



TruTraTec GmbH, Berlin
Technische Universität Berlin (TU-Berlin)

Ökologische und ökonomische Validierung eines modularen Verfahrens mittels TiO₂-photokatalytischer Ozonierung zur Elimination von Antibiotikarrückständen in Klinikabwässern

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 38670/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Von

Dr.-Ing. Ali Mahyar & Dr.-Ing. Mohammad Mehrjouei*
TruTraTec GmbH, Sandbacher Weg 133, 12526 Berlin

* Der Geschäftsführer TruTraTec GmbH

Email: m.mehrjouei@truratec.com

Dr. Ehsan Ranjbar & Prof. Dr. Aki Sebastian Ruhl
Technische Universität Berlin, Institut für Technischen, Umweltschutz Fachgebiet
Wasserreinhaltung, Fasanenstraße 1a 10623 Berlin

April 2026, Berlin

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	38670/01	Referat	Fördersumme	168.972 EUR
----	----------	---------	-------------	-------------

Antragstitel **Ökologische und ökonomische Validierung eines modularen Verfahrens mittels TiO₂-photokatalytischer Ozonierung zur Elimination von Antibiotikarrückständen in Klinikabwässern**

Stichworte Antibiotikerrückstände, photokatalytische Ozonierung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
26 Monate	19.02.2024	19.04.2026	

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger TruTraTec GmbH Tel 017652542965

Fax

Projektleitung
Dr. Ing. Mehrjouei

Bearbeiter
Dr. Ing. Mahyar

Kooperationspartner Technische Universität Berlin

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel dieses Projekts war es, die technische Funktionalität und wirtschaftliche Machbarkeit eines Industriereaktors mit neuartiger Konstruktion und Kombinationstechnologie zur Abwasserbehandlung unter realen Betriebsbedingungen zu demonstrieren und seine Leistungsfähigkeit durch iterative experimentelle Optimierung auf Basis gemessener Behandlungseffizienz- und Energiedaten zu entwickeln und zu validieren. Aufgrund der erheblichen Nebenwirkungen von Antibiotika und anderen Arzneimittelrückständen im Wasser zielte diese Studie darauf ab, die Entfernung einiger dieser Verbindungen zu untersuchen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Untersuchung war so aufgebaut, dass die Komplexität der Abwassermatrix schrittweise erhöht wurde – von der Entfernung von Antibiotika und anderen Arzneimitteln aus Trinkwasser über eine synthetische Abwassermodellmatrix bis hin zu realem kommunalem Abwasser. Sie umfasste beide Betriebsarten, verschiedene Ozon-Dosierungsstufen und die Bewertung einer Vorozonisierung als Strategie für Ein-Durchlauf-Anwendungen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse mit echtem Abwasser sind von größter praktischer Bedeutung. Im Recycling-Modus wurde eine nahezu vollständige Entfernung (>99%) aller wichtigen pharmazeutischen Zielsubstanzen – Candesartan, Carbamazepin, CBZ-10,11-diol, Sulfamethoxazol und Valsartan – innerhalb von 15–30 Minuten erreicht, während bei den resistensten Verbindungen, Saccharin und Sucralose, bei hoher Ozondosis innerhalb von 45–60 Minuten eine Entfernung von 95–100% erreicht wurde. Die Gesamtmineralisierung des DOC erreichte nach 60 Minuten unter UV-Bestrahlung in Kombination mit hohem Ozongehalt 76%, fast doppelt so viel wie bei reiner Ozonbehandlung, ohne Anzeichen einer Sättigung. Dies bestätigt, dass die Entfernung von Arzneimitteln und die Gesamtmineralisierung gleichzeitig in einer einzigen Prozesskonfiguration erfolgen können. Im Ein-Durchlauf-Modus erwies sich die 15-minütige Vorozonierung des Zulaufs als technische Voraussetzung: Die SP-Pre-O₃+UV-Konfiguration erzielte eine Entfernung von über 99% aller nachweisbaren pharmazeutischen Zielsubstanzen sowie eine DOC-Reduktion von 19,3%.

Im Leitungswasser führten optimierte Recyclingbedingungen innerhalb von 15 Minuten zur vollständigen Entfernung aller acht Zielverbindungen, was einer vierfachen Reduzierung gegenüber dem vorläufigen Ausgangswert entspricht. In synthetischem Abwasser schnitt die Kombination aus UV-Bestrahlung und geringer Ozonkonzentration bei Benzotriazol, Saccharin und Diatrizoat deutlich besser ab als eine hohe Ozonkonzentration allein. Dies zeigt, dass eine photokatalytische Intensivierung eine erhöhte Ozondosierung ersetzen kann, was sich positiv auf den Energieverbrauch auswirkt. Eine konsistente, verbindungs-spezifische Reaktivitätshierarchie, bei der ozonreaktive Arzneimittel am schnellsten abgebaut wurden und künstliche Süßstoffe die anspruchsvollsten Ziele darstellten, wurde in allen Matrices bestätigt. Damit wurde nachgewiesen, dass Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen die Abbaueffizienz unabhängig von der Matrixzusammensetzung bestimmen.

Auf Grundlage der Leistung dieses Reaktors betragen die geschätzten Kosten pro Volumen aufbereitetes Wassers im Ein-Durchlaufbetrieb 0,22 EUR/m³, während sie im Recyclingbetrieb 19,8 EUR/m³ betragen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Diese Studie und ihre Ergebnisse werden derzeit für die Veröffentlichung in einer der wissenschaftlichen Zeitschriften von ISI redigiert.

Fazit

Der Photoreaktor entfernt pharmazeutische Schadstoffe effektiv. Durch optimierten Betrieb wurde eine nahezu vollständige Schadstoffentfernung und eine starke Reduzierung organischer Stoffe erreicht. Die Kombination von UV-Licht mit niedrigeren Ozondosen übertrifft die alleinige Anwendung hoher Ozonkonzentrationen und verbessert so die Effizienz. Zu den verbleibenden Herausforderungen zählen die Toxizität von Nebenprodukten, die unvollständige Entfernung resistenter Verbindungen und die Langzeitstabilität. Das System zeigt großes Potenzial für die fortschrittliche Abwasserbehandlung und ist bereit für Pilotversuche.

1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	1
1.1. Verzeichnis von Bildern	3
1.2. Verzeichnis von Tabellen	3
2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	4
3. Zusammenfassung	5
4. Einleitung	6
5. Hauptteil	9
5.1. Hintergrund, Zielsubstanzen und Bewertungskriterien	9
5.2. Zielmodellsubstanzen	10
5.2.1. Zielkennzahlen	11
5.3. Stand der Technik und Wege zur Skalierung	12
5.4. Lösungsorientierter Ansatz und Innovation (RenPhOzo)	14
5.4.1. Kernprinzip der Funktionsweise	14
5.4.2. Abgrenzung von Stoffübertragungsprozessen	15
5.4.3. Systemskalierbarkeit und modulare Architektur	16
5.5. Projektumsetzungs- und Arbeitsplan	16
6. Materialien und Methoden	17
6.1. Prozessparameter und Kontrollvariablen	17
6.2. Chemikalien	18
6.3. Instrumente	18
6.4. Analytische Techniken	19
6.5. Energiemonitoring und Leistungskennzahlen	20
6.6. Datenanalyse und Statistik	20
7. Ergebnisse und Diskussion	21
7.1. Voruntersuchungen: Entfernung von Arzneimitteln aus dem Leitungswasser	21
7.1.1. Entfernungsleistung im Recyclingmodus	21
7.1.2. Abtragsleistung im Einzelpassmodus	22
7.1.3. DOC-Entfernung	24
7.1.4. Vergleich der Betriebsarten und Auswirkungen auf die Wasseraufbereitung	26
7.2. Optimierung der Prozessbedingungen	26
7.2.1. Begründung und Prozessänderungen	26
7.2.2. Optimierte Leistung im Recyclingmodus	27
7.2.3. Optimierte Leistung im Einzelpassmodus: Einfluss der Ozon-Einlassdosis	28

7.2.4. Vergleich mit vorläufigen Ergebnissen aus Einzeldurchgängen und Aufklärung kontraintuitiver Beobachtungen	30
7.2.5. Gesamtbewertung der Optimierung	31
7.2.6. Vergleich mit etablierten fortschrittlichen Behandlungstechnologien	31
7.3. Entfernung von Zielverbindungen aus synthetischem Abwasser im Einzeldurchlaufmodus	34
7.3.1. Ozonisierung allein: Wirkung der Ozondosis	35
7.3.2. Photokatalytische Ozonisierung (UV + O ₃): Synergistische Verstärkung und Dosisabhängigkeit	36
7.3.3. Verbindungsspezifisches Verhalten und mechanistische Überlegungen	37
7.3.4. Vergleich mit den Ergebnissen der Einzelpassage mit Leitungswasser und allgemeine Schlussfolgerungen	37
7.4. Behandlung von realem Abwasser durch Ozonisierung und photokatalytische Ozonisierung	38
7.4.1. Recyclingmodus: Einfluss der Ozondosis und UV-Bestrahlung auf die DOC-Entfernung	38
7.4.2. Recyclingmodus: Entfernung der Zielschadstoffe	40
7.4.3. Einzelpassmodus: Auswirkung der Vorozonisierung auf die DOC-Entfernung	44
7.4.4. Einzelpassmodus: Entfernung von Zielverbindungen	46
7.4.5. Matrix-übergreifender Vergleich und allgemeine Schlussfolgerungen	49
7.4.6. Gesamtbewertung	51
7.5. Schätzung der Betriebskosten	53
7.5.1. Einzelpfadmodus	53
7.5.2. Recyclingmodus	54
7.5.3. Vergleich der Betriebsarten	55
8. Fazit	56
9. Literaturverzeichnis	57
10. Anhang	60

1.1. Verzeichnis von Bildern

Abb. 1. RenPhOzo, der Prototyp zur Aufbereitung von Wasser und Abwasser mittels photoassistierter AOP	14
Abb. 2. Entfernung der Zielschadstoffe in Leitungswasserproben durch Ozonung, photokatalytische Ozonung (UV+O ₃) und Photokatalyse (UV) im Rezirkulationsbetrieb (60 min)	21
Abb. 3. Entfernung der Zielschadstoffe in Leitungswasserproben durch Ozonung und photokatalytische Ozonung (UV + O ₃) im Einzelpassverfahren (SP)	23
Abb. 4. DOC-Entfernung von Leitungswasser durch die Rezirkulations-UV-C-, Ozonungs- und photokatalytische Ozonungsverfahren in 60 min	24
Abb. 5. Leistung der optimierten Rezirkulations-Ozonung und photokatalytischen Ozonung in 15	27
Abb. 6. Leistung der optimierten Einzelpassverfahren bei niedriger und hoher Ozondosierung	29
Abb. 7. Entfernungsleistung der Ozonung und photokatalytischen Ozonung im Einzelpassmodus bei niedriger (35 mg/min) und hoher (350 mg/min) Ozondosis	34
Abb. 8. DOC-Entfernung (%) im Rezirkulationsmodus unter niedriger und hoher Ozondosierung, mit und ohne UV-Bestrahlung	39
Abb. 9. Entfernung (%) der Zielschadstoffe in realem Abwasser durch Ozonung und photokatalytische Ozonung im Rezirkulationsmodus unter niedriger (150 mg/min) und hoher (350 mg/min) Ozondosierung (Q _(L) =2000 L/h; V=70 L)	42
Abb. 10. DOC-Entfernung (%) im Einzelpassmodus mit und ohne Vorozonung (Pre-O ₃) für 15 min	45
Abb. 11. Entfernung (%) der Zielschadstoffe in realem Abwasser durch Ozonung und photokatalytische Ozonung im Einzelpassmodus mit und ohne Vorozonung (Pre-O ₃)	46

1.2. Verzeichnis von Tabellen

Tab. 7.1. Annahmen für die Kostenschätzung des vorgeschlagenen Systems im Einzelpassmodus	54
Tab. 7.2. Annahmen für die Kostenschätzung des vorgeschlagenen Systems im Rezirkulationsmodus	55
Tab. A1. Vergleich der Entfernung von Carbamazepin (CBZ) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen	60
Tab. A2. Vergleich der Entfernung von Sulfamethoxazol (SMX) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen	61
Tab. A3. Vergleich der Entfernung von Saccharin (SAC) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen	62
Tab. A4. Vergleich der Entfernung von Acesulfam K (ACK) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen	63
Tab. A5. Vergleich der Entfernung von Valsartansäure (VSA) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen	64

2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Acesulfame K (ACK)
Advanced oxidation processes (AOPs)
Anfangskonzentration (C_0)
Benzotriazole (BTA)
Candesartan (CAN)
Carbamazepine (CBZ)
0,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (CBZ-DiOH)
Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)
Diatrizoate (DTZ)
Dissolved organic carbon (DOC)
Effective contact time in recycling mode (τ_{recycle})
Effective contact time in single-pass mode (τ_{SP})
Effective volumetric throughput ($Q_{\text{eff}}, \text{m}^3\text{h}^{-1}$)
Electricity price ($p_e, \text{€}\cdot(\text{kWh})^{-1}$)
Energy cost contribution per cubic meter ($C_E = E_{\text{spec}} \times p_e, \text{€}\cdot\text{m}^{-3}$)
High-performance liquid chromatography (HPLC)
Hydrogen Peroxide (H_2O_2)
Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)
Inlet concentration (c_{in})
Konzentration (C)
Liquid Chromatography with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
Number of UV-C lamps (n_L)
Outlet concentration (c_{out})
Ozone (O_3)
Photocatalytic ozonation ($\text{UV} + \text{O}_3$)
Preozonation (Pre- O_3)
Reactive oxygen species (ROS)
Recycling process (Rec)
Saccharin (SAC)
Single-pass process (SP)
Specific energy demand ($E_{\text{spec}}, \text{kWh}/\text{m}^3$)
Sucralose (SUC)
Sulfamethoxazole (SMX)
Titanium dioxide (TiO_2)
The total estimated operational cost per cubic meter ($C_{\text{total}}, \text{€}\cdot\text{m}^{-3}$)
The total instantaneous power demand of the system (P_{total})
Total power demand ($P_{\text{total}}, \text{kW}$)
Ultraviolet (UV)
Ultraviolet C range (UV-C)
UV lamp's power (p_L, W)
Valsartan (VSA)
Volumetric gas flow rate (L/min)
Volumetric water flow rate ($Q, \text{m}^3/\text{h}$)

3. Zusammenfassung

Im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU, Az. 38670/01) geförderten Demonstrations- und Validierungsprojekts wurde der von der TruTraTec GmbH entwickelte und patentierte Fallfilm-Photoreaktor RenPhOzo hinsichtlich der Entfernung und Mineralisierung pharmazeutischer Mikroverunreinigungen aus Wasser und Abwasser untersucht. Der Reaktor vereint die vor Ort erzeugte Ozonerzeugung, UV-C-Bestrahlung und einen dauerhaft immobilisierten TiO₂-Photokatalysator in einer modularen Edelstahlanlage, die sowohl im Kreislauf- als auch im Durchlaufbetrieb betrieben werden kann. Die Anlage wurde anhand von Leitungswasser, synthetischem Abwasser und echtem kommunalen Abwasser untersucht, wobei durchgehend eine Zielquantifizierung mittels LC-MS/MS sowie DOC-Messungen im Gesamtvolumen durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse mit echtem Abwasser sind von größter praktischer Bedeutung. Im Recycling-Modus wurde eine nahezu vollständige Entfernung (>99%) aller wichtigen pharmazeutischen Zielsubstanzen – Candesartan, Carbamazepin, CBZ-10,11-diol, Sulfamethoxazol und Valsartan – innerhalb von 15–30 Minuten erreicht, während bei den resistentesten Verbindungen, Saccharin und Sucralose, bei hoher Ozondosis innerhalb von 45–60 Minuten eine Entfernung von 95–100% erreicht wurde. Die Gesamtmineralisierung des DOC erreichte nach 60 Minuten unter UV-Bestrahlung in Kombination mit hohem Ozongehalt 76%, fast doppelt so viel wie bei reiner Ozonbehandlung, ohne Anzeichen einer Sättigung. Dies bestätigt, dass die Entfernung von Arzneimitteln und die Gesamtmineralisierung gleichzeitig in einer einzigen Prozesskonfiguration erfolgen können. Im Ein-Durchlauf-Modus erwies sich die 15-minütige Vorozonierung des Zulaufs als technische Voraussetzung: Die SP-Pre-O₃+UV-Konfiguration erzielte eine Entfernung von über 99% aller nachweisbaren pharmazeutischen Zielsubstanzen sowie eine DOC-Reduktion von 19,3%.

