wurde ein Anstieg der Konzentration von Sulfamethoxazol im Verlauf der Plasmabehandlung nachgewiesen was eventuell auf Messfehler zurückgeführt werden könnte. Zudem wurde beim 2. und 3. Durchlauf für Sulfamethoxazol und Iomeprol eine höhere Konzentration nach dem Pumpen im System für 90 min im Vergleich zum Rohabwasser nachgewiesen was auf eine Rücklösung von Molekülen aus dem System, z.B. aus Schläuchen, schließen lässt. Wobei auch hier Messfehler nicht ausgeschlossen werden können.

Die Substanzen beim ersten Versuchsdurchgang am 22.11.2023 wurden zu 14,2% bis über 99% abgebaut (Abb. 17).

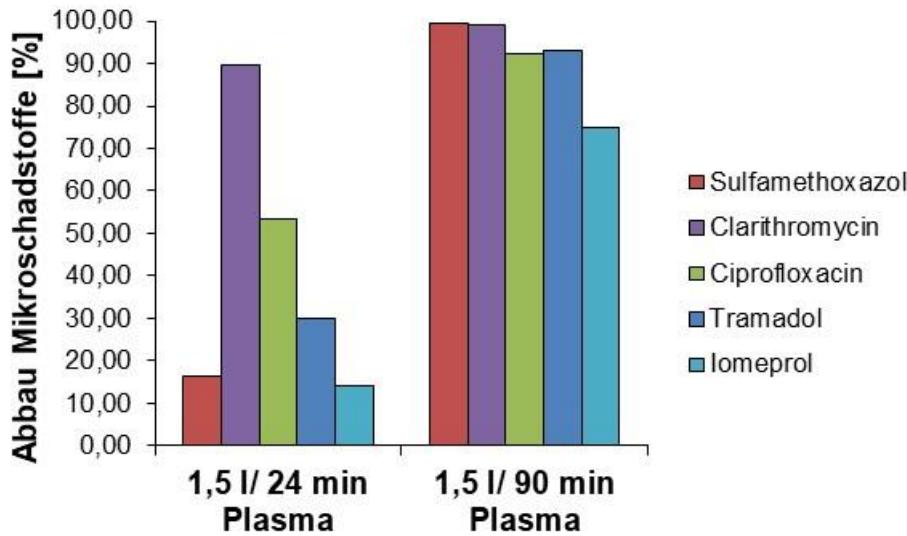


Abb. 17 Abbauprozentsatz von Mikroschadstoffen einschließlich Antibiotika in 1,5 l Abwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 24 min bzw. 90 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h im Vergleich zur Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz (1. Versuch: November 2023).

Mit steigender Behandlungszeit stieg auch der Abbau. So verringerte sich die Konzentration beispielsweise des Antibiotikums Sulfamethoxazol innerhalb von 24 min um 16,3% während nach 90 min über 99,4% abgebaut wurden.

Insgesamt lag bei allen Mikroschadstoffen die durch den Prozess maximal erzielte Elimination bei über 95% (Tab. 7). Für die drei nachgewiesenen Antibiotika Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Ciprofloxacin betrug der maximale Abbau sogar über 99%.

Tab. 7 Minimale und maximale Transformation der analysierten Mikroschadstoffe über die drei Versuchsreihen mittels DBE-1-basiertem Prozess.

	minimaler Abbau [%]	maximaler Abbau [%]
Sulfamethoxazol	>99,375*	>99,715
Clarithromycin	>87,991	>99,115
Ciprofloxacin	43,579	99,019
Tramadol	>31,084	>97,854
Iomeprol	13,162	95,285

* 2. Versuch wurde nicht einbezogen, da hierbei Messfehler vermutet wurden

Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Tramadol konnten bis zur Nachweisgrenze von 0,01 µg/l abgebaut werden. Tramadol war unter den fünf Mikroschadstoffen, der Schadstoff mit der geringsten Konzentration im Krankenhausabwasser (unter 1 µg/l) und wurde bis zu 97,8% transformiert. Im Vergleich dazu hatte Iomeprol die höchste Konzentration der Schadstoffe. Trotzdem erfolgte ein Abbau um bis zu 95,3%.

Auch der Abbau der Mikroschadstoffe wurde mit dem Energieaufwand korreliert (Abb. 18). (Die Fehlerindikatoren zeigen die maximal und minimal gemessene Elimination. Negative Eliminationen wurden gemäß der Handlungsempfehlung des KomS (Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW) nicht berücksichtigt.)

Eine Behandlung von 2 Minuten entspricht in diesem Fall einem Energieaufwand von 2,3 kWh/m³ und die maximale Behandlungszeit von 90 Minuten einem Energieaufwand von 104,7 kWh/m³.