Im Leitungswasser führten optimierte Recyclingbedingungen innerhalb von 15 Minuten zur vollständigen Entfernung aller acht Zielverbindungen, was einer vierfachen Reduzierung gegenüber dem vorläufigen Ausgangswert entspricht. In synthetischem Abwasser schnitt die Kombination aus UV-Bestrahlung und geringer Ozonkonzentration bei Benzotriazol, Saccharin und Diatrizoat deutlich besser ab als eine hohe Ozonkonzentration allein. Dies zeigt, dass eine photokatalytische Intensivierung eine erhöhte Ozondosis ersetzen kann, was sich positiv auf den Energieverbrauch auswirkt. Eine konsistente, verbindungs-spezifische Reaktivitätshierarchie, bei der ozonreaktive Arzneimittel am schnellsten abgebaut wurden und künstliche Süßstoffe die anspruchsvollsten Ziele darstellten, wurde in allen Matrices bestätigt. Damit wurde nachgewiesen, dass Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen die Abbaueffizienz unabhängig von der Matrixzusammensetzung bestimmen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Vorbehandlung durch Ozonisierung als integraler Bestandteil der Anlagenkonzeption für alle Anwendungen mit einmaligem Durchlauf von echtem Abwasser empfohlen; zudem sollte der photokatalytische Ozonisierungsprozess im Recyclingmodus Vorrang erhalten, wenn gleichzeitig die Entfernung von Arzneimitteln und die Mineralisierung des Gesamt-DOC erforderlich sind. Zukünftige Arbeiten sollten sich mit der Ökotoxikologie der Umwandlungsprodukte, der langfristigen Stabilität des Photokatalysators und der systematischen Quantifizierung der Energieeffizienz über alle Betriebskonfigurationen hinweg befassen.

4. Einleitung

Die Kontamination natürlicher Gewässer mit Arzneimittelrückständen hat sich zu einer der bedeutendsten und strukturell komplexesten ökologischen Herausforderungen der letzten Jahrzehnte entwickelt (Daughton und Ternes, 1999; Aus der Beek et al., 2016).

Im Gegensatz zu herkömmlichen prioritären Schadstoffen, die typischerweise aus diskreten industriellen oder landwirtschaftlichen Punktquellen stammen und deren Umweltchemie relativ gut verstanden ist, gelangen Arzneimittel über ein diffuses und weitgehend unkontrolliertes Netzwerk von Pfaden in aquatische Systeme. Die Ausscheidung von Ausgangsstoffen und deren Metaboliten, die oft noch biologisch aktiv sind, durch den Menschen ist der vorherrschende Weg, ergänzt durch unsachgemäße Entsorgung im Haushalt, Abwässer aus der Arzneimittelherstellung und die Ausbringung von Gülle von mit Tierarzneimitteln behandelten Nutztieren (Ternes 1998; Daughton und Ternes, 1999). Das Ergebnis ist ein kontinuierlicher, geringer und praktisch allgegenwärtiger Eintrag pharmakologisch aktiver Substanzen in Flüsse, Seen, das Grundwasser und in einigen Regionen auch in Trinkwasserquellen. Diese sogenannte Pseudopersistenz – die Aufrechterhaltung nachweisbarer Umweltkonzentrationen nicht allein durch die individuelle molekulare Stabilität, sondern durch die ständige Erneuerung der Einträge – bedeutet, dass sich selbst Verbindungen mit mäßiger Halbwertszeit in der Umwelt in den aufnehmenden Gewässern zu ökologisch relevanten Gleichgewichtskonzentrationen anreichern können (Aus der Beek et al., 2016).

Unter den in Gewässern nachgewiesenen Klassen pharmazeutischer Verbindungen haben Antibiotika eine ökologische Bedeutung, die weit über ihre direkten ökotoxikologischen Auswirkungen hinausgeht (Kümmerer, 2009). Bei Konzentrationen, die weit unter denen liegen, die für eine akute Toxizität bei Wasserorganismen erforderlich sind, üben Antibiotika einen subinhibitorischen Selektionsdruck auf mikrobielle Gemeinschaften in der Umwelt aus und begünstigen genetische Varianten sowie plasmidvermittelte Resistenzdeterminanten (Kümmerer, 2009;

Michael et al., 2013), die eine verminderte Empfindlichkeit gegenüber klinischen Antibiotika bewirken. Kommunale Kläranlagen gelten mittlerweile weithin als kritische Hotspots in diesem Prozess: Sie konzentrieren große und vielfältige Bakterienpopulationen, Antibiotikarückstände aus vielfältigen human- und veterinärmedizinischen Quellen sowie mobile genetische Elemente in einer warmen, nährstoffreichen und hochdynamischen Umgebung, die besonders förderlich für den horizontalen Gentransfer und die Verbreitung von Resistenzgenen ist (Michael et al., 2013). Die epidemiologischen Auswirkungen sind gravierend und zunehmend gut dokumentiert. Die weltweite Ausbreitung multiresistenter Organismen ist bereits für jährlich Hunderttausende Todesfälle verantwortlich, und Prognosen deuten darauf hin, dass Antibiotikaresistenzen bis Mitte dieses Jahrhunderts zur Hauptursache für infektionsbedingte Sterblichkeit werden könnten, wenn sich die aktuellen Trends fortsetzen (WHO, 2014). Die Notwendigkeit, den Eintrag von Arzneimitteln in aquatische Ökosysteme zu reduzieren und den Kreislauf der Antibiotikaaanreicherung und Resistenzselektion bereits in der Abwasserbehandlung zu unterbrechen, ist daher nicht nur ein Ziel der Umweltqualität, sondern eine zwingende Notwendigkeit für die öffentliche Gesundheit.

Über Antibiotika hinaus stellt die breitere Kategorie der organischen Mikroverunreinigungen Herausforderungen anderer, aber ebenso dringlicher Art dar. Arzneimittel wie Antiepileptika, Antihypertensiva, Analgetika, Steroidhormone und jodhaltige Röntgenkontrastmittel werden routinemäßig in Abwasserabflüssen und den nachgelagerten Vorflutern in ganz Europa und weltweit nachgewiesen, typischerweise in Konzentrationen im Nanogramm- bis Mikrogramm-

pro-Liter-Bereich (Ternes, 1998; Daughton und Ternes, 1999; Aus der Beek et al., 2016). Viele dieser Verbindungen weisen endokrin wirksame Eigenschaften auf, beeinträchtigen die Fortpflanzungsphysiologie von wirbeltierischen und wirbellosen Wasserorganismen und reichern sich über Nahrungsketten an (Daughton und Ternes, 1999). Verbindungen wie Carbamazepin und Diclofenac wurden gerade wegen ihres weit verbreiteten Vorkommens und ihrer Persistenz auf europäische Beobachtungslisten gesetzt (Europäische Kommission, 2019; Ribeiro et al., 2015), und die wissenschaftlichen Belege für regulatorische Maßnahmen gegen pharmazeutische Kontaminanten im Wasser haben weiter zugenommen. Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie schuf einen Rechtsrahmen zur Erreichung eines guten ökologischen und chemischen Zustands in europäischen Gewässern, und aufeinanderfolgende Änderungen der Rechtsvorschriften, einschließlich der Einführung von Stoffen auf der Beobachtungsliste und der laufenden Überarbeitung der Umweltqualitätsnormen (Europäisches Parlament & Rat, 2000; Europäische Kommission, 2019), spiegeln die zunehmend strengeren Anforderungen hinsichtlich pharmazeutischer Verunreinigungen in aquatischen Systemen wider.

Die konventionelle kommunale Abwasserbehandlung, die zur Behandlung von Schwebstoffen, biologisch abbaubaren organischen Stoffen und Nährstoffen entwickelt wurde, war weder dafür ausgelegt noch dafür ausgerüstet, biologisch schwer abbaubare organische Verbindungen im Spurenbereich zu eliminieren. Die biologische Behandlungsstufe, das Herzstück der Zweitbehandlung, erreicht eine hervorragende Entfernung von leicht mineralisierbaren Substraten, ist jedoch weitgehend unwirksam gegen Arzneimittel, die gegen mikrobiellen Abbau resistent sind (Joss et al., 2006). Tertiäre physikalische Trennverfahren, darunter die Adsorption an granuliertem Aktivkohle und die Membranfiltration, können bei vielen Mikroverunreinigungen hohe Abscheidungsgrade erzielen, tun dies jedoch, indem sie die Schadstoffe in einen sekundären Abfallstrom – verbrauchte Adsorptionsmittel, Retentat oder Schlamm – überführen, der eine thermische Regeneration oder Entsorgung erfordert, oft mit beträchtlichem Energie- und Finanzaufwand (Snyder et al., 2007). Die grundlegende konzeptionelle Einschränkung, die diesen Ansätzen gemeinsam ist, besteht darin, dass sie die Schadstofflast verlagern, anstatt sie zu zerstören. Die Erkenntnis, dass eine echte chemische Mineralisierung von Mikroverunreinigungen in der wässrigen Phase – eine echte vierte Behandlungsstufe – für ein nachhaltiges langfristiges Management der pharmazeutischen Kontamination notwendig ist, hat in der deutschen und europäischen Wasserwirtschaft breite Akzeptanz gefunden, und die Entwicklung technisch realisierbarer und wirtschaftlich wettbewerbsfähiger Systeme zur Erreichung dieses Ziels ist eine der entscheidenden Herausforderungen in der angewandten Wasseraufbereitungsforschung.

Fortgeschrittene Oxidationsverfahren (AOPs) stellen den wissenschaftlich ausgereiftesten und praktisch vielversprechendsten technologischen Rahmen für die destruktive Beseitigung schwer abbaubarer organischer Mikroverunreinigungen dar. Ihr gemeinsames Funktionsprinzip ist die Erzeugung hochreaktiver, weitgehend nicht-selektiver Oxidationsspezies, insbesondere des Hydroxylradikals ($\bullet\text{OH}$), das mit organischen Verbindungen bei nahezu diffusionsgesteuerten Geschwindigkeitskonstanten reagiert und Radikalkettenreaktionen auslöst, die komplexe Moleküle zu Kohlendioxid, Wasser und anorganischen Ionen mineralisieren können (Glaze et al., 1987; Andreozzi et al., 1999). Zu den wichtigsten AOP-Konfigurationen, die in der Wasseraufbereitung den Demonstrations- oder Betriebsmaßstab erreicht haben, gehören Ozon (O_3), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 sowie die heterogene Photokatalyse unter Verwendung von Halbleitermaterialien, von denen Titandioxid (TiO_2) bei weitem am intensivsten untersucht wurde (Andreozzi et al., 1999; Herrmann, 1999; Fujishima und Honda 1972). Jede Konfiguration weist spezifische mechanistische Stärken und betriebliche Einschränkungen auf, und es hat sich ein umfangreicher Literaturbestand angesammelt, der ihre Wirksamkeit sowie die damit verbundenen Dosierungsanforderungen,

die Bildung von Nebenprodukten und die Energiekosten für ein breites Spektrum an pharmazeutischen Zielverbindungen dokumentiert.

Die photokatalytische Ozonierung, also die gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Kombination von Ozon, UV-C-Bestrahlung und heterogener TiO₂-Photokatalyse, integriert die vorherrschenden Oxidationsmechanismen der einzelnen Teilprozesse und erzeugt entscheidend Synergieeffekte, die über die additiven Beiträge der einzelnen Komponenten hinausgehen (Mecha und Chollom, 2020; Mehrjouei et al., 2015).

Der direkte Ozonangriff oxidiert elektronenreiche funktionelle Gruppen selektiv und schnell (von Gunten, 2003); die Zersetzung von wässrigem Ozon durch Kettenreaktionen, die von Hydroxidionen und organischen Radikalen ausgelöst werden, erzeugt •OH in situ (Staelin und Hoigné, 1985; von Gunten, 2003); UV-C-Bestrahlung spaltet gelöstes Ozon über den Criegee-Weg zu Wasserstoffperoxid, das anschließend •OH bildet (Glaze et al., 1987; Rosenfeldt et al., 2006); und die Photoanregung von TiO₂ erzeugt Elektron-Loch-Paare, deren Wechselwirkung mit gelöstem Sauerstoff und Wasser reaktive Sauerstoffspezies wie •OH, Superoxid-Anionenradikale und Singulett-Sauerstoff erzeugt (Fujishima und Honda, 1972; Herrmann, 1999). Der gleichzeitige Ablauf dieser Reaktionswege unter geeigneten Reaktorbedingungen sorgt für einen Radikalfluks, der wesentlich höher ist als der, den jeder einzelne Mechanismus für sich allein erreicht, und dies ist besonders bedeutsam für den Abbau schwer abbaubarer Verbindungen, darunter jodierte Kontrastmittel, halogenierte Zuckersüßstoffe und Benzotriazole, die durch direkte Ozonoxidation oder UV-Photolyse allein nicht sinnvoll behandelt werden können (Huber et al., 2003; Ikehata et al., 2008).

Trotz der überzeugenden Laborergebnisse zur photokatalytischen Ozonisierung hat sich der Übergang dieser Technologie von kontrollierten Laborversuchen zu robusten, einsetzbaren und wirtschaftlich wettbewerbsfähigen Systemen als schwierig erwiesen. Die spezifischen technischen Herausforderungen sind gut dokumentiert und umfassen: die langfristige mechanische und photokatalytische Stabilität immobilisierter Halbleiterbeschichtungen unter kontinuierlicher hydraulischer und chemischer Belastung (Herrmann, 1999); Mehrjouei et al., 2015); die Erzielung einer homogenen UV-Bestrahlungsverteilung über große photokatalytische Oberflächenbereiche in geometrisch komplexen Reaktorkonfigurationen; einen effektiven Ozon-Gas-Flüssigkeits-Massentransfer und eine effektive Auflösung unter realistischen Strömungsbedingungen; die Abschwächung der Behandlungsleistung in realen Abwassermatrizen aufgrund des konkurrierenden Ozon- und Radikalverbrauchs durch gelöste organische Stoffe und anorganische Radikalfänger; sowie die Einhaltung der Arbeitsschutzvorschriften im Zusammenhang mit Ozonemissionen und UV-Strahlung. Nur wenige Systeme wurden im Pilot- oder Industriemaßstab unter realen Betriebsbedingungen rigoros demonstriert (Mecha und Chollom, 2020; Mehrjouei et al., 2015), was ein erhebliches Hindernis für die Marktakzeptanz der photokatalytischen Ozonierungstechnologie darstellt.

Die TruTraTec GmbH hat den RenPhOzo-Photoreaktor entwickelt, um diese Hindernisse bei der Umsetzung direkt anzugehen. Der Reaktor verfügt über eine planare Fallfilmkonstruktion, in der kontaminiertes Wasser in einem dünnen Film über acht parallele Borosilikatglasplatten fließt, die mit einer dauerhaft immobilisierten photokatalytischen TiO₂-Beschichtung versehen sind, von beiden Seiten durch zwölf UV-C-Lampen beleuchtet werden und gleichzeitig dem vor Ort aus der Umgebungsluft erzeugten Ozon ausgesetzt sind. Das Reaktorgehäuse aus Edelstahl misst 0,7 × 0,7 × 1,7 m und bietet eine aktive photokatalytische Gesamtfläche von 4 m². Die Fallfilmgeometrie maximiert die Grenzflächenkontaktfläche zwischen der flüssigen Phase, der photokatalytischen Oberfläche und der mit Ozon angereicherten Gasphase, während der kontinuierliche Wasserfluss entlang der Oberflächen einen selbstreinigenden Spüleffekt erzeugt, der Verschmutzungen und die Deaktivierung des Katalysators reduziert. Das System

ist für einen Nenn-Durchsatz von 3.000 l/h ausgelegt und modular skalierbar, wobei es sowohl den Recycling- (Batch-) als auch den Single-Pass-Betriebsmodus (kontinuierlicher Durchfluss) unterstützt. Für die Konstruktion wurde eine deutsche Patentanmeldung eingereicht (DPMA-Referenz 2020100912412800DE), und vorläufige Laboruntersuchungen bestätigten hohe Abbauraten für Modellschubstanzen wie Sulfamethoxazol, Dichloressigsäure und 4-Cumylphenol, mit einer anfänglichen Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs von etwa 26 %.

Das in diesem Bericht dokumentierte Demonstrations- und Validierungsprojekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) unter der Aktenzeichen-Nr. Az. 38670/01 gefördert. Sein übergeordnetes Ziel war es, die technische Funktionsfähigkeit und wirtschaftliche Tragfähigkeit des RenPhOzo-Reaktors unter realen Betriebsbedingungen nachzuweisen sowie dessen Leistung durch iterative experimentelle Optimierung auf der Grundlage gemessener Behandlungswirksamkeits- und Energiedaten zu entwickeln und zu validieren. Die Untersuchung war um eine gezielte Steigerung der Matrixkomplexität herum strukturiert, von der Entfernung pharmazeutischer Stoffe im Trinkwasser über eine synthetische Modellabwassermatrix bis hin zu echtem kommunalen Abwasser, und umfasste sowohl Betriebsmodi als auch unterschiedliche Ozon-Dosierungen sowie eine Bewertung der Vorozonierungsstufe als Strategie für Ein-Durchlauf-Anwendungen. Ergänzende Aktivitäten umfassten die chemische Online- und Offline-Überwachung, die Analyse der Ozonausnutzung, die Quantifizierung der Reduktion von gelöstem organischem Kohlenstoff als Indikator für die Mineralisierung, die Bewertung von Matrixinterferenzen und Scavenging-Effekten sowie den systematischen Vergleich aller Prozesskonfigurationen untereinander und mit der vorläufigen Basislinie. Die Berliner Wasserbetriebe bekundeten ihre allgemeine Kooperationsbereitschaft und leisteten Unterstützung bei der Gestaltung des Demonstrationskontextes. Die in diesem Bericht vorgestellten Ergebnisse bilden die wissenschaftliche und technische Grundlage für die nächste Phase der Systementwicklung hin zur Markteinführung als kommerziell nutzbare Technologie der vierten Reinigungsstufe zur Entfernung pharmazeutischer Mikroverunreinigungen aus Wasser und Abwasser.

5. Hauptteil

5.1. Hintergrund, Zielschubstanzen und Bewertungskriterien

Die Kontamination von Süßwasserressourcen mit pharmazeutischen Mikroverunreinigungen hat sich zu einer der zentralen Herausforderungen des Umweltmanagements zu Beginn des 21. Jahrhunderts entwickelt. Dies ist auf den stetig steigenden weltweiten Arzneimittelverbrauch sowie auf die grundsätzliche Unfähigkeit herkömmlicher Wasseraufbereitungsanlagen zurückzuführen, biologisch aktive organische Verbindungen, die in Spurenkonzentrationen vorliegen, abzufangen und zu beseitigen (Ternes, 1998).

In Deutschland haben Überwachungsprogramme das Vorkommen eines breiten Spektrums an Arzneimitteln, darunter Antibiotika, Analgetika, Antiepileptika, Herz-Kreislauf-Medikamente und Röntgenkontrastmittel, in kommunalen Abwässern, Oberflächengewässern und in einigen Fällen auch in Grundwasserkörpern, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, nachgewiesen (Aus der Beek et al., 2016). Selbst bei Konzentrationen im niedrigen Nanogramm-pro-Liter-Bereich schafft die kontinuierliche und allgegenwärtige Natur dieser Einträge, die das gesamte Ausscheidungs- und Entsorgungsverhalten einer medikamentenbelasteten Human- und Tierpopulation widerspiegelt, Bedingungen, unter denen die aufnehmenden Gewässer einer ständigen, geringen pharmazeutischen Belastung ausgesetzt sind.

Die ökologischen Auswirkungen dieser Exposition wirken sich auf mehreren Ebenen der biologischen Organisation aus. Auf molekularer und zellulärer Ebene interagieren endokrin wirksame Arzneimittel, darunter synthetische Östrogene, Progestine und androgene Verbindungen, in umweltrelevanten Konzentrationen mit Steroidhormonrezeptoren in Wasserorganismen und stören die Fortpflanzungsphysiologie sowie Entwicklungsprozesse bei Fischen, Amphibien und Wirbellosen (Daughton und Ternes, 1999).

Auf Ökosystemebene übt die chronische Exposition aquatischer mikrobieller Gemeinschaften gegenüber Antibiotikarückständen einen subinhibitorischen Selektionsdruck aus, der die Anreicherung, den horizontalen Transfer und die Umweltpersistenz von Antibiotikaresistenzgenen begünstigt, mit Folgen, die weit über die aquatische Umwelt hinaus in klinische Umgebungen reichen, und zwar durch die Bewegung von Resistenzdeterminanten entlang von Übertragungswegen zwischen Umwelt und Mensch (Kümmerer, 2009; Michael et al., 2013). Kommunale Kläranlagen nehmen in dieser Dynamik eine besonders kritische Stellung ein: Sie nehmen konzentrierte Einträge von Antibiotikarückständen aus häuslichen, klinischen und landwirtschaftlichen Quellen auf; sie beherbergen große und genetisch vielfältige mikrobielle Populationen unter Bedingungen – hohe Verfügbarkeit organischer Substrate, erhöhte Temperatur und intensive hydraulische Durchmischung –, die die Wahrscheinlichkeit des Erwerbs und der Verbreitung von Resistenzgenen maximieren; und ihre Abwässer stellen einen der Hauptwege dar, über den resistenzassoziiertes genetisches Material in aufnehmende Gewässer und nachgelagerte Einzugsgebiete gelangt (Michael et al., 2013).

Die effektive technische Eliminierung pharmazeutischer Mikroverunreinigungen in der Abwasserbehandlung ist daher ein Umweltziel mit doppeltem Nutzen: Sie verringert die direkte ökotoxikologische Belastung aquatischer Ökosysteme und unterbricht gleichzeitig den Kreislauf der Antibiotikaanreicherung und Resistenzverbreitung, den unzureichend ausgestattete Kläranlagen andernfalls aufrechterhalten würden. Quantitative Ziele für die Entfernung von Arzneimitteln aus Abwässern werden zunehmend in deutsche und europäische wasserpolitische Rahmenwerke eingebettet, darunter die laufende Überarbeitung der Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser und die im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie eingeführten Überwachungsanforderungen, wodurch sowohl regulatorischer Druck als auch ein greifbarer Marktkontext für technisch validierte Behandlungslösungen geschaffen werden (Europäische Kommission, 2019; Europäisches Parlament, 2000).

5.2. Zielmodellsubstanzen

Die Auswahl der Zielmodellsubstanzen für dieses Projekt orientierte sich an drei übergeordneten Kriterien: Umweltprävalenz und regulatorische Bedeutung, Bandbreite der physikalisch-chemischen und strukturellen Eigenschaften sowie komplementäres mechanistisches Verhalten gegenüber den untersuchten Behandlungsverfahren. Zusammen decken die ausgewählten Verbindungen ein Spektrum von hochgradig ozonreaktiven Molekülen bis hin zu ausgesprochen schwer abbaubaren Strukturen ab, was eine gründliche Charakterisierung der Reaktorleistung über das gesamte Spektrum der Reaktivität ermöglicht, das in realen Abwassermatrizen anzutreffen ist.

Sulfamethoxazol (SMX) ist ein Sulfonamid-Antibiotikum, das in der Human- und Veterinärmedizin weit verbreitet ist. Sein häufiger Nachweis in europäischen Oberflächengewässern und Abwasserabläufen, seine nachgewiesene Fähigkeit, selektiven Druck für Antibiotikaresistenzen in bakteriellen Umweltpopulationen auszuüben, sowie seine bekannte Anfälligkeit für direkte Ozonisierung durch elektrophilen Angriff auf seine

aromatische Aminogruppe machen es zu einem hochrelevanten Primärziel (Kümmerer, 2009; Aus der Beek et al., 2016).

Benzotriazol (BTA) ist zwar kein Arzneimittel im klinischen Sinne, aber ein allgegenwärtiger industrieller Mikroverunreiniger, der als Korrosionsinhibitor in Kühlwassersystemen und Enteisungsflüssigkeiten für Flugzeuge eingesetzt wird und in deutschen Oberflächengewässern in einigen der höchsten Konzentrationen aller organischen Mikroverunreinigungen nachgewiesen wird (Neither Ternes, 1998).

Sein elektronenziehendes Triazol-Ringsystem verleiht ihm eine geringe Reaktivität gegenüber direktem Ozonangriff, was es zu einer anspruchsvollen Testverbindung für die Bewertung des Beitrags von Hydroxylradikal-Reaktionswegen zur Gesamtleistung der Behandlung macht (von Gunten, 2003). Carbamazepin (CBZ) ist eines der am häufigsten verwendeten Antiepileptika und Stimmungsstabilisatoren und gehört aufgrund seines hohen Verbrauchsvolumens, der unvollständigen biologischen Entfernung bei konventioneller Behandlung und der Resistenz gegen Umweltphotolyse durchweg zu den am häufigsten nachgewiesenen Arzneimitteln in europäischen Gewässern (Ternes, 1998; Aus der Beek et al., 2016). Es dient in dieser Untersuchung sowohl als pharmazeutische Zielsubstanz als auch als sensitiver Indikator für die Wirksamkeit des Reaktors gegenüber strukturell komplexen cyclischen Verbindungen (Joss et al., 2006; Ternes und Joss, 2006).

Diatrizoat (DTZ) ist ein jodiertes Röntgenkontrastmittel, dessen stark halogenierte aromatische Struktur es zu einem der persistentesten organischen Mikroverunreinigungen macht, die derzeit in der Wasseraufbereitung identifiziert werden (Huber et al., 2003). Seine sehr niedrige Geschwindigkeitskonstante für die direkte Ozonreaktion ordnet es am extrem resistenten Ende des Reaktivitätsspektrums ein, und seine Einbeziehung ermöglicht eine kritische Beurteilung, ob die durch photokatalytische Ozonisierung erzeugten Hydroxylradikal-Reaktionswege in der Lage sind, einen signifikanten Abbau von Substanzen zu erreichen, die gegenüber molekularem Ozon praktisch inert sind. Saccharin (SAC) und Acesulfam-K (ACK) sind künstliche Süßstoffe, die in Lebensmitteln, Getränken und pharmazeutischen Produkten weit verbreitet sind. Der besondere Wert von ACK als Zielsubstanz liegt in seinem nahezu konservativen Verhalten bei der konventionellen Abwasserbehandlung und seiner breiten Verwendung als Abwasserindikator in Umweltüberwachungsprogrammen; seine Reaktionsfähigkeit auf fortgeschrittene Oxidationsverfahren ist daher ein sensitiver Maßstab für die Fähigkeit des Reaktors, persistente nicht-pharmazeutische organische Mikroverunreinigungen zu behandeln (Ternes und Joss, 2006).

5.2.1. Zielkennzahlen

Die Leistungsbewertung basierte auf drei sich ergänzenden Indikator Kategorien, die den multidimensionalen Charakter der Bewertungsziele widerspiegeln.

Wirksamkeitskennzahlen quantifizieren den Grad der Schadstoffelimination und der Mineralisierung organischer Stoffe, der unter den jeweiligen Behandlungsbedingungen erreicht wird. Der primäre Wirksamkeitsindikator ist die Abscheidungsleistung einzelner Zielsubstanzen, definiert als $\eta = (1 - c_{\text{out}} / c_{\text{in}}) \times 100 \%$, wobei c_{in} und c_{out} die gemessenen Konzentrationen der jeweiligen Verbindung im Zulauf bzw. im Ablauf darstellen.

Die Reduktion des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), ausgedrückt als prozentuale Abnahme der Gesamtkonzentration an organischem Kohlenstoff im Vergleich zur unbehandelten Probe, dient als primäre Mineralisationskennzahl und liefert ein integriertes Maß für die gesamte Zerstörung organischer Substanzen über alle getesteten Behandlungskonfigurationen hinweg.

Effizienzmetriken charakterisieren den Energie- und Chemikalieneinsatz, der erforderlich ist, um die beobachteten Behandlungsergebnisse zu erzielen. Der spezifische Energiebedarf (E_{spec} , kWh/m³) wird aus dem Gesamtstromverbrauch aller Reaktorkomponenten – UV-C-Lampen, Ozongenerator, Umwälz- und Zufuhrpumpen sowie Zusatzausrüstung – berechnet und auf das behandelte Wasservolumen normiert.

Sicherheits- und Umweltkennzahlen befassen sich mit den sekundären Auswirkungen und betrieblichen Einschränkungen, die mit dem Behandlungssystem verbunden sind. Dazu gehören die Wirksamkeit der Ozonabgasbehandlung und die Einhaltung der Grenzwerte für die berufliche Exposition gegenüber Umgebungs-Ozon und UV-Strahlung gemäß den deutschen Arbeitsschutzvorschriften, das Fehlen einer signifikanten Übertragung von Schadstoffen in sekundäre Abfallströme sowie die Überwachung von Matrix-Interferenzeffekten, die unter realen Abwasserbedingungen die Behandlungsleistung beeinträchtigen oder unbeabsichtigte Nebenprodukte hervorrufen könnten.

5.3. Stand der Technik und Wege zur Skalierung

Die wissenschaftliche Grundlage für die photokatalytische Ozonisierung als Strategie zur destruktiven Beseitigung schwer abbaubarer organischer Mikroverunreinigungen ist in der wissenschaftlichen Literatur gut etabliert, und die mechanistischen Prinzipien, die ihrer Wirksamkeit zugrunde liegen, wurden im Labormaßstab gründlich charakterisiert.

Die drei konstituierenden Prozessmechanismen, darunter direkte Ozonisierung, UV-C-Photolyse und photokatalytische Ozonisierung mit TiO₂, tragen jeweils unabhängig voneinander zum Abbau von Mikroverunreinigungen bei, und ihr gleichzeitiges Wirken erzeugt synergistische Wechselwirkungen durch die Bildung sich selbst verstärkender Radikalketten, die die additive Leistung der einzelnen Prozesse deutlich übertreffen.