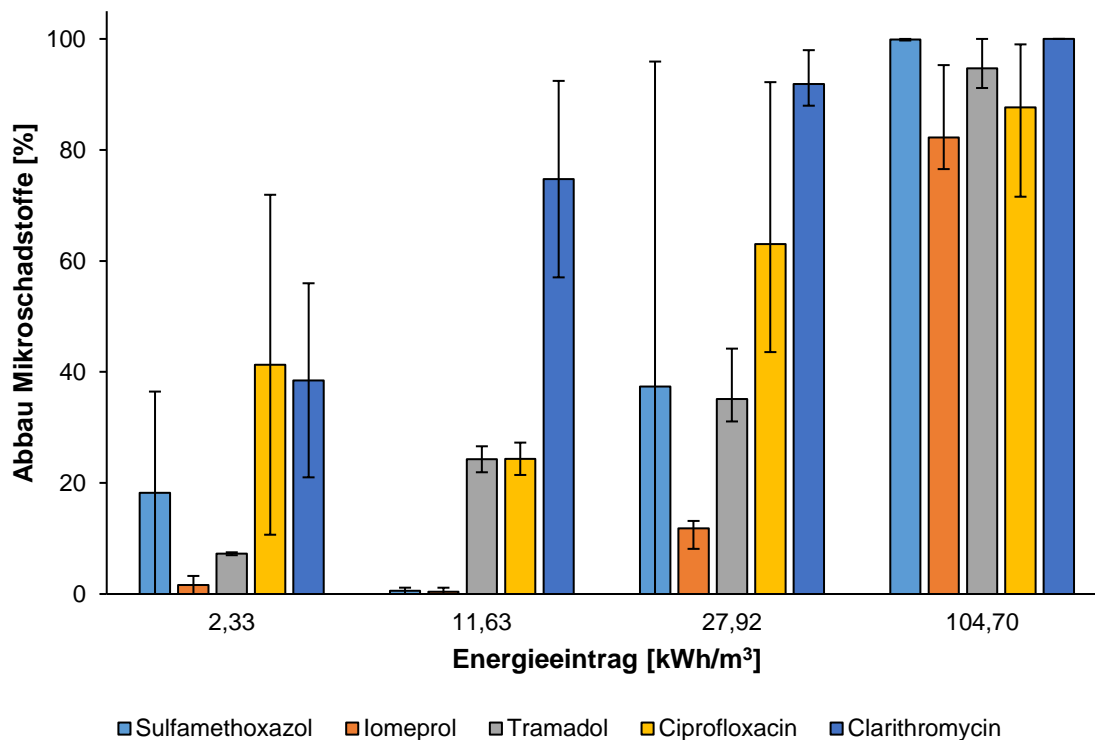


Abb. 18 Korrelation Energieeintrag mit durchschnittlichem Abbau von Mikroschadstoffen durch Behandlung mit DBE-1 im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1: 100 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz).

Entsprechend der Erwartung wurde die höchste Transformation der Mikroschadstoffe mit dem höchsten getesteten Energieaufwand (104,7 kWh/m³) nachgewiesen. Allerdings wurden die meisten Substanzen, darunter vor allem die Antibiotika bereits bei 2,3 kWh/m³ teilweise abgebaut. Wie auch bei der Inaktivierung der Mikroorganismen wird davon ausgegangen, dass eine Inkubationszeit (nach Abschluss der Plasmabehandlung) den Abbau verstärken kann.



Arbeitspaket 5: Auswertung des Feldversuchs (einschließlich Kosten-Nutzen-Analyse)

Ziel der Experimente war die Inaktivierung Antibiotika-resistenter Mikroorganismen sowie die Reduktion von Mikroschadstoffen.

In den Vorversuchen mit synthetischem Abwasser konnte bereits eine vollständige Inaktivierung von *E. coli* bis zur Nachweisgrenze erreicht werden. Die hierfür eingesetzte Energie lag bei 104,7 kWh/m³ für die DBE-1 bzw. bei 75,0 kWh/m³ für die DBE-2. Die höchste erreichte Reduktion der Lebendzellzahl lag dabei bei 5,7 log-Stufen.

Die Vorversuche am INP zeigten, dass beide Plasmaquellen eine signifikante Inaktivierung des getesteten multiresistenten *E. coli* Stammes erzielten. Besonders hervorzuheben ist die fortschreitende antimikrobielle Wirkung auch nach Beendigung der Plasmabehandlung. Die Untersuchung unterschiedlicher Betriebsparameter, wie Leitfähigkeit, Frequenz und pH-Wert, ermöglichte eine gezielte Optimierung der Plasmaanwendung.

Die Experimente zur Behandlung von realem Krankenhausabwasser bei TIA zeigten, dass mit der DBE-1 bereits nach 24 min durch einen Energieeinsatz von 27,9 kWh/m³ eine vollständige Elimination von *E. coli* erreicht wurde, was eine verbesserte Effizienz im Vergleich zu den Vorversuchen darstellt. Durch lange Inkubationszeiten des Abwassers nach der Plasmabehandlung kann der Energieaufwand, der zur vollständigen Inaktivierung von *E. coli* benötigt wird, drastisch gesenkt werden. Die Inaktivierung von *E. coli* bis zur Nachweisgrenze wurde hier schon nach zwei Minuten erreicht, was einem Energieaufwand von 2,3 kWh/m³ entspricht. Die Inaktivierung anderer mesophiler Mikroorganismen verlief hingegen trotz langer Inkubationszeiten langsamer, sodass deren vollständige Eliminierung erst nach mindestens 10 min erzielt wurde.

Auch der Abbau von Mikroschadstoffen im realen Abwasser durch Behandlung mit der DBE-1 wurde untersucht. Die Substanzen Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Tramadol konnten bis zur Nachweisgrenze eliminiert werden. Der Abbau erforderte eine 90minütige Behandlungszeit und einen Energieeinsatz von 104,7 kWh/m³. Für Iomeprol und Ciprofloxacin wurde jeweils lediglich noch eine Restkonzentration von 4,7% und 0,9% nachgewiesen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Plasmabehandlung ein vielversprechendes Verfahren zur Inaktivierung antibiotikaresistenter Mikroorganismen und zur Reduktion von Mikroschadstoffen in Krankenhausabwasser ist. Es wird erwartet, dass durch Optimierung und effektive Skalierung des Verfahrens die benötigte Energie deutlich reduziert werden kann. Zukünftige Studien sollten darauf abzielen, die Effizienz durch Optimierung der Plasmaquellen oder durch eine Kombination mit anderen Verfahren weiter zu steigern.

Unser Kooperationspartner testete am gleichen Abwasser drei weitere Nachklärungsverfahren: ein Pulveraktivkohle-Kontaktbecken mit getauchter Ultrafiltrationsmembran (PAK/UF-Verfahren), einen Adsorber mit granulierte Aktivkohle (GAK-Verfahren) und Nanofiltration (UF/NF-Verfahren). Diese Untersuchungen zielten nur darauf ab festzustellen, ob eine Elimination der Mikroschadstoffe möglich ist. Es fehlen aufgrund dessen Parameter, um den Aufwand zu quantifizieren. In keinem Verfahren konnten alle untersuchten Stoffe bis zur Nachweisgrenze eliminiert werden. Interessant ist, dass diese Stoffe zwischen den Verfahren variierten.

UF/NF-Verfahren erwiesen sich als effektiv zur Elimination. Es wurden drei verschiedene Membranen mit unterschiedlicher Permeabilität getestet. Wie zu erwarten, stieg mit sinkender Permeabilität die Elimination. Nachteil ist hierbei, dass auch Salze zurückgehalten werden, die



sich im Retentat aufkonzentrieren. Des Weiteren ist die Nanofiltration ein sehr kostenaufwendiges Verfahren.

In den anderen beiden Verfahren wurde vollständig unbeladene Aktivkohle eingesetzt, dementsprechend war eine hohe Elimination zu erwarten. Durchbruchkurven wurden nicht erstellt. Die Effektivität des PAK/UF-Verfahrens kann eventuell evaluiert werden. Es wurden 0,03 g Aktivkohle pro Liter Abwasser dosiert. Anschließend wurde das Wasser in einer UF gefiltert.

In allen Verfahren wurde eine erhebliche Elimination der Mikroschadstoffe erreicht. Der Vorteil der Plasmabehandlung gegenüber den drei weiteren getesteten Verfahren ist, dass für die Elimination ausschließlich Energie benötigt wird. Wenn der Energiebedarf der DBE-1 gesenkt werden kann, ist das Plasmaverfahren nicht nur eine umweltfreundliche, sondern auch eine kostengünstige Alternative zu anderen Nachklärungsverfahren.

Außerhalb des beantragten Arbeitsprogramms bearbeitetes Arbeitspaket: Integration der Dekontaminationseinheit ins System des Zweckverbands Abfallwirtschaft Region Trier zur Plasmabehandlung von Sickerwasser

Aufgrund der Verzögerungen bei der Testung der Dekontaminationseinheit wurde in Absprache mit der DBU die Plasmatechnologie zur Behandlung von Sickerwasser eingesetzt. Hierbei bestand das Ziel im Aufschluss von Sickerwasserkomponenten, also schwer abbaubarer Kohlenstoffverbindungen, die dann (biologisch verfügbar werden und) in einem zweiten Schritt durch eine biologische Stufe verwertet werden können und so zu einer Verringerung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) führen. Im Moment werden dafür kostenintensive Aktivkohlefilter genutzt.