Die direkte Ozonisierung verläuft über zwei parallele Reaktionswege. Molekulares Ozon ist ein selektives elektrophiles Oxidationsmittel, das elektronenreiche Strukturelemente, aromatische Ringe mit Hydroxyl- oder Aminosubstituenten, olefinische Doppelbindungen und stickstoffhaltige Heterocyclen angreift, wobei die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung je nach struktureller Beschaffenheit der Zielverbindung mehrere Größenordnungen umfassen (von Gunten, 2003; Huber et al., 2003). Die spontane Zersetzung von gelöstem Ozon in wässriger Lösung, die durch Hydroxidionen initiiert und durch das Vorhandensein gelöster organischer Substanzen beschleunigt wird, erzeugt über einen Kettenmechanismus Superoxid-Radikalanionen und Hydroxylradikale (Stachelin und Hoigné, 1985; von Gunten, 2003). Diese sekundären Oxidationsmittel sind deutlich weniger selektiv als molekulares Ozon und reagieren mit organischen Verbindungen mit Geschwindigkeiten, die nahezu diffusionsgesteuert sind, wodurch der Abbau von Molekülen ermöglicht wird, die gegenüber direktem Ozonangriff weitgehend inert sind. UV-C-Bestrahlung bei 254 nm spaltet gelöstes Ozon mit hoher Quanteneffizienz und erzeugt dabei Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt, das anschließend einer homolytischen Spaltung unterliegt, wodurch pro Ozonmolekül zwei Hydroxylradikale entstehen (Glaze et al., 1987; Rosenfeldt et al., 2006). Dieser Weg beschleunigt die Bildung von Hydroxylradikalen im Vergleich zur Ozonisierung im Dunkeln erheblich und hält die Radikalbildung während der gesamten Bestrahlungsdauer aufrecht. Der kombinierte UV/O₃-Prozess erreicht daher einen wesentlich höheren Grad an organischer Kohlenstoffmineralisierung als Ozon allein, wie in zahlreichen Pilot- und Großanlagenanwendungen zur Trinkwasserveredelung und zur fortgeschrittenen Abwasserbehandlung nachgewiesen wurde (Huber et al., 2005; Rosenfeldt et al., 2006; Glaze et al., 1987).

Die heterogene Photokatalyse mit TiO_2 unter UV-C-Bestrahlung erzeugt Elektron-Loch-Paare an der Halbleiteroberfläche. Die Löcher im Valenzband reagieren direkt mit adsorbierten organischen Molekülen oder mit Oberflächenwassermolekülen und erzeugen Hydroxylradikale, während Elektronen im Leitungsband gelösten Sauerstoff reduzieren und Superoxidradikalanionen sowie andere reaktive Sauerstoffspezies bilden (Fujishima und Honda, 1972; Herrmann, 1999). Das gleichzeitige Vorhandensein von gelöstem Ozon erhöht die photokatalytischen Abbauraten erheblich, indem es als effizienter Elektronenakzeptor fungiert, die Elektron-Loch-Rekombination unterdrückt und durch die Ozonreduktion mittels photokatalytisch erzeugter Superoxidradikale zusätzliche Hydroxylradikale erzeugt (Mecha und Chollom, 2020; Mehrjouei et al., 2015; Nawrocki und Kasprzyk-Hordern, 2010). Das kombinierte $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ -System wirkt somit über einen sich gegenseitig verstärkenden Mechanismus, bei dem jede Komponente die Radikalausbeute der anderen verstärkt, und die daraus resultierende Gesamtoxidationskapazität übersteigt bei weitem das, was jeder einzelne Prozess für sich allein leisten kann. Die in der Literatur beschriebenen Synergieeffekte (Mehrjouei et al., 2014 & 2015) sind besonders ausgeprägt bei Verbindungen, die gegenüber direktem Ozonangriff resistent sind, wie jodierte Kontrastmittel, halogenierte Derivate und Benzotriazole, und zeigen sich am deutlichsten in Reaktorkonstruktionen, die die gleichzeitige Wechselwirkung aller drei reaktiven Komponenten an der Flüssig-Feststoff-Grenzfläche maximieren (Mecha und Chollom, 2020; Mehrjouei et al., 2015).

Trotz dieser gut charakterisierten wissenschaftlichen Grundlage stößt die Übertragung der photokatalytischen Ozonierung von Labordemonstrationen auf zuverlässig funktionierende, wirtschaftlich wettbewerbsfähige und praktisch einsetzbare Systeme auf anhaltende technische Hindernisse.

An erster Stelle steht dabei die Herausforderung der Katalysatorimmobilisierung. Während suspendierte TiO_2 -Suspensionen aufgrund ihrer maximalen Oberfläche und gleichmäßigen UV-Zugänglichkeit die höchste massenspezifische photokatalytische Aktivität erreichen, erfordert ihre praktische Anwendung eine kostspielige und energieintensive nachgeschaltete Katalysatorrückgewinnung durch Filtration oder Sedimentation, und ihre Skalierbarkeit ist stark eingeschränkt. Konfigurationen mit immobilisierten Katalysatoren, bei denen TiO_2 auf feste Trägeroberflächen im Reaktor aufgebracht wird, umgehen das Problem der Abtrennung, erzielen jedoch typischerweise geringere volumetrische Abbauraten aufgrund der reduzierten zugänglichen Oberfläche und des diffusionsbegrenzten Stofftransports an der Fest-Flüssig-Grenzfläche (Herrmann, 1999; Mecha und Chollom, 2020; Mehrjouei et al., 2015). Die langfristige mechanische und photokatalytische Stabilität der Katalysatorbeschichtung unter hydraulischer Scherung, chemischer Oxidation durch Ozon und UV-induzierter photochemischer Belastung ist ein weiterer kritischer Aspekt, da eine Ablösung der Beschichtung und ein allmählicher Aktivitätsverlust über die Betriebsdauer die Zuverlässigkeit des Systems für den Dauereinsatz direkt untergraben.

Ein effizienter Gas-Flüssigkeits-Ozon-Massentransfer stellt eine zweite grundlegende technische Herausforderung dar, da die begrenzte Wasserlöslichkeit von Ozon und dessen schneller Verbrauch durch gelöste organische Stoffe bedeuten, dass die Aufrechterhaltung angemessener gelöster Ozonkonzentrationen im gesamten aktiven Reaktorvolumen eine sorgfältige Beachtung der Gas-Flüssigkeits-Kontaktgeometrie, der Blasenbildung und der Strömungshydrodynamik erfordert (von Gunten, 2003; Nawrocki und Kasprzyk-Hordern, 2010). Die Verteilung der UV-Strahlungsintensität ist von ähnlicher Bedeutung: In Reaktorkonfigurationen mit großen photokatalytischen Oberflächen können räumliche Heterogenitäten der Strahlungsintensität aufgrund von geometrischer Abschattung, Rückstreuung und Absorption durch die Wasserschicht zu einer erheblichen Unterauslastung der Katalysatoroberfläche und einer ungleichmäßigen Behandlungsleistung führen. Schließlich

führt die Matrixzusammensetzung von realem Abwasser, die gelöste natürliche organische Substanz, kolloidales Material, Schwebstoffe und anorganische Radikalfänger wie Karbonat, Bikarbonat und Chlorid umfasst, zu einem konkurrierenden Ozon- und Radikalverbrauch, der den für produktive Reaktionen mit den Ziel-Mikroverunreinigungen verfügbaren Oxidationsmittelanteil erheblich reduziert (Stahelin und Hoigné, 1985; von Gunten, 2003; Huber et al., 2005). Diese Matrixeffekte, die in Laborstudien mit synthetischen Modelllösungen in gepuffertem ultrareinem Wasser nicht erfasst werden, stellen eine der praktisch bedeutendsten Herausforderungen für die zuverlässige Leistung photokatalytischer Ozonierungssysteme in realen Einsatzkontexten dar.

Zusammengenommen erklären diese Hindernisse, warum nur wenige photokatalytische Ozonierungssysteme unter realen Abwasserbehandlungsbedingungen bei Durchflussraten und Verweilzeiten, die für praktische Anwendungen relevant sind, rigoros evaluiert wurden. In diesem Bereich fehlten validierte Leistungsdaten im Demonstrationsmaßstab, anhand derer die Marktreife beurteilt werden könnte, und diese Lücke in der Evidenzbasis stellte ein erhebliches Hindernis für die Einführung der Technologie durch Wasserversorger und Anlagenbetreiber dar.

5.4. Lösungsorientierter Ansatz und Innovation (RenPhOzo)

5.4.1. Kernprinzip der Funktionsweise

Der von der TruTraTec GmbH entwickelte und patentierte RenPhOzo-Reaktor (DPMA-Anmeldungsnummer 2020100912412800DE) ist als planarer Fallfilm-Photoreaktor konzipiert, bei dem die Geometrie und Hydrodynamik des Systems die oben beschriebenen wesentlichen technischen Herausforderungen der photokatalytischen Ozonisierung von vornherein lösen.

Das Reaktorgehäuse, gefertigt aus Edelstahl der Güteklasse 316 mit Gesamtabmessungen von $0,7\text{ m} \times 0,7\text{ m} \times 1,7\text{ m}$, beherbergt acht parallele Borosilikatglasplatten, die mit einer dauerhaft immobilisierten photokatalytischen TiO_2 -Beschichtung versehen sind. Zwölf UV-C-Lampen sind in den abwechselnden Kanälen zwischen den Platten angeordnet, wodurch jede Glasoberfläche beidseitig bestrahlt wird und die Gleichmäßigkeit der UV-Strahlungsverteilung über die gesamte aktive photokatalytische Fläche von 4 m^2 maximiert wird. Eine schematische Darstellung des zusammengebauten Reaktors ist in Abb. 1 zu sehen.

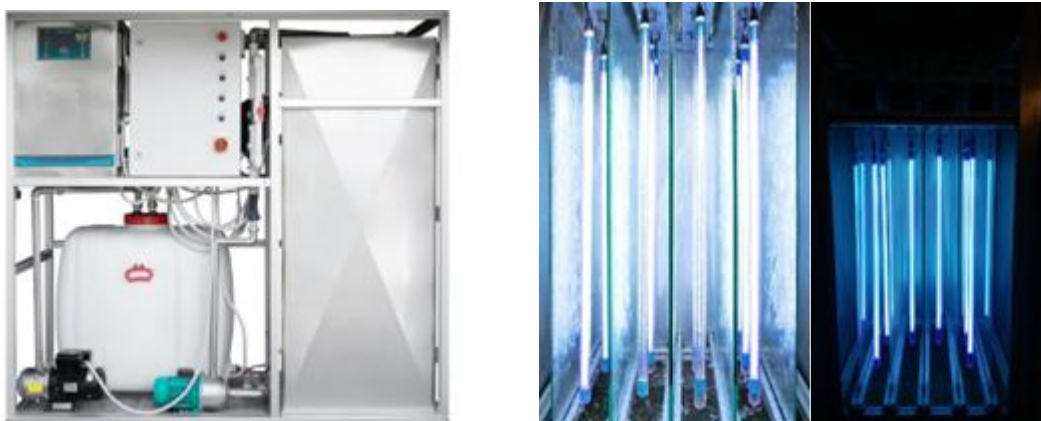


Abb. 1. RenPhOzo, der Prototyp zur Aufbereitung von Wasser und Abwasser mittels photoassistierter AOP

Das zu behandelnde Wasser tritt am oberen Ende der Glasplattenanordnung durch einen hydraulischen Verteiler in den Reaktor ein, der so ausgelegt ist, dass eine gleichmäßige

Durchflussbelastung über alle acht Platten gewährleistet ist. Dabei bilden sich dünne Fallfilme, die unter kontinuierlicher beidseitiger UV-C-Bestrahlung durch die Schwerkraft über die gesamte Höhe der mit TiO₂ beschichteten Oberflächen abfließen. Ozon wird vor Ort aus der Umgebungsluft mithilfe eines integrierten Sauerstoffkonzentrators und eines Koronaentladungsgenerators erzeugt und einem speziellen Gasinjektor zugeführt, der stromaufwärts des Reaktoreinlasses positioniert ist. Dort wird ein intensiver Gas-Flüssigkeits-Kontakt mit dem Zuflusswasser hergestellt, bevor das ozonisierte Wasser in den Fallfilmabschnitt gelangt. Dieser Vormischschritt ist mechanistisch wichtig: Er stellt sicher, dass die Konzentration an gelöstem Ozon im Wasserfilm im Moment des Kontakts mit der photokatalytischen Oberfläche maximiert wird, sodass alle drei reaktiven Komponenten – gelöstes Ozon, UV-C-Photonen und der TiO₂-Katalysator – gleichzeitig an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeitsfilm und fester Oberfläche interagieren, wo der Abbau der Zielverbindung stattfindet.

Die Fallfilmkonfiguration bietet mehrere inhärente technische Vorteile für die photokatalytische Ozonisierung. Der dünne Flüssigkeitsfilm minimiert die optische Weglänge durch die Wasserschicht, wodurch die UV-Dämpfung im Vergleich zu Tiefbett- oder Tauchreaktorgeometrien erheblich reduziert wird und sichergestellt wird, dass die UV-C-Bestrahlungsstärke an der Katalysatoroberfläche auch in Gewässern mit mäßiger UV-Absorption effektiv aufrechterhalten wird (Mahyar et al., 2017). Die kontinuierliche Erneuerung der Flüssigkeitsfilmoberfläche nach unten sorgt für eine dynamische Exposition des Flüssigkeitsvolumens gegenüber der photokatalytischen Oberfläche und überwindet damit den Massentransferverlust, der immobilisierte Katalysatorsysteme in statischen oder langsam fließenden Kontaktkonfigurationen einschränkt. Der durch die Schwerkraft bedingte Filmfluss entlang der Katalysatoroberfläche übt zusätzlich einen sanften Scherkraft-Wascheffekt aus, der die Ansammlung von Mineralablagerungen, Biofilmen und organischen Ablagerungen auf der TiO₂-Oberfläche verhindert und dadurch die Betriebslebensdauer verlängert sowie die photokatalytische Aktivität zwischen den planmäßigen Wartungsintervallen aufrechterhält. Die mit der TiO₂-Beschichtung versehenen Glasscheiben sind als einzeln austauschbare Komponenten konzipiert und bieten einen praktischen und kostengünstigen Weg zur Erneuerung der Katalysatoroberfläche, ohne dass eine Demontage des Reaktors oder längere Ausfallzeiten erforderlich sind. Die UV-C-Lampen sind so angeordnet, dass sie leicht zugänglich sind und ein einzelner Lampenwechsel möglich ist, ohne den Betrieb benachbarter Reaktormodule zu unterbrechen. Das System unterstützt sowohl den Einmal- als auch den Kreislaufbetrieb: Im Einmalbetrieb durchläuft das Wasser den Reaktor einmalig mit Durchflussraten von bis zu 3.000 l/h; im Kreislaufbetrieb wird das behandelte Wasser kontinuierlich durch den Reaktor zurückgeführt, wodurch kumulative Behandlungszeiten von bis zu 60 Minuten und mehr für Anwendungen erreicht werden können, die einen höheren Mineralisierungsgrad erfordern.

5.4.2. Abgrenzung von Stoffübertragungsprozessen

Das RenPhOzo-System gehört zur Kategorie der destruktiven Behandlungstechnologien, was es grundlegend von den physikalischen Trennungs- und Adsorptionsprozessen unterscheidet, die derzeit die Praktiken der tertiären und viertstufigen Behandlung dominieren.

Die Adsorption mit granuliertem und pulverförmigem Aktivkohle erreicht hohe Abscheidungsgrade für ein breites Spektrum an hydrophoben und mäßig polaren Mikroverunreinigungen, konzentriert jedoch die gesamte Schadstofflast in der verbrauchten Adsorptionsmasse, die anschließend durch thermische Reaktivierung bei Temperaturen über 700 °C regeneriert oder als Sondermüll entsorgt werden muss. Der Regenerationszyklus ist äußerst energieintensiv und verursacht laufende Betriebskosten, die direkt mit der organischen

Belastung der behandelten Wassermatrix und der Häufigkeit der Adsorptionsmittlerschöpfung skalieren. Hochdruck-Membrantechnologien wie Nanofiltration und Umkehrosmose bieten wirksame physikalische Barrieren gegen das Eindringen von Mikroverunreinigungen, erzeugen jedoch konzentrierte Retentatströme, die einer separaten Behandlung oder Entsorgung bedürfen, und ihr erheblicher Energiebedarf stellt ein anerkanntes Hindernis für den großtechnischen Einsatz dar. Koagulation und Flockung sind zwar wirksam bei kolloidalen und partikelgebundenen Schadstoffen, eignen sich jedoch schlecht zur Entfernung gelöster, polarer Mikroverunreinigungen im Konzentrationsbereich von Nanogramm bis Mikrogramm pro Liter, der für pharmazeutische Verunreinigungen charakteristisch ist.