Für die Versuche wurde Sickerwasser von einer Deponie in Trier (Zweckverband Abfallwirtschaft Region Trier - A.R.T.) zum INP geschickt. Jeweils 3 l dieses Wassers wurde mit den zwei Plasmaquellen DBE-1 und DBE-2 im Kreislauf behandelt. Die Einstellungen entsprachen denen für die Behandlung von realem Abwasser (siehe Arbeitspaket 4). Bei der DBE-1 wurde eine Flussrate von 80 l/h für 60 min genutzt. Für die DBE-2 wurde mit einer Flussrate von 10 l/h für insgesamt 180 min behandelt.

Nach den Behandlungen mit der jeweiligen Plasmaquelle wurde ein Anstieg der Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Temperatur nachgewiesen (Tab. 8).

Tab. 8 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert	Temperatur
Kontrolle	7655,8	8,4	17,8
nach DBE-1	9060,0	9,4	43,2
nach DBE-2	8323,0	8,6	26,9

Zudem wurde für die DBE-1 eine Reduktion der Lebendzellzahl bis zur Nachweisgrenze um 4,7 log-Stufen und für die DBE-2 um 3,8 log-Stufen erreicht (Abb. 19).

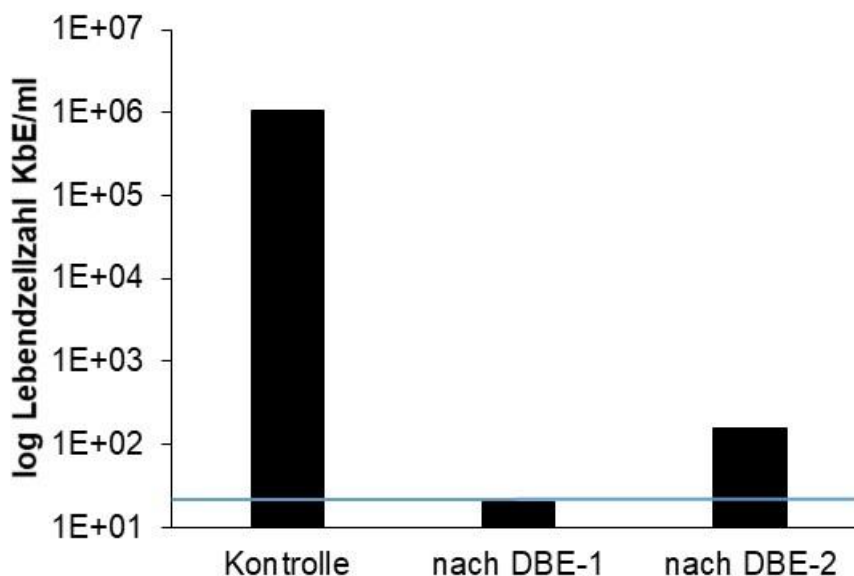


Abb. 19 Lebendzellzahl [KbE/ml] von nativen Mikroorganismen in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle (blaue Linie - Nachweisgrenze).

Der biologische Sauerstoffbedarf (bestimmt über fünf Tage; BSB₅) und der CSB waren direkt nach vergleichbar zur unbehandelten Kontrolle (Abb. 20).

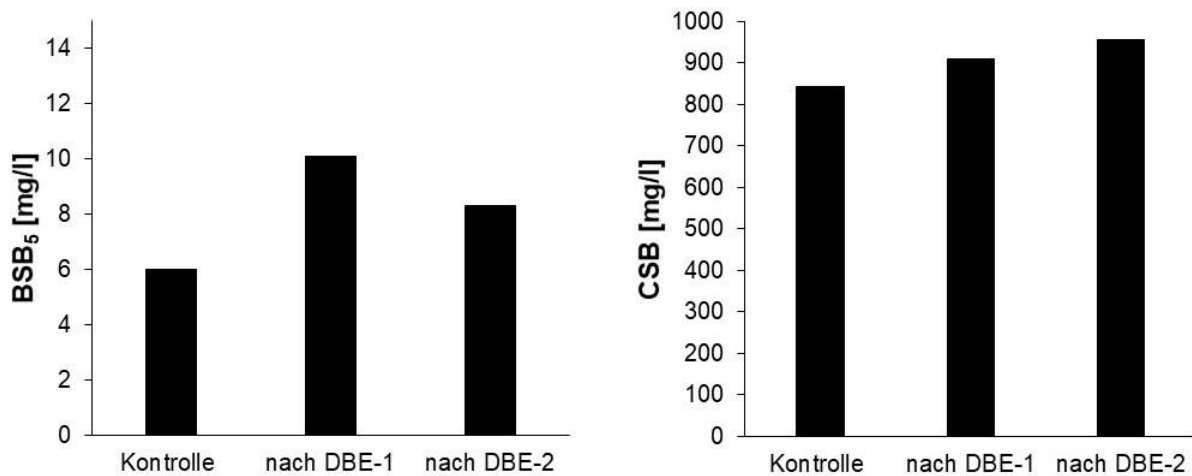


Abb. 20 Biologischer (links) und chemischer (rechts) Sauerstoffbedarf in 3 l Sickerwasser nach Behandlung mit DBE-1 für 60 min oder mit DBE-2 für 180 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h (DBE-1) bzw. bei 10 l/h (DBE-2) einschließlich Kontrolle (ohne Plasma); DBE-1: 550 ns-gepulste DC-Spannung von 12 kV, 3 kHz, 3 bar Druckluft; DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 3 kHz, 50% duty cycle.

Das Plasma-behandelte Sickerwasser wurde an TIA geschickt. Dort erfolgte dann eine Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit.

Die Abbaukurven zeigten keine deutliche Erhöhung der CSB-Elimination in behandeltem Sickerwasser im Vergleich zum unbehandelten Sickerwasser.

Alle Versuche resultierten zunächst in einem stärkeren Rückgang des CSB, dann nach 3 h-7 h in einem langsamen Rückgang oder sogar Anstieg. Die Versuche waren als 24 h Batch-Versuche nur bedingt aussagekräftig. Das Ansteigen des CSB konnte auch durch Desorption, Autolyse o.ä. Prozesse interpretiert, aber nicht sicher belegt werden.

Bei den Versuchen mit der vorbehandelten Probe aus DBE-1 erfolgte ein stärkerer Abbau in den ersten Stunden als bei der DBE-2. Ein Abbau oder eine Belastung von 9,85 mg_{CSB}/gTSh entspricht einer mittleren Schlammbelastung von 0,236 kg_{CSB}/kgTSD was in der Größenordnung von Kläranlagen mit „einfachem“ kommunalem Abwasser liegt. Dies ist für bereits über Tage biologisch vorbehandeltes Deponieabwasser mit refraktärem CSB beachtlich. Es wurde erwartet, dass im kontinuierlichen Versuch eine höhere CSB-Elimination erreichen wird, nachdem sich die Mikroorganismen an das Abwasser adaptiert haben.

Die eingesetzte Energie war für technische Lösungen noch zu hoch, was jedoch bei Batch-Versuchen im Labormaßstab nicht verwunderlich ist. Im Durchlaufbetrieb und nach Skalierung des Verfahrens werden hier akzeptable Werte erwartet. Repräsentative Ergebnisse sollten deshalb im kontinuierlichen Betrieb über längere Zeit erzielt werden.

Dazu wurde ein kontinuierlicher aerober biologischer Abbauversuch konzipiert mit Integration und Testung der Dekontaminationseinheit (DBE-1) beim Zweckverband Abfalltechnik Region Trier (A.R.T.; Abb. 21).