Im Gegensatz dazu zielt der durch das RenPhOzo-System verkörperte AOP-Ansatz auf die chemische Zerstörung der Zielsubstanzen durch Mineralisierung zu Kohlendioxid, Wasser und anorganischen Ionen ab, wodurch die Schadstoffbelastung aus dem Gewässersystem vollständig beseitigt wird, anstatt sie in einen sekundären Abfallstrom zu verlagern. Dieser Unterschied hat direkte praktische Auswirkungen auf die Gesamtlebenszykluskosten der Behandlung, einschließlich der vermiedenen Kosten für die Sekundärabfallentsorgung und thermische Regeneration, auf die langfristige Nachhaltigkeit der Behandlungsanlage sowie auf deren Übereinstimmung mit dem Umweltmanagementprinzip, wonach die Zerstörung von Schadstoffen der Verlagerung vorzuziehen ist, wo immer dies technisch machbar und wirtschaftlich vertretbar ist. Die Entstehung von Sekundärabfallströmen wird somit im Vergleich zu adsorbentienbasierten Alternativen minimiert, und das System vermeidet das Risiko der Desorption und erneuten Freisetzung von akkumulierten Mikroverunreinigungen aus verbrauchten oder unsachgemäß entsorgten Adsorptionsmaterialien.

5.4.3. Systemskalierbarkeit und modulare Architektur

Die modulare Architektur des RenPhOzo-Systems ermöglicht eine flexible und schrittweise Skalierung der Behandlungskapazität durch den parallelen Einsatz zusätzlicher Reaktoreinheiten, ohne dass die interne Geometrie der einzelnen Einheit, die Spezifikation der photokatalytischen Oberfläche oder die validierten Betriebsparameter geändert werden müssen.

Dieser Ansatz hat wichtige praktische Auswirkungen auf die Markteinführung in einer Vielzahl von Anwendungskontexten, von kompakten Punktquellenanlagen in Krankenhäusern, pharmazeutischen Produktionsstätten und Forschungseinrichtungen, wo die Zuflussmengen zwar moderat sein mögen, die Konzentrationen an Mikroverunreinigungen jedoch typischerweise erhöht sind und starke Argumente für eine dedizierte Vor-Ort-Behandlung sprechen, bis hin zu größeren kommunalen Anwendungen als vierte Behandlungsstufe, die nach der konventionellen sekundären biologischen Behandlung integriert wird. Auf der in diesem Projekt untersuchten Demonstrationsgröße stellt ein Nenndurchsatz von 3.000 l/h bei einer Stellfläche der Anlage von 0,7 m × 0,7 m eine physikalisch handhabbare Größenordnung für die Integration in Wasserversorgungsanlagen dar, und der modulare Erweiterungsweg bietet einen klaren und technisch glaubwürdigen Weg zu Behandlungskapazitäten, die für die Durchflussmengen kommunaler Kläranlagen relevant sind, ohne dass neue technische Ansätze, separate Sicherheitszertifizierungsprozesse oder wesentlich andere betriebliche Kompetenzen erforderlich sind.

5.5. Projektumsetzungs- und Arbeitsplan

Das Projekt gliederte sich in acht aufeinanderfolgende und sich teilweise überschneidende Arbeitsphasen, die darauf ausgelegt waren, methodisch von der Standort- und Infrastrukturvorbereitung über die systematische experimentelle Charakterisierung und

iterative Optimierung bis hin zur langfristigen wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Bewertung voranzuschreiten.

Die erste Phase umfasste die Schaffung des Kooperationsrahmens mit dem Betreiber des Demonstrationsstandorts sowie die Festlegung von Probenahmeprotokollen, Anforderungen an die Abwassercharakterisierung und Verpflichtungen zur Leistungsüberwachung. Die Standortauswahl und -vorbereitung, einschließlich des Anschlusses an die Versorgungsnetze, der Installation von Maßnahmen zur Ozonrückhaltung und der Einrichtung der UV-Sicherheitsinfrastruktur, bildete die zweite Phase und wurde vor der Reaktorinstallation abgeschlossen.

Die Systeminstallation, die Prozessintegration und die formale Bewertung des Sicherheitskonzepts, einschließlich der Risikobewertungen am Arbeitsplatz hinsichtlich der Ozon- und UV-C-Exposition gemäß den geltenden deutschen Arbeitsschutzvorschriften, bildeten die dritte Phase, deren erfolgreicher Abschluss durch interne Audits entsprechend den Projektmeilensteinen M1 und M2 dokumentiert wurde.

Der systematische Messbetrieb und die Optimierung der Behandlungsbedingungen, die das gesamte in Kapitel 6 dieses Berichts beschriebene Versuchsprogramm abdeckten, bildeten die vierte und analytisch intensivste Phase, wobei die Meilensteine M3 und M4 dem Abschluss der vorläufigen Charakterisierungsversuche bzw. des Optimierungsprogramms entsprachen. Die gezielte Energieüberwachung und die Ableitung vorläufiger Betriebskostenschätzungen aus den erfassten Energieverbrauchs- und Durchsatzdaten bildeten die fünfte Phase, wobei der Meilenstein M5 den Abschluss der Energiebewertung markierte.

Parallel zum Messprogramm wurde als sechste Phase eine strukturierte Analyse potenzieller Leistungsbeeinträchtigungen durchgeführt, die den Einfluss von Schwebstoffen, sofern vorhanden, auf die UV-Transmission und die Zugänglichkeit der Katalysatoroberfläche, die Auswirkungen gelöster organischer Stoffe auf den Ozon- und Radikalverbrauch sowie die Auswirkungen von Wasserhärte und Alkalität auf die Behandlungswirksamkeit unter verschiedenen Matrixbedingungen umfasste. Als siebte Phase wurde eine iterative Systemüberarbeitung auf der Grundlage der Erkenntnisse aus dem Messprogramm und der Störungsanalyse durchgeführt, einschließlich der in Abschnitt 7.2 ausführlich beschriebenen Verbesserungen der Abdichtung, Anpassungen der Ozondosis und Änderungen der Durchflussrate. Die achte und letzte Phase umfasst die umfassende wissenschaftliche und wirtschaftliche Langzeitauswertung aller gesammelten Daten sowie die Erstellung dieses Abschlussberichts.

6. Materialien und Methoden

6.1. Prozessparameter und Kontrollvariablen

Die systematische Charakterisierung und iterative Optimierung des RenPhOzo-Reaktors erforderte die kontinuierliche Überwachung und kontrollierte Anpassung einer umfassenden Reihe von Prozessparametern, die hydraulische, chemische, photochemische und wasserqualitative Aspekte umfassten. Die wichtigsten hydraulischen Parameter, die während aller Versuchsphasen überwacht wurden, waren der volumetrische Wasserdurchfluss Q (ausgedrückt in m^3/h), die entsprechende hydraulische Verweilzeit im Reaktor (ausgedrückt in Sekunden für Einmal-Durchlauf-Versuche und in Minuten für den Recycling-Betrieb) sowie die momentane hydraulische Belastung, verteilt über die aktive Fallfilm-Oberfläche.

Zu den ozonbezogenen Parametern gehörten der Massenstrom des in das System eingeleiteten Ozons, ausgedrückt sowohl in absoluten Werten (mg/min) als auch normiert auf den

Wasserdurchfluss (mg/L oder g/m³), die Ozonkonzentration in der Gasphase sowohl im Einlass- als auch im Abgasstrom (mg/L), den volumetrischen Gasdurchfluss durch den Ozongenerator und den Reaktor (L/min) sowie die Konzentration von gelöstem Ozon im Wasserstrom an repräsentativen Probenahmestellen innerhalb und stromabwärts des Reaktors. Das Restozon im gasförmigen Abgas und im behandelten Abwasser wurde überwacht, um die Ozonausnutzungseffizienz zu bewerten, potenzielle Verluste durch die Reaktoreinhausung zu quantifizieren und die Einhaltung der Grenzwerte für die berufliche Exposition gegenüber Umgebungsoson sicherzustellen.

Zu den während des Messprogramms überwachten Parametern des UV-C-Systems gehörten die nominelle elektrische Leistungsaufnahme jeder Lampenquelle (W) sowie die aus radiometrischen Kalibrierungsmessungen abgeleitete geschätzte Bestrahlungsstärke an der Katalysatoroberfläche (mW/cm²), die durch den Gehalt an gelösten organischen Stoffen und die Trübung beeinflusst wird und den effektiven Photonenfluss bestimmt, der an die TiO₂-Oberfläche abgegeben wird. Zu den wasserchemischen Parametern, die sowohl für die Behandlungsleistung als auch für die Systemstabilität relevant waren, gehörten der pH-Wert, die Temperatur (°C), die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff (µg/L oder mg/L, je nach Matrix), die UV-Absorption bei 254 nm (UV₂₅₄) als Ersatzmaß für den Gehalt an aromatischen organischen Stoffen und den Ozonbedarf sowie die Konzentrationen der einzelnen Ziel-Mikroverunreinigungen über das gesamte Messprogramm hinweg.

6.2. Chemikalien

Alle in den experimentellen Arbeiten verwendeten Zielverbindungen waren von höchster handelsüblicher analytischer oder Forschungsreinheit und wurden von etablierten Lieferanten für Laborchemikalien bezogen. Acesulfam-K (CAS 55589-62-3, Reinheit ≥99 %) und Sulfamethoxazol (CAS 723-46-6, analytische Reinheit) wurden von Glentham Life Sciences Ltd (Corsham, Großbritannien) geliefert. Carbamazepin (CAS 298-46-4, Reinheit 98 %) und 1H-Benzotriazol (CAS 95-14-7, Reinheit 99 %) wurden von Thermo Scientific (Kandel, Deutschland) bezogen. Diatrizoesäure (CAS 117-96-4, Reinheit ≥98 %) wurde von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd (TCI Europe, Zwijndrecht, Belgien) bezogen. Saccharin (CAS 81-07-2, analytische Qualität) wurde von Grüssing GmbH Analytica (Filsum, Deutschland) geliefert. Indigotrisulfonat (Analysereinheit), das ausschließlich als kolorimetrischer Referenzstandard für den Validierungstest für gelöstes Ozon verwendet wurde, wurde von der Riedel de Haën AG (Seelze, Deutschland) bezogen.

Kalibrierstandards und Spike-Lösungen für das LC-MS/MS-Analyseprogramm wurden aus Einzelverbindungen-Stammlösungen hergestellt, die je nach Löslichkeitseigenschaften der jeweiligen Verbindung in Methanol in HPLC-Qualität oder ultrareinem Wasser gelöst wurden. Die Stammlösungen wurden in Konzentrationen hergestellt, die etwa 1.000-mal höher waren als die angestrebte experimentelle Konzentration in der behandelten Wassermatrix, und innerhalb ihrer validierten Stabilitätszeiträume verwendet. Arbeitsstandardmischungen wurden für jede Analysecharge frisch hergestellt, um eine Signalverschlechterung durch Konzentrationsverluste im Laufe der Zeit zu vermeiden.

6.3. Instrumente

Die quantitative Analyse der Ziel-Mikroverunreinigungen über den gesamten im Versuchsprogramm vorkommenden Konzentrationsbereich, der mehrere Größenordnungen von niedrigen ng/L in Trinkwassermatrizen bis zu mittleren µg/L in synthetischem und realem Abwasser umfasst, wurde mittels Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie unter Verwendung eines HPLC-Systems der Agilent 1290 Infinity II-Serie

(Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland), gekoppelt an ein SCIEX QTRAP 6500+ Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Sciex, Darmstadt, Deutschland). Diese Instrumentenkombination bietet die Empfindlichkeit, Selektivität und den Dynamikbereich, die für eine zuverlässige Quantifizierung von Arzneimittelrückständen in Spurenkonzentrationen in komplexen Matrices erforderlich sind.

Die Fraktionierung des gelösten organischen Kohlenstoffs und die Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung wurden mit einem Flüssigchromatographie-System zur Detektion von organischem Kohlenstoff (LC-OCD), Modell 8 (DOC-Labor Huber, Karlsruhe, Deutschland), durchgeführt.

Die Ozonüberwachung erfolgte mit zwei sich ergänzenden Gerätesystemen: einem Gasphasen-Ozonanalysator (EL-200; Eltech Ozone, Indien) zur kontinuierlichen Messung der Ozonkonzentration in den Einlass- und Abgasströmen sowie einem Online-Sensor zur Überwachung von gelöstem Ozon (DOZ-6300; Eltech Ozone) zur Echtzeitmessung von gelöstem Ozon im Wasserstrom am Reaktorauslass.

Die Ozonerzeugung vor Ort erfolgte mit einem Eltech Ozone EL-OZ-O-Serie-25-Koronaentladungs-Ozongenerator (Nennleistung 25 g/h), der von einem Eltech Ozone 5-LPM-Sauerstoffkonzentrator gespeist wurde. Dieser lieferte ein trockenes, sauerstoffangereichertes Speisegas an die Ozonentladungskammer und ermöglichte eine präzise Einstellung der Ozonkonzentration und des Massendurchflusses durch unabhängige Steuerung der Generatorentladungsleistung und der Speisegasströmungsrate. UV-Vis-Spektralphotometrie-Messungen zur Validierung des gelösten Ozons und zur Bestimmung der UV₂₅₄-Absorption wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 2 Zweistrahl-UV-Vis-Spektralphotometer (Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen, Deutschland) durchgeführt.

6.4. Analytische Techniken

Angesichts des Zielkonzentrationsbereichs, der je nach Matrix von niedrigen Nanogrammwerten bis zu mehreren Mikrogramm pro Liter reicht, wurden alle quantitativen Bestimmungen der Zielmikroverunreinigungen mittels LC-MS/MS-Analyse durchgeführt.

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer C18-Analysesäule mit Umkehrphase unter Verwendung eines binären Gradientenelutionsprogramms, das für die gleichzeitige Trennung aller Zielverbindungen optimiert war, wobei ein Mobilphasensystem aus gepufferter wässriger Phase und organischem Modifikator bei kontrolliertem pH-Wert eingesetzt wurde, um ein reproduzierbares Ionisationsverhalten und eine konsistente Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten über alle Analysechargen hinweg sicherzustellen.

Die Entfernung von gelöstem organischem Kohlenstoff wurde durch zwei komplementäre Ansätze charakterisiert. Die Gesamt-DOC-Konzentration in jeder Probe wurde durch katalytische Hochtemperaturverbrennung auf einem kalibrierten TOC-Analysator bestimmt, nachdem die Probe durch 0,45-µm-Membranen filtriert worden war, um partikuläre Kohlenstoffanteile zu entfernen.

Die Konzentrationen an gelöstem Ozon wurden während der Experimente kontinuierlich mit dem Inline-Elektrochemiesensor DOZ-6300 überwacht. Diese Online-Messungen wurden systematisch anhand von Offline-kolorimetrischen Bestimmungen unter Verwendung der Indigotrisulfonat-Spektralphotometrie-Methode validiert, bei der die Bleichung von Indigotrisulfonat durch gelöstes Ozon bei pH 2 bei einer Wellenlänge von 600 nm gemäß dem von Bader und Hoigné beschriebenen Verfahren quantifiziert wurde. Die UV₂₅₄-Absorption jeder Probe wurde in einer Quarzküvette mit 1 cm Weglänge bei Umgebungstemperatur gemessen, was einen schnellen und reproduzierbaren Indikator für den Gehalt an aromatischen

organischen Stoffen und einen betrieblich praktikablen Ersatzparameter für die Abschätzung des Ozonbedarfs lieferte.