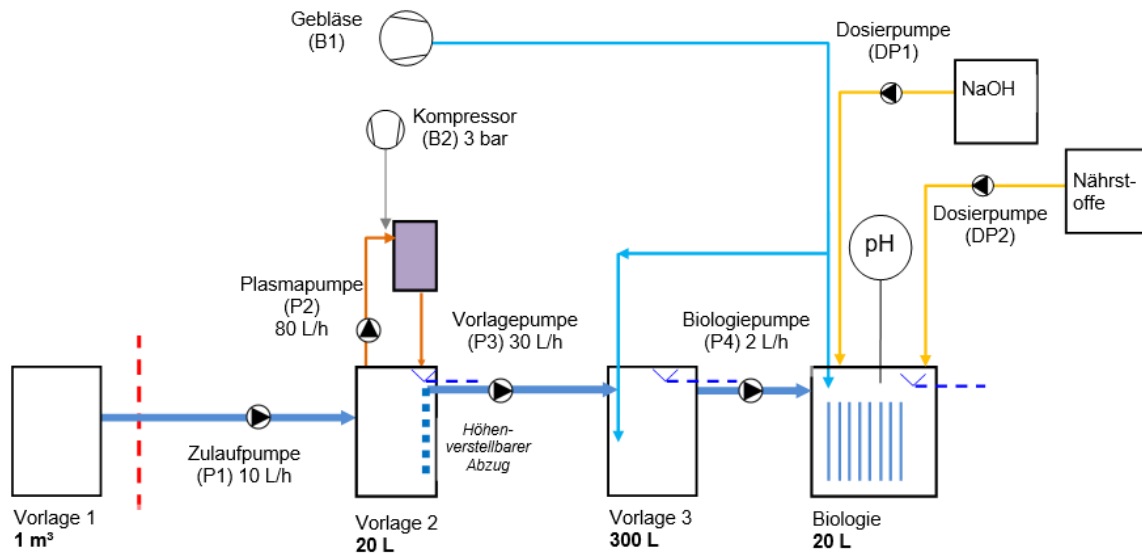


Abb. 21 Verfahrensschema Abwasserbehandlung A.R.T. Trier.

Dabei wurde auch die Tauglichkeit des Plasmaverfahrens im kontinuierlichen Durchlauf unter Realbedingungen analysiert (Abb. 22). Zudem erfolgte so eine Ausweitung des Anwendungsgebiets auf die Behandlung von Sickerwasser.



Abb. 22 Fotos der Dekontaminationseinheit beim Zweckverband Abfalltechnik Region Trier (A.R.T.; links) einschließlich Auffangbehälter (rechts).

Die Anlage wurde am A.R.T. für insgesamt 100 Tage betrieben. Temperatur, pH-Wert und die Füllstände in V1 und V3 sowie auch der Nährstoffverbrauch wurden täglich bestimmt

(exemplarisch: pH-Werte Abb. 23). Der CSB in V1 wurde nach jedem auffüllen gemessen. Des Weiteren wurden Ammonium, Nitrat, Nitrit und der CSB nach dem Zeitplan bestimmt.

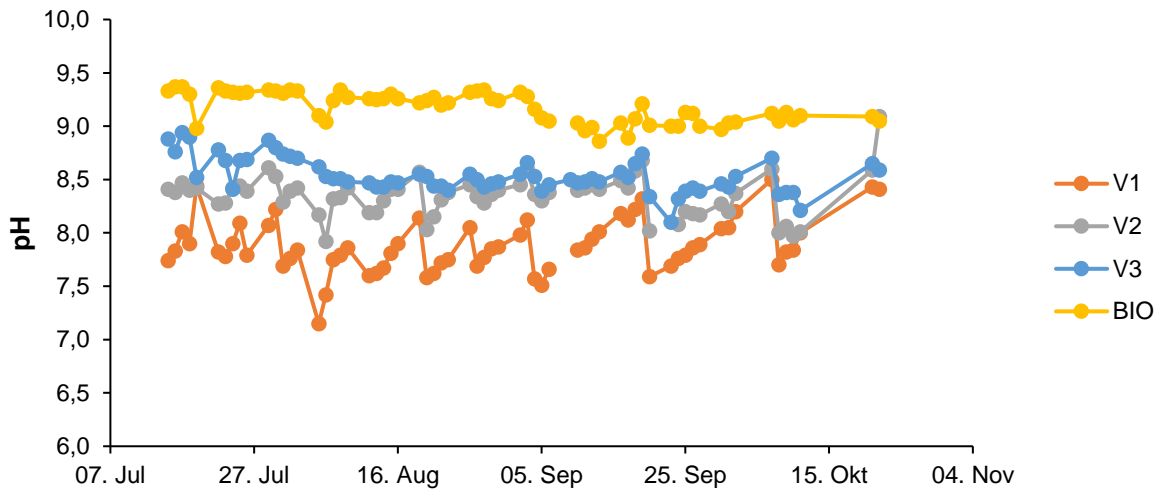


Abb. 23 pH-Werte für den kontinuierlichen Versuch

Es ist deutlich zu erkennen, dass der pH über den gesamten Prozessverlauf ansteigt, innerhalb der Prozessschritte bleibt der pH stabil. Ein Anstieg des pH-Wertes wurde bereits bei den Vorversuchen nachgewiesen (Tab. 8). Es wird davon ausgegangen, dass die Pufferwirkung der Lösung den pH-Wert stabil hält und eventuell durch den Aufschluss von organischen Substanzen der pH-Wert noch erhöht wird.

Die Plasmabehandlung führte zu einer sehr geringen Erhöhung des CSB (Abb. 24), wie bereits in Vorversuchen am INP gezeigt wurde (Abb. 20).