6.5. Energiemonitoring und Leistungskennzahlen

Die aus diesen Messungen abgeleiteten primären Energieeffizienzindikatoren sind der spezifische Energiebedarf E_{spec} , definiert als die gesamte verbrauchte elektrische Energie (kWh) geteilt durch das Volumen des behandelten Wassers (m^3). Die Betriebsenergiekostenkomponente C_E wurde als Produkt aus E_{spec} und dem geltenden Strompreis (€/kWh) geschätzt und bildet den primären energiebezogenen Term in vorläufigen Berechnungen der Behandlungskosten. Die Energie zur Ozonerzeugung wurde in die Gesamtenergiebilanz des Systems einbezogen.

6.6. Datenanalyse und Statistik

Alle experimentellen Daten wurden gemäß den etablierten Praktiken für umweltchemische Untersuchungen verarbeitet und interpretiert, wobei besonderes Augenmerk auf die Herausforderungen der Quantifizierung niedriger Konzentrationen in komplexen Matrices und die inhärente Variabilität der Prozessbedingungen während des Pilotbetriebs gelegt wurde.

Steady-State-Betriebsbedingungen für Experimente im Recyclingmodus wurden betrieblich als der Zeitraum nach einer anfänglichen Systemanpassungsphase definiert, der typischerweise die ersten zwei bis drei Rezirkulationszyklen umfasste, während derer sich die Reaktorhydraulik, die Ozonlösungsleistung und die Leistung der UV-C-Lampe auf $\pm 5\%$ ihrer Zielwerte stabilisiert hatten. Nur Daten, die unter bestätigten Steady-State-Bedingungen gewonnen wurden, flossen in die quantitative Analyse der Behandlungsleistung und Kinetik ein.

Die Berechnungen der Abbauleistung basierten bei Einmal-Durchlauf-Experimenten auf den gemessenen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf und bei Experimenten im Recycling-Modus auf den Anfangs- und Endkonzentrationen, wobei jeder angegebene Konzentrationswert den arithmetischen Mittelwert von mindestens dreifach durchgeführten analytischen Bestimmungen darstellte. Die Messunsicherheit wurde durch die Standardfortpflanzung der analytischen Unsicherheit geschätzt, wobei Beiträge aus der Kalibrierungskurvenanpassung und der Reproduzierbarkeit des Gerätesignals berücksichtigt wurden.

Eine vergleichende Analyse der Behandlungsleistung über verschiedene Prozesskonfigurationen und Wasser-Matrizen hinweg wurde anhand einer grafischen Darstellung der Verteilungen der Abbau-Effizienz über Verbindungsklassen und Betriebsbedingungen durchgeführt. Vergleiche zwischen der Basisleistung und der optimierten Leistung basierten auf angepassten Versuchsbedingungen, wobei Unterschiede in der Abbau-Effizienz als praktisch signifikant angesehen wurden, wenn sie fünf Prozentpunkte überschritten – ein Schwellenwert, der gewählt wurde, um sicherzustellen, dass die gemeldeten Verbesserungen von der kombinierten analytischen und prozessbezogenen Unsicherheit des Messsystems unterscheidbar sind.

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Voruntersuchungen: Entfernung von Arzneimitteln aus dem Leitungswasser

7.1.1. Entfernungsleistung im Recyclingmodus

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden die Entfernungseffizienzen ausgewählter Arzneimittel und künstlicher Süßstoffe in Trinkwasser (Leitungswasser) unter Rezirkulationsbetrieb über einen Zeitraum von 60 Minuten mittels dreier Behandlungsansätze evaluiert: Ozonung allein, photokatalytische Ozonung (UV + O₃) sowie Photokatalyse durch UV-C-Bestrahlung ohne Ozon. Die Zielverbindungen — Candesartan (CAN), Carbamazepin (CBZ), 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (CBZ-DiOH), Sulfamethoxazol (SMX), Valsartan (VSA), Acesulfam K (ACK), Saccharin (SAC) und Sucralose (SUC) — lagen im Leitungswasser in Ausgangskonzentrationen zwischen 25 und 750 ng/L vor, was umweltrelevante Spurenstoffkonzentrationen widerspiegelt, wie sie für mikroverunreinigungsbelastete Wassermatrizes charakteristisch sind. Die Quantifizierung erfolgte mittels LC-MS/MS-Analytik; die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

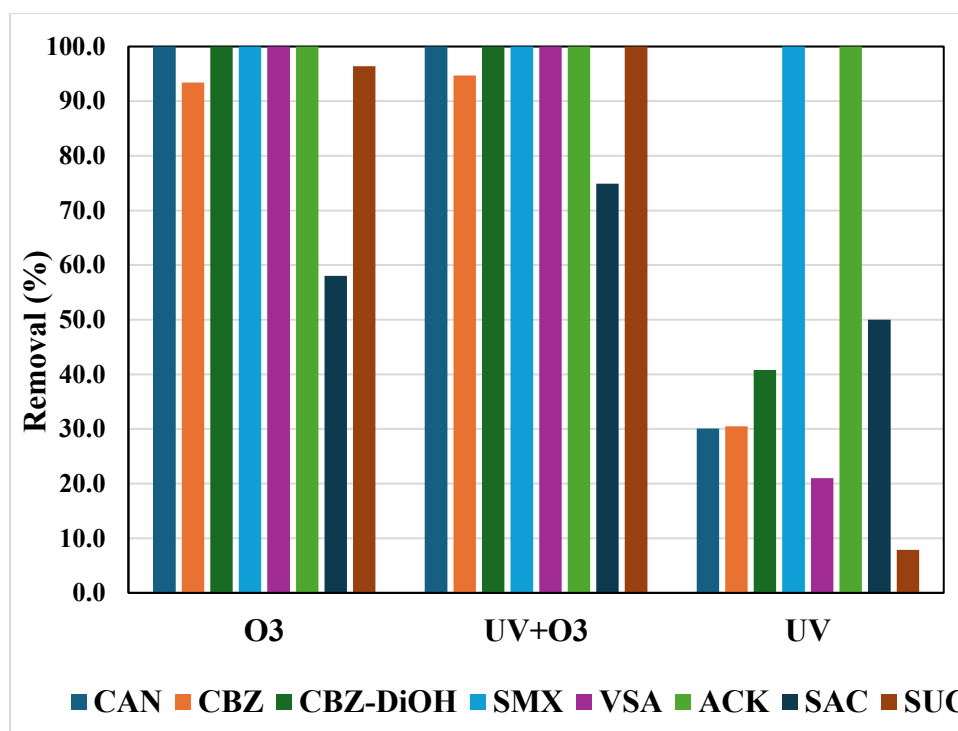


Abb. 2. Entfernung der Zielschadstoffe in Leitungswasserproben durch Ozonung, photokatalytische Ozonung (UV + O₃) und Photokatalyse (UV) im Rezirkulationsbetrieb (60 min)

Unter alleiniger Ozonung im Rezirkulationsmodus wurden für die Mehrzahl der Zielverbindungen bemerkenswert hohe Entfernungseffizienzen erzielt. Eine vollständige Entfernung (100 %) wurde für CAN (91,9 ng/L)[1], CBZ-DiOH (71 ng/L), SMX (138 ng/L), VSA (362 ng/L) und ACK (98,7 ng/L) verzeichnet, während CBZ (40,9 ng/L) und SUC (728 ng/L) Entfernungsraten von 93,4 % bzw. 96,4 % erreichten. Die niedrigste Entfernungseffizienz (58,0 %) unter den untersuchten Verbindungen wurde für SAC (49,3 ng/L) beobachtet, was auf eine vergleichsweise höhere Resistenz gegenüber dem Ozonangriff

hindeutet. Die hohe Empfindlichkeit der meisten Arzneimittel gegenüber Ozon lässt sich auf das Vorhandensein elektronenreicher funktioneller Gruppen und aromatischer Strukturelemente in ihren Molekülstrukturen zurückführen, die unter wässrigen Bedingungen bereitwillig durch Ozon oxidiert werden (von Gunten, 2003; Huber, 2003).

Die Anwendung der photokatalytischen Ozonung (UV + Ozon) steigerte die Entfernungseffizienzen weiter, insbesondere für SAC und SUC. Die SAC-Entfernung (67 ng/L) erhöhte sich von 58,0 % unter alleiniger Ozonung auf 74,9 %, und die SUC-Entfernung (673 ng/L) verbesserte sich von 96,4 % auf eine vollständige Entfernung (100 %) unter kombinierter UV- und Ozonbehandlung. Auch CBZ (567 ng/L) zeigte eine geringfügige Verbesserung von 93,4 % auf 94,7 %. Diese Steigerungen weisen auf eine synergistische Wechselwirkung zwischen UV-C-Bestrahlung, Ozon und der photokatalytischen Oberfläche hin. Das UV-C-Licht aktiviert die photokatalytische Beschichtung auf den Glasplatten, die in Kombination mit Ozon die Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS), insbesondere von Hydroxylradikalen ($\bullet\text{OH}$), fördert (Herrmann, 1999; Mecha und Chollom, 2020). Hydroxylradikale sind hochgradig unselektive und leistungsstarke Oxidationsmittel, die in der Lage sind, Verbindungen abzubauen, die dem direkten Ozonangriff weniger zugänglich sind, wie etwa SAC und SUC (Andreozzi et al., 1999; Glaze et al., 1987).

Im deutlichen Gegensatz dazu führte die Photokatalyse unter UV-C-Bestrahlung ohne Ozon bei den meisten Verbindungen zu erheblich niedrigeren Entfernungseffizienzen. Lediglich SMX (50,8 ng/L) und ACK (71,1 ng/L) erreichten eine vollständige Entfernung (100%), was auf eine ausgeprägte Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber direkter Photolyse oder photokatalytischem Abbau hindeutet, die wahrscheinlich auf ihre chromophoren Strukturen zurückzuführen ist, welche UV-C-Strahlung wirksam absorbieren und die photolytische Zersetzung begünstigen. CBZ (30,5%, 46,2 ng/L), CAN (30,1%, 92,4 ng/L), CBZ-DiOH (40,8%, 89,3 ng/L) und VSA (21,0%, 329 ng/L) wurden nur teilweise entfernt, und SUC wies mit 7,9% (741 ng/L) den geringsten Abbau auf, während SAC (26,4 ng/L) eine Entfernung von 50,0% erreichte. Diese Ergebnisse bestätigen, dass direkte Photolyse und Oberflächenphotokatalyse allein, in Abwesenheit von Ozon, unter den untersuchten Bedingungen für die Elimination vieler persistenter Arzneimittel nicht ausreichend sind.

7.1.2. Abtragsleistung im Einzelpassmodus

Der Einzelpassmodus stellt ein grundlegend anderes Betriebsszenario im Vergleich zum Rezirkulationsmodus dar, da das Wasser den Reaktor nur einmal innerhalb weniger Sekunden durchströmt, was zu einer erheblich kürzeren Kontaktzeit mit Ozon, UV-C-Strahlung und der photokatalytischen Oberfläche führt. Die unter Einzelpassbedingungen erzielten Entfernungseffizienzen sind in Abb. 3 zusammengefasst.

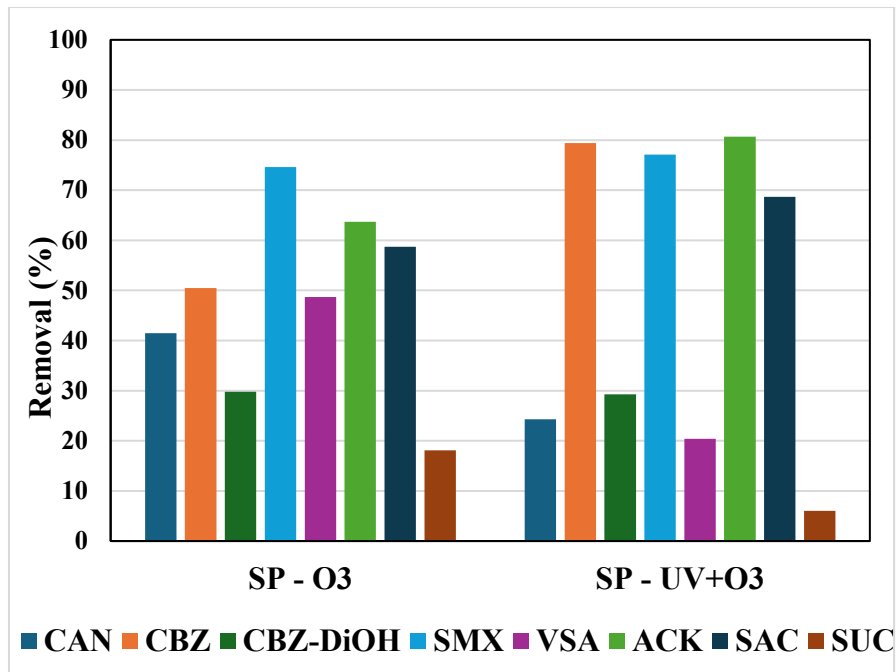


Abb. 3. Entfernung der Zielschadstoffe in Leitungswasserproben durch Ozonung und photokatalytische Ozonung (UV + O₃) im Einzelpassverfahren (SP)

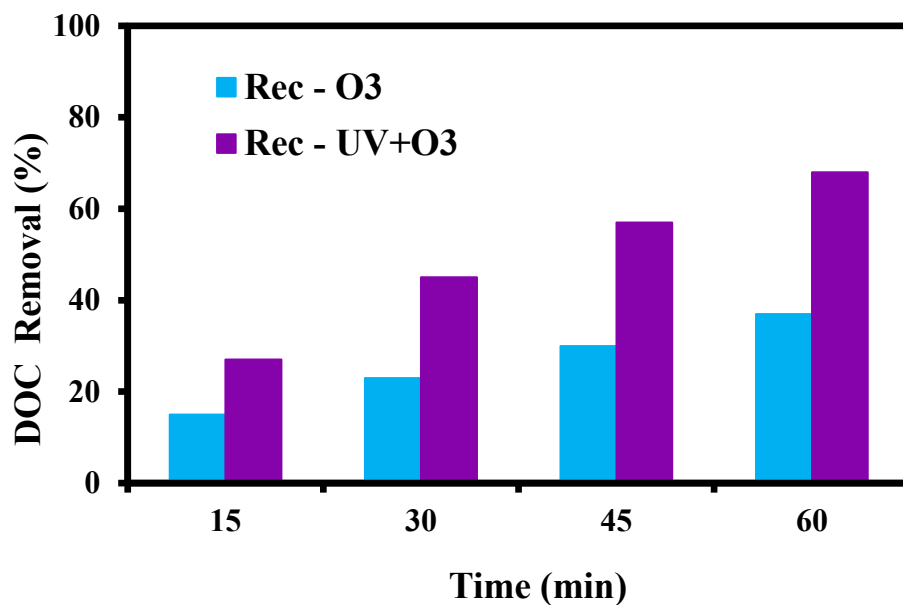
Unter Einzelpass-Ozonung wurden im Vergleich zum Rezirkulationsmodus für die meisten Verbindungen deutlich niedrigere Entfernungseffizienzen beobachtet. SMX (370 ng/L) blieb mit 74,6 % die am effektivsten entfernte Verbindung, gefolgt von ACK (63,7 %, 197 ng/L), SAC (58,7 %, 28,8 ng/L), CBZ (50,5 %, 30,5 ng/L), VSA (48,7 %, 302 ng/L) und CAN (41,5 %, 32,5 ng/L). CBZ-DiOH (29,8 %, 43,3 ng/L) und SUC (18,1 %, 742 ng/L) zeigten einen eingeschränkteren Abbau. Diese Ergebnisse unterstreichen die entscheidende Rolle der Kontaktzeit und der Ozon-Stoffübergangseffizienz in der Einzelpasskonfiguration, in der die kurze Gas-Flüssig-Wechselwirkung das Ausmaß der Oxidation für die meisten Verbindungen erheblich einschränkt. Die relativ hohe Entfernung von ACK unter Einzelpass-Ozonung ist bemerkenswert, da diese Verbindung im Rezirkulationsmodus eine vergleichsweise geringere Ozonreaktivität gegenüber anderen pharmazeutischen Zielverbindungen aufwies, und könnte eine günstige Wechselwirkung zwischen den spezifischen hydraulischen Bedingungen und Ozontransferbedingungen der Einzelpass-Fallfilmkonfiguration bei der angewandten Ozondosis widerspiegeln.

Unter photokatalytischer Ozonung im Einzelpassmodus (UV + O₃) wurde ein heterogenes Ansprechen über die Zielverbindungen hinweg beobachtet. Mehrere Verbindungen zeigten im Vergleich zur alleinigen Ozonung in diesem Modus eine deutlich verbesserte Entfernung: ACK (34 ng/L) stieg von 63,7 % auf 80,7 %, CBZ (115 ng/L) verbesserte sich von 50,5 % auf 79,4 %, und SAC (201 ng/L) erhöhte sich von 58,7 % auf 68,7 %, während SMX (1370 ng/L) eine leichte Verbesserung von 74,6 % auf 77,1 % zeigte. Diese Steigerungen bestätigen die synergistische Rolle der UV-C-aktivierten Photokatalyse beim Abbau von Verbindungen, die innerhalb kurzer Kontaktzeiten nicht ausreichend reaktiv gegenüber Ozon sind. Die für ACK beobachtete Verbesserung ist zwar weniger ausgeprägt als für CBZ, steht jedoch im Einklang mit dem etablierten Beitrag hydroxylradikalvermittelter Reaktionswege zu dessen Abbau, welche die direkte Ozonoxidation ergänzen, die bereits einen erheblichen Anteil an der Entfernung im Einzelpassmodus ausmacht.

Allerdings profitierten nicht alle Verbindungen von der kombinierten UV + O₃-Behandlung im Einzelpassmodus. CAN (24,3 ng/L, 24,3 % gegenüber 41,5 %), VSA (157 ng/L, 20,4 % gegenüber 48,7 %) und SUC (602 ng/L, 6,0 % gegenüber 18,1 %) wiesen unter photokatalytischer Ozonung niedrigere Entfernungseffizienzen auf als unter alleiniger Ozonung. Dieses kontraintuitive Ergebnis lässt sich möglicherweise auf den kompetitiven Verbrauch von Ozon und photokatalytisch erzeugten Radikalen durch andere gelöste Matrixbestandteile zurückführen, bevor diese mit den spezifischen Zielverbindungen reagieren können. Zusätzlich kann unter Einzelpassbedingungen die stark begrenzte Verweilzeit die vollständige Entfaltung synergistischer Oxidationswege verhindern, sodass die Einführung der UV-Bestrahlung die verfügbare Oxidationskapazität für bestimmte Verbindungen effektiv umverteilt, anstatt sie zu erhöhen.

7.1.3. DOC-Entfernung

Die Entfernung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) liefert ein umfassenderes Maß für die Gesamtmineralisierung organischer Substanz und spiegelt wider, inwieweit die Behandlungsverfahren nicht nur die pharmazeutischen Zielverbindungen, sondern auch andere in der Leitungswassermatrix vorhandene gelöste organische Spezies abbauen. Der zeitliche Verlauf der DOC-Entfernung im Rezirkulationsmodus ist in Abb. 4 dargestellt.



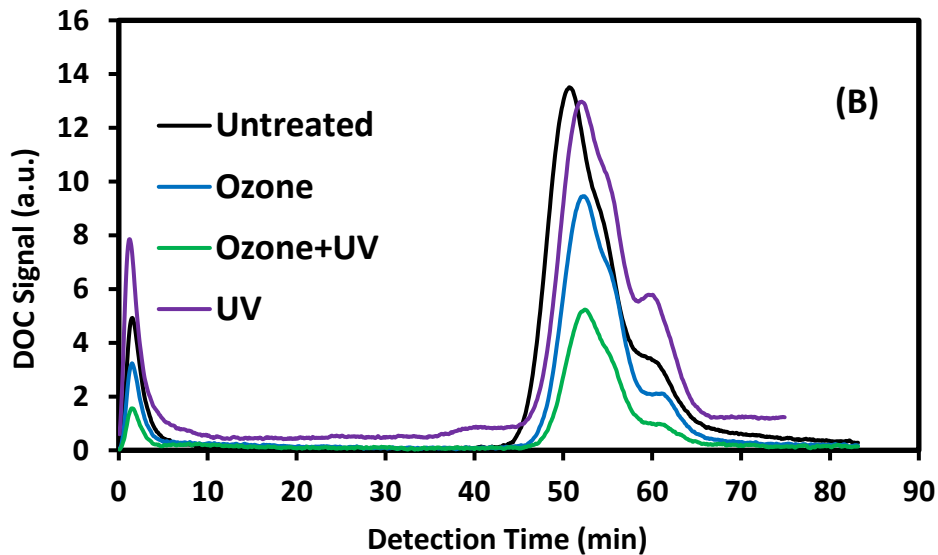


Abb. 4. DOC-Entfernung von Leitungswasser durch die Rezirkulations-UV-C-, Ozonungs- und photokatalytische Ozonungsverfahren in 60 min.

Im Rezirkulationsmodus nahm die DOC-Entfernung sowohl für die Ozonung als auch für den UV+O₃-Prozess progressiv mit der Behandlungszeit zu. Unter alleiniger Ozonung erreichte die DOC-Entfernung nach 15 Minuten 15 % und stieg stetig auf 23 %, 30 % und 37 % nach 30, 45 bzw. 60 Minuten an. Die photokatalytische Ozonung übertraf die alleinige Ozonung zu allen Zeitpunkten durchgehend und erheblich, wobei nach 15 Minuten eine Entfernung von 27 % und nach 30, 45 bzw. 60 Minuten von 45 %, 57 % und 68 % erreicht wurde. Die zunehmende Divergenz zwischen beiden Verfahren über die Zeit — von einer Differenz von 12 Prozentpunkten nach 15 Minuten auf 31 Prozentpunkte nach 60 Minuten — weist nachdrücklich auf einen zunehmend signifikanten Beitrag photokatalytischer Mechanismen zur Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs im Behandlungsverlauf hin. Dies lässt sich auf die Akkumulation von Oxidationsintermediaten zurückführen, die der photokatalytischen Degradation zugänglicher sind als die Ausgangsverbindungen, oder auf eine verstärkte und anhaltende Erzeugung von Hydroxylradikalen durch die UV-C-bestrahlte photokatalytische Glasoberfläche, deren Beitrag im Verlauf der Reaktion gegenüber der direkten Ozonung zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die beobachteten hohen Entfernungseffizienzen für Arzneimittel, einschließlich der vollständigen Entfernung mehrerer Verbindungen im Rezirkulationsmodus, nicht zwangsläufig einer äquivalenten Mineralisierung organischer Substanz gleichkommen, da partielle Abbauprodukte und Transformationsintermediate in Lösung verbleiben und zum residualen DOC beitragen können. Die Tatsache, dass die Ozonung zwar eine vollständige Entfernung (100 %) mehrerer pharmazeutischer Zielverbindungen erzielte, den Gesamt-DOC nach 60 Minuten jedoch nur um 37 % reduzierte, veranschaulicht diesen Unterschied deutlich. Die photokatalytische Ozonung erreichte unter denselben Bedingungen eine DOC-Entfernung von 68 %, was eine überlegene Mineralisierungsfähigkeit und einen effektiveren Abbau sowohl der Ausgangsverbindungen als auch ihrer Transformationsprodukte belegt — ein Aspekt, der für die Gesamtbewertung der Wasserqualität von erheblicher Relevanz ist. Das UV-C-Verfahren allein ergab erwartungsgemäß keine DOC-Entfernung.

Im Einzelpassmodus war die DOC-Entfernung sowohl unter Ozonung als auch unter photokatalytischer Ozonung vernachlässigbar. Dieses Ergebnis steht in vollem Einklang mit

der sehr kurzen hydraulischen Verweilzeit, die dem Einzelpassbetrieb inhärent ist und zwar ausreichen mag, den Abbau bestimmter reaktiver Zielverbindungen einzuleiten, jedoch offenkundig nicht genügt, um messbare Reduktionen des gesamten gelösten organischen Kohlenstoffs zu erzielen.

7.1.4. Vergleich der Betriebsarten und Auswirkungen auf die Wasseraufbereitung

Ein umfassender Vergleich beider Betriebsmodi zeigt deutlich, dass die Kontaktzeit ein entscheidender Steuerungsparameter sowohl für den Schadstoffabbau als auch für die Mineralisierung organischen Kohlenstoffs im Fallfilm-Photoreaktor ist. Im Rezirkulationsmodus führt die verlängerte und wiederholte Exposition gegenüber Ozon, UV-C-Strahlung und der photokatalytischen Oberfläche innerhalb von 60 Minuten zu einer nahezu vollständigen Elimination der meisten Arzneimittel und einer signifikanten DOC-Reduktion. Im Gegensatz dazu liefert der Einzelpassbetrieb erheblich niedrigere Entfernungseffizienzen und eine vernachlässigbare DOC-Entfernung, was die grundlegenden Limitierungen durch die kurze hydraulische Verweilzeit widerspiegelt.

Die Daten heben durchgehend hervor, dass die Ozonung den dominanten Oxidationsmechanismus für die untersuchten pharmazeutischen Verbindungen darstellt, während die photokatalytische Ozonung einen wichtigen ergänzenden Beitrag für ozonresistente Verbindungen wie SAC, SUC und ACK im Rezirkulationsmodus leistet und selbst im Einzelpassmodus für ACK und CBZ bedeutsame zusätzliche Vorteile erbringt. Bemerkenswert ist, dass ACK unter Einzelpass-Ozonung allein bereits eine beträchtliche Entfernung (63,7 %) erreicht, die durch Zugabe von UV-C-Bestrahlung auf 80,7 % gesteigert wird, was darauf hindeutet, dass in diesem Betriebsmodus sowohl die direkte Ozonoxidation als auch hydroxylradikalvermittelte Reaktionswege substantiell zu dessen Abbau beitragen. Die ausgeprägte Verbesserung der DOC-Entfernung unter photokatalytischer Ozonung im Rezirkulationsmodus bestätigt ferner den Wert der Kombination von UV-Bestrahlung und Ozon für eine vollständigere Mineralisierung organischer Substanz, die einen kritischen Parameter für die Bewertung der tatsächlichen Behandlungsleistung jenseits der Entfernung einzelner Zielverbindungen darstellt.

Aus praktischer Sicht mag die Einzelpasskonfiguration für Durchflusssysteme mit kurzen hydraulischen Verweilzeiten attraktiv sein, und ihre substanzspezifische Wirksamkeit für bestimmte Verbindungen wie SMX, ACK und CBZ deutet auf ein Potenzial für gezielte Anwendungen hin. Für Szenarien, die eine hohe und zuverlässige Entfernung über ein breites Spektrum von Arzneimitteln in Spurenkonzentrationen im ng/L-Bereich bei gleichzeitig bedeutsamer DOC-Reduktion erfordern, stellt der Rezirkulationsbetrieb mit photokatalytischer Ozonung jedoch den eindeutig bevorzugten Ansatz dar. Zukünftige Untersuchungen sollten die Energieeffizienz jedes Betriebsmodus, die Charakterisierung und ökotoxikologische Bewertung der Transformationsprodukte sowie die Langzeitstabilität und -aktivität der photokatalytischen Glasoberfläche unter Dauerbetrieb adressieren.

7.2. Optimierung der Prozessbedingungen

7.2.1. Begründung und Prozessänderungen

Im Anschluss an die in den Abschnitten 7.1.1 und 7.1.2 diskutierten Voruntersuchungen wurde eine systematische Optimierung der Betriebsbedingungen des Reaktors mit der doppelten Zielsetzung durchgeführt, die Behandlungseffizienz zu verbessern und potenzielle Quellen der Leistungslimitierung zu adressieren, die während der initialen Bewertung identifiziert worden waren. Drei wesentliche Modifikationen wurden implementiert: Der volumetrische Wasserdurchfluss wurde von 1.500 L/h auf 2.000 L/h erhöht, um die Turbulenz und den

Stoffübergang an der Fallfilmoberfläche zu verbessern; die Ozon-Einlassdosis wurde erheblich von etwa 140 mg/min (70 mg/L bei 2 L/min Gasfluss) auf 350 mg/min (70 mg/L bei 5 L/min Gasfluss) gesteigert, was einer 2,5-fachen Erhöhung der Ozonzufuhr entspricht; und die strukturelle Integrität des Reaktors wurde erneut bewertet, was zur Anbringung zusätzlicher Dichtungsmaterialien im Bereich der UV-C-Lichtquellen und der Reaktorkammertür führte, um potenzielle Ozonleckagen aus dem System zu eliminieren. Diese letzte Maßnahme ist von besonderer Bedeutung, da eine unvollständige Abdichtung in der vorläufigen Konfiguration zu nicht quantifizierten Ozonverlusten aus dem Reaktor geführt haben könnte, wodurch die effektive, für die Behandlung verfügbare Oxidationsmittelkonzentration direkt reduziert und möglicherweise zu den kontraintuitiven Leistungsminderungen beigetragen wurde, die für CAN und VSA unter UV+O₃-Bedingungen im Einzelpassmodus beobachtet worden waren.

7.2.2. Optimierte Leistung im Recyclingmodus

Die Auswirkung der Optimierung auf die Leistung im Rezirkulationsmodus war substanziell und eindeutig. Unter den überarbeiteten Betriebsbedingungen erzielte die alleinige Ozonung innerhalb von nur 15 Minuten Behandlungszeit eine vollständige Entfernung (100 %) von CAN (112 ng/L), CBZ (22,2 ng/L), CBZ-DiOH (59,7 ng/L), SMX (59,2 ng/L), VSA (367 ng/L), ACK (183 ng/L) und SAC (17,6 ng/L), wobei SUC (829 ng/L) im selben Zeitraum eine Entfernung von 88,2 % erreichte (Abb. 5). Die photokatalytische Ozonung unter optimierten Bedingungen ergab eine äquivalente vollständige Entfernung für dieselben sechs Verbindungen (CAN 113 ng/L, CBZ 18,1 ng/L, CBZ-DiOH 71,3 ng/L, SMX 21,4 ng/L, VSA 420 ng/L, ACK 38,1 ng/L; SAC war in der Ausgangslösung nicht vorhanden) nach 15 Minuten, wobei die SUC-Entfernung (814 ng/L) auf 95,9 % weiter verbessert wurde.