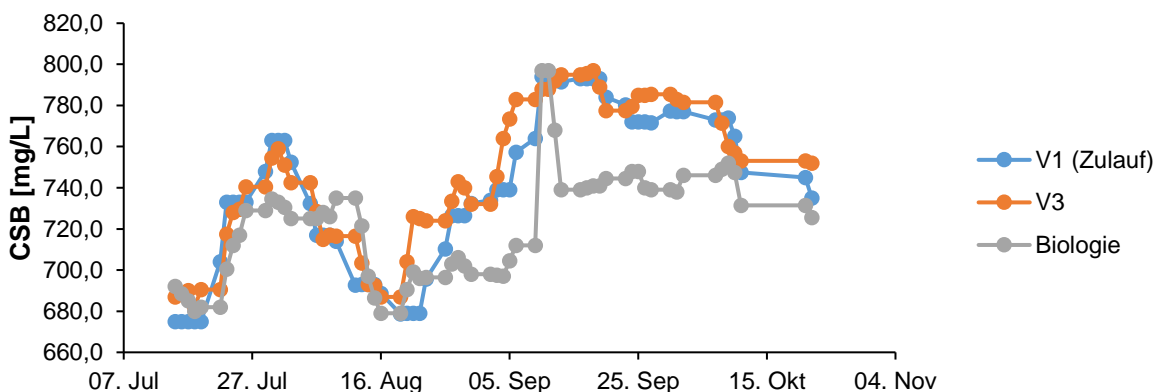


Abb. 24 CSB-Werte für den kontinuierlichen Versuch

Die Erhöhung war allerdings nicht konstant über den Versuchsverlauf und lag im Mittel unter einem Prozent.

Ziel der Versuche am Sickerwasser des A.R.T. war es zu zeigen, dass durch die Behandlung von Sickerwasser mit der DBE-1 schwer abbaubare organische Verbindungen biologisch



verfügbar gemacht werden können. Durch die DBE an Luft entstehen neben Ozon auch andere starke Oxidationsmittel wie Hydroxylradikale und Stickstoffradikale. Diese besitzen ein höheres Oxidationspotential als Ozon. Dass die Erhöhung des BSB₅/CSB-Verhältnisses durch Ozonierung möglich ist wurde bereits in der Literatur nachgewiesen. Die Steigerung dieses Verhältnisses ist ein klares Indiz für eine erhöhte biologische Abbaubarkeit.

In den meisten Plasma-gestützten Verarbeitungssystemen, einschließlich der konzipierten Dekontaminationseinheit (DBE-1), wird Luft zur Gasversorgung verwendet, da dies die kostengünstigste Lösung ist. Hierbei wird unausweichlich Ozon und Stickoxide gebildet. Da das Oxidationspotenzial der hier entstehenden Verbindungen höher ist als das von Ozon, könnte die Plasmabehandlung im Vergleich zur reinen Ozonierung große Vorteile mit sich bringen.

Durch die Behandlung mit der DBE-1 konnte der BSB₅ nur minimal bis gar nicht gesteigert werden. Der BSB₅ wurde sowohl am INP als auch am A.R.T. bestimmt, hierbei befanden sich keine Mikroorganismen in den Ansätzen, die an das durch die DBE-1 oxidierte Sickerwasser adaptiert waren. Aufgrund dessen, bestand die Möglichkeit, dass im kontinuierlichen Prozess durch die Adaption der Mikroorganismen in der Biologie über die Versuchsdauer hohe Abbauleistungen erzielt werden.

Es wurde beobachtet, dass im kontinuierlichen Prozess die CSB-Elimination und damit auch die Abbauleistung über den Versuchszeitraum anstieg. Dies lässt auf eine Adaption der aeroben Mikroorganismen in der Biologie an das Plasma-behandelte Sickerwasser schließen. Die maximal erreichte Abbauleistung, die über mehrere Tage gemessen wurde, lag allerdings nur bei 9%. Dies entspricht einer maximalen volumetrischen Abbauleistung von 0,2 kgCSB/m³d.

Bei Sickerwasser aus Mülldeponien, wie es in dieser Studie verwendet wurde, handelt es sich um stark verschmutztes Abwasser, das je nach Deponie stark in seiner Zusammensetzung variiert. Der Anstieg des pH-Wertes durch die Behandlung des Sickerwassers mit der DBE-1 kann eventuell auf einen Aufschluss von Substanzen zurückgeführt werden. Dabei ist nicht auszuschließen, dass sich Stoffe gebildet haben, die den aeroben biologischen Abbau hemmen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die Festbettbiologie nicht die optimale Wahl für dieses System war. In einem System mit Belebtschlammrückführung könnten möglicherweise höhere Abbauleistungen erzielt werden. Zudem besteht die Möglichkeit die Plasmazelle für zukünftige Versuche zu optimieren. In der verwendeten DBE-1 wurde das Plasma in einem Wassersprühnebel gezündet. Das behandelte Wasser floss anschließend im Freigefälle in die Vorlage 2. Es war nicht möglich, den Flüssigkeitsstrom unterhalb der Wasseroberfläche einzubringen, da der entstehende Gegendruck die Plasmazelle auseinanderdrückte. In einem druckresistenteren System kann die Kontaktzeit zwischen den entstehenden oxidativen Stoffen und dem Abwasser verbessert werden. Dies sollte vor allem die Energieeffizienz des Prozesses erhöhen. Darüber hinaus könnte eine Isolierung oder Beheizung der Plasmazelle dazu beitragen, dass Verbindungen mit einem höheren Redoxpotential entstehen. Dies kann sich ebenfalls positiv auf die Energieeffizienz auswirken.