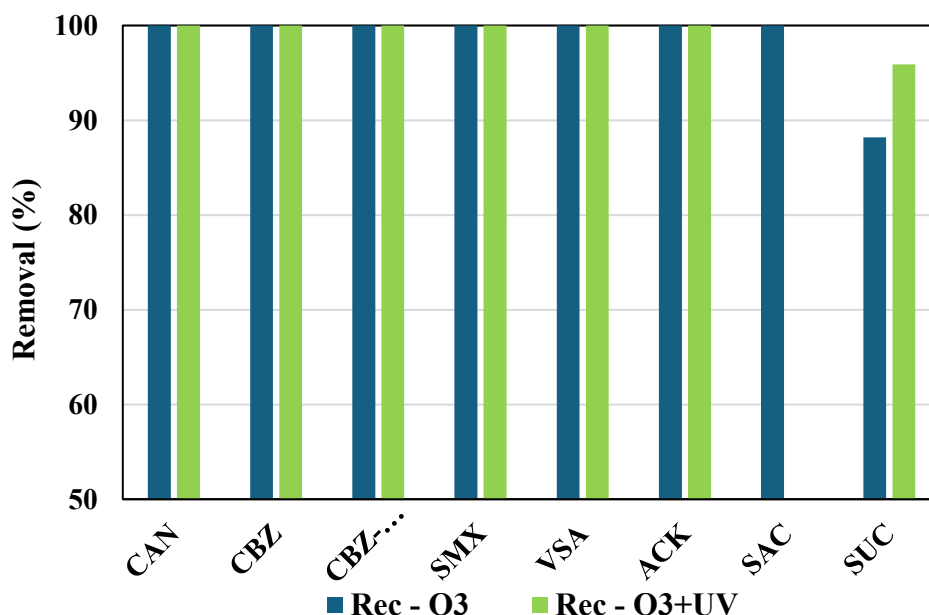


Abb. 5. Leistung der optimierten Rezirkulations-Ozonung und photokatalytischen Ozonung in 15 min

Der Kontrast zu den vorläufigen Ergebnissen im Rezirkulationsmodus ist auffallend. In den Voruntersuchungen waren 60 Minuten Behandlungszeit erforderlich, um sich einer nahezu vollständigen Entfernung der meisten pharmazeutischen Zielverbindungen anzunähern, und selbst bei dieser verlängerten Behandlungszeit wurde für sämtliche Verbindungen keine durchgängig vollständige Degradation erzielt. Der optimierte Prozess erreicht vergleichbare

oder überlegene Ergebnisse in nur einem Viertel der Behandlungszeit, was weitreichende Implikationen für die praktische Anwendbarkeit des Systems hat. Diese erhebliche Verbesserung ist in erster Linie auf die deutlich gesteigerte Ozonzufuhr zurückzuführen, die die Wahrscheinlichkeit von Ozon-Substanz-Kollisionen in der flüssigen Phase erhöht und eine höhere gelöste Ozonkonzentration über den gesamten Behandlungszyklus aufrechterhält. Der höhere Wasserdurchfluss fördert darüber hinaus einen verbesserten Gas-Flüssig-Grenzflächenkontakt über die Fallfilmoberfläche und steigert so die Ozontransfereffizienz weiter.

SUC bleibt unter allen getesteten Bedingungen die refraktärste Verbindung, was mit ihrer gut dokumentierten Resistenz gegenüber ozonvermittelter Oxidation aufgrund der stark chlorierten Saccharosestruktur übereinstimmt, die dem Molekül chemische Stabilität gegenüber elektrophilem Angriff verleiht. Dennoch erreicht der optimierte photokatalytische Ozonungsprozess innerhalb von 15 Minuten eine SUC-Entfernung von 95,9 %, was eine erhebliche Verbesserung gegenüber der vorläufigen Leistung im Rezirkulationsmodus darstellt und bestätigt, dass hydroxylradikalvermittelte Reaktionswege, die durch die synergistische Wechselwirkung von Ozon und UV-C-aktivierter Photokatalyse erzeugt werden, für den effektiven Abbau dieser Verbindung unverzichtbar sind. Der marginale, aber konsistente Vorteil von UV + O₃ gegenüber alleiniger Ozonung für SUC (95,9 % gegenüber 88,2 %) im optimierten Rezirkulationsmodus bekräftigt die aus den Voruntersuchungen gezogene Schlussfolgerung, dass die photokatalytische Ozonung besonders für ozonresistente Substanzen wertvoll ist.

7.2.3. Optimierte Leistung im Einzelpassmodus: Einfluss der Ozon-Einlassdosis

Die Optimierung der Einzelpassbedingungen umfasste auch eine Bewertung des Einflusses der Ozon-Einlassdosis, wobei eine Niedrigdosisbedingung (35 mg/min) mit einer Hochdosisbedingung (350 mg/min) verglichen wurde, jeweils mit und ohne UV-C-Bestrahlung. Es ist anzumerken, dass aufgrund der Verwendung realer Leitungswasserproben über die vier Versuchsbedingungen hinweg der Arzneimittelgehalt des Quellwassers zwischen den Probenahmekampagnen variierte. SMX wurde in keiner der Ausgangs- oder behandelten Proben der Einzelpass-Optimierungsexperimente nachgewiesen, sodass für diese Verbindung keine Entfernungsdaten abgeleitet werden konnten. CBZ und SAC waren nur im Quellwasser des Niedrigdosis-Ozonungsexperiments (Low O₃) vorhanden und fehlten im Quellwasser der übrigen drei Bedingungen. Ebenso wurde ACK im Quellwasser des Hochdosis-Ozonungsexperiments (High O₃) nicht nachgewiesen. Diese Abwesenheiten sind auf die natürliche Variabilität des Arzneimittelvorkommens in der Leitungswasserquelle zurückzuführen und nicht auf einen Behandlungseffekt; die entsprechenden Bereiche in der Grafik (Abb. 6) sind daher nicht dargestellt.

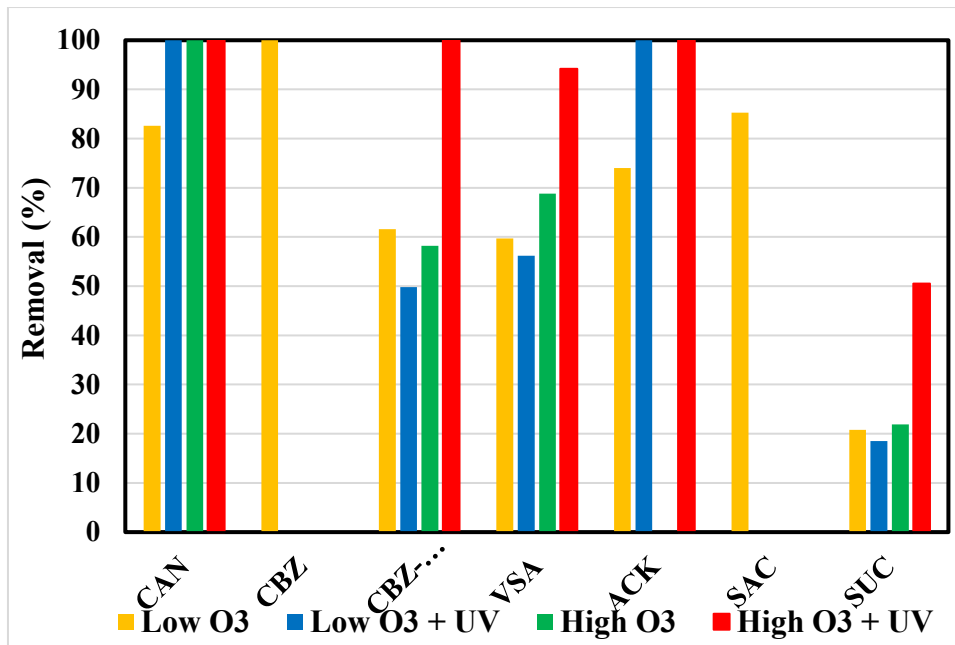


Abb. 6. Leistung der optimierten Einzelpassverfahren bei niedriger und hoher Ozondosierung

Unter alleiniger Niedrigdosis-Ozonung (140 mg/min) zeigen die Ergebnisse bereits eine bedeutsame Entfernung für mehrere Verbindungen: CBZ (16,6 ng/L) wurde vollständig eliminiert (100 %), SAC (64,9 ng/L) erreichte 85,3 % Entfernung, CAN (120 ng/L) 82,6 % und ACK (109 ng/L) 74 %, während VSA (59,7 %, 429 ng/L), CBZ-DiOH (61,6 %, 76,9 ng/L) und SUC (20,8 %, 867 ng/L) eine moderatere Entfernung aufwiesen. Die Kombination der Niedrigdosis-Ozonung mit UV-C-Bestrahlung (Low O₃ + UV) ergab eine vollständige Entfernung von CAN (100 %, 27,4 ng/L) und ACK (100 %, 14,5 ng/L), die beide unter alleiniger Ozonung bei dieser Dosis eine unvollständige Entfernung gezeigt hatten. VSA (198 ng/L) zeigte jedoch eine leichte Reduktion der Entfernung von 59,7 % auf 56,2 %, und CBZ-DiOH (27,7 ng/L) ging ebenfalls geringfügig von 61,6 % auf 49,8 % zurück, während SUC (633 ng/L) weitgehend unbeeinflusst blieb (18,5 %). Für CBZ, SMX und SAC ist kein Vergleich zwischen Low O₃ und Low O₃ + UV möglich, da diese Verbindungen im Quellwasser des letzteren Experiments fehlten.

Unter alleiniger Hochdosis-Ozonung (350 mg/min) wurde CAN (16 ng/L) vollständig entfernt (100 %) und VSA (150 ng/L) verbesserte sich auf 68,8 %, während CBZ-DiOH (18,5 ng/L) nur eine moderate Verbesserung auf 58,2 % zeigte und SUC (534 ng/L) mit 21,9 % weitgehend resistent blieb. Die transformativsten Ergebnisse wurden unter Hochdosis-photokatalytischer Ozonung (High O₃+UV) erzielt, die eine vollständige Entfernung von CAN (100 %), CBZ-DiOH (100 %) und ACK (100 %) erreichte, während VSA (183 ng/L) 94,2 % und SUC (657 ng/L) eine erhebliche Verbesserung auf 50,5 % erzielte. Diese Ergebnisse stellen die effektivste Einzelpass-Behandlungsleistung dar, die in dieser Studie verzeichnet wurde, und demonstrieren, dass die Kombination einer hohen Ozondosis mit UV-C-aktivierter Photokatalyse erforderlich ist, um die kinetischen Limitierungen der kurzen hydraulischen Verweilzeit im Einzelpassbetrieb zu überwinden.

Das Verhalten von CBZ-DiOH (33 ng/L) über die Einzelpass-Optimierungsexperimente hinweg ist besonders aufschlussreich. Diese Verbindung blieb unter beiden Niedrigdosisbedingungen (49,8–61,6 %) und unter alleiniger Hochdosis-Ozonung (58,2 %) refraktär, wurde jedoch nur unter der Kombination von hoher Ozondosis und UV-Bestrahlung (100 %) vollständig eliminiert. Dieses Muster legt nachdrücklich nahe, dass der CBZ-DiOH-

Abbau die gleichzeitige Verfügbarkeit sowohl der direkten Ozonoxidation als auch der Hydroxylradikal-Reaktionswege erfordert und dass keiner der beiden Mechanismen allein, auch nicht bei erhöhter Ozondosis, ausreicht, um innerhalb der kurzen Kontaktzeit der Einzelpasskonfiguration eine vollständige Entfernung zu erzielen.

7.2.4. Vergleich mit vorläufigen Ergebnissen aus Einzeldurchgängen und Aufklärung kontraintuitiver Beobachtungen

Ein Vergleich zwischen den vorläufigen Einzelpassergebnissen und den optimierten Niedrigdosis-Einzelpassergebnissen offenbart konsistente Verbesserungen über die meisten Verbindungen unter den optimierten Bedingungen, selbst bei der niedrigeren Ozondosis von 35 mg/min. So verbesserte sich beispielsweise die CBZ-Entfernung von 50,5 % (vorläufige Ozonung) auf 100 % (Low O₃), die CAN-Entfernung von 41,5 % auf 82,6 % und die SAC-Entfernung von 58,7 % auf 85,3 %, während SUC weitgehend unverändert blieb (18,1 % gegenüber 20,8 %). Diese Verbesserungen unter der Niedrigdosisbedingung, die tatsächlich einen geringeren absoluten Ozoneintrag als die vorläufige Einzelpasskonfiguration repräsentiert, legen nahe, dass die verbesserte Reaktorabdichtung unabhängig von der Ozondosis eine bedeutsame Rolle bei der Steigerung der Behandlungseffizienz spielte. Durch die Verhinderung von Ozonleckagen aus dem System hätte die Abdichtungsverbesserung die effektive, im Reaktorraum verbleibende Ozonkonzentration erhöht und damit die Nutzungseffizienz des Oxidationsmittels und dessen Verfügbarkeit für die Reaktion mit den pharmazeutischen Spurenstoffen verbessert.

Einer der bedeutsamsten Befunde, der aus dem Vergleich zwischen vorläufigen und optimierten Ergebnissen hervorgeht, betrifft die kontraintuitiven Leistungsminderungen, die in den vorläufigen Einzelpassexperimenten für CAN und VSA unter UV + O₃ im Vergleich zur alleinigen Ozonung beobachtet worden waren. In den vorläufigen Daten sank die CAN-Entfernung von 41,5 % (O₃) auf 24,3 % (UV+O₃) und die VSA-Entfernung von 48,7 % auf 20,4 %. Diese Reduktionen wurden vorläufig dem kompetitiven Verbrauch von Oxidationsmitteln durch Matrixbestandteile und einer unzureichenden Ozonversorgung zur Aufrechterhaltung synergistischer Oxidationswege bei kurzer Kontaktzeit zugeschrieben. Unter den optimierten Bedingungen wird dieses kontraintuitive Verhalten weitgehend aufgelöst. In den optimierten Niedrigdosis-Experimenten verbessert sich CAN von 82,6 % (Low O₃) auf 100 % (Low O₃ + UV), während VSA nur eine marginale Reduktion (59,7 % auf 56,2 %) zeigt, die weit weniger ausgeprägt ist als der dramatische Rückgang in den vorläufigen Daten. Unter Hochdosisbedingungen profitieren beide Verbindungen erheblich von der UV-Zugabe, wobei VSA von 68,8 % auf 94,2 % ansteigt und CAN bei 100 % verbleibt. Dies stützt nachdrücklich die Hypothese, dass der vorläufige negative UV-Effekt eine Folge unzureichender Reaktorabdichtung mit daraus resultierenden Ozonverlusten und einer unzureichenden Ozondosis war und nicht einer intrinsischen chemischen Inkompatibilität zwischen UV-Bestrahlung und dem Abbau dieser Verbindungen. Bei verbesserter Abdichtung, die sicherstellt, dass Ozon im Reaktor verbleibt, und einer höheren Ozondosis, die ausreichend Oxidationsmittel zur gleichzeitigen Aufrechterhaltung multipler konkurrierender Reaktionswege bereitstellt, kommen die synergistischen Vorteile der photokatalytischen Ozonung selbst innerhalb der begrenzten Verweilzeit des Einzelpassbetriebs vollständig zum Tragen.

Auch ACK zeigt eine bemerkenswerte Entwicklung über die verschiedenen Bedingungen hinweg. In den vorläufigen Einzelpassdaten erreichte es 63,7 % Entfernung unter Ozonung und verbesserte sich auf 80,7 % unter UV + O₃. Unter den optimierten Niedrigdosisbedingungen steigt die Entfernung auf 74 % (Low O₃) und erreicht unter Low O₃+UV die vollständige Elimination (100 %). Diese progressive Verbesserung über die drei Bedingungen — vorläufig

O₃ (63,7 %), optimiert Low O₃ (74 %) und optimiert Low O₃+UV (100 %) — spiegelt die kumulativen Vorteile der verbesserten Reaktorintegrität und des gesteigerten photokatalytischen Beitrags wider und bestätigt, dass der ACK-Abbau sowohl auf eine erhöhte Ozonverfügbarkeit als auch auf die Hydroxylradikalerzeugung über Photokatalyse anspricht.

7.2.5. Gesamtbewertung der Optimierung

Die Optimierung der Betriebsbedingungen ergab substanzielle und konsistente Verbesserungen der Behandlungsleistung über beide Betriebsmodi hinweg. Im Rezirkulationsmodus reduzierte die Kombination aus einer 2,5-fachen Steigerung der Ozondosis, erhöhtem Durchfluss und verbesserter Reaktorabdichtung die für eine nahezu vollständige Arzneimittelentfernung erforderliche Behandlungszeit von 60 auf 15 Minuten, was einer vierfachen Reduktion mit erheblichen Implikationen für den Energieverbrauch, die Reaktordimensionierung und den praktischen Einsatz entspricht. Im Einzelpassmodus zeigte die Bewertung der Ozondosis-Effekte, dass die Hochdosis-photokatalytische Ozonung (High O₃+UV) die optimale Konfiguration darstellt, die eine vollständige