Der Energieeintrag lag im Versuch bei 10,47 kWh/m³. Durch die genannten Verbesserungen am Prozess und eine effektive Skalierung des Systems ist davon auszugehen, dass der Energieaufwand für die Behandlung deutlich gesenkt werden kann.

Die Dekontaminationseinheit mit DBE-1 funktionierte erfolgreich im Dauerbetrieb 428 h über 100 Tage.

Fazit

Für die Dekontaminationseinheit mit physikalischem Plasma wurde eine effektive Inaktivierung von Mikroorganismen (einschließlich Antibiotika-resistenten Mikroorganismen) und ein Abbau von Pharmazeutika (einschließlich Antibiotika) in Batch-Versuchen erfolgreich bestätigt womit das Projektziel erreicht wurde.

Die Weiterentwicklung des Systems/Prozesses zur Steigerung der Energieeffizienz und Aufskalierung soll in einem zu beantragenden Folgeprojekt untersucht werden.

Literatur

- [1] M. Schneider, R. Rataj, L. Bláha, and J. F. Kolb, "Experimental review of different plasma technologies for the degradation of cylindrospermopsin as model water pollutant," (in English), *Chem Eng J*, vol. 451, p. 138984, Jan 1 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.138984.
- [2] K.-D. Weltmann *et al.*, "Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von Flüssigkeiten, EP3562276 B1," 2020.
- [3] J. E. Gilchrist, J. E. Campbell, C. B. Donnelly, J. T. Peeler, and J. M. Delaney, "Spiral plate method for bacterial determination," (in English), *Appl Microbiol*, vol. 25, no. 2, pp. 244-252, 1973. [Online]. Available: <Go to ISI>://WOS:A1973O887000018

<https://aem.asm.org/content/aem/25/2/244.full.pdf>.

Anhang

Tab. 9 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **1075,9 $\mu\text{S/cm}$**) vor und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
vor Plasma-0min	1075,9	7,2	23,7
nach Plasmabehandlungszeit-30min	1584,3	3,3	33,1
nach Inkubationszeit-90min	1463,9	3,3	26,7
nach Inkubationszeit-1440min	1428,2	3,2	21,6

Tab. 10 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2576,3 $\mu\text{S/cm}$**) vor und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **250 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **1 kHz**, 3 bar Druckluft.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
vor Plasma-0min	2576,3	7,5	23,5
nach Plasmabehandlungszeit-30min	3050,7	3,8	31,4
nach Inkubationszeit-90min	2841,1	4,0	25,8
nach Inkubationszeit-1440min	2789,4	4,1	22,3

Tab. 11 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2588,1 $\mu\text{S/cm}$**) vor und nach Behandlung mit DBE-1 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 80 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-1: **100 ns**-gepulste DC-Spannung von 12 kV, **3 kHz**, 3 bar Druckluft.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
vor Plasma-0min	2588,1	7,3	24,3
nach Plasmabehandlungszeit-30min	3056,2	3,6	36,5
nach Inkubationszeit-90min	2997,0	3,6	26,7
nach Inkubationszeit-1440min	2938,3	3,8	22,4

Tab. 12 Messwerte für Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur in 0,5 l synthetischem Abwasser (Ausgangsleitfähigkeit: **2545,7 $\mu\text{S/cm}$**) vor und nach Behandlung mit DBE-2 für 30 min im Kreislaufbetrieb bei 10 l/h sowie nach Inkubationszeit (n=3); DBE-2: 100 ms-gepulste AC-Spannung von 20 kV_{pp}, 10 kHz, 50% duty cycle.

	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	pH-Wert	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
vor Plasma-0min	2545,7	7,0	24,7
nach Plasmabehandlungszeit-30min	3319,7	2,9	34,4
nach Inkubationszeit-90min	3236,0	2,8	27,0
nach Inkubationszeit-1440min	3123,0	2,9	22,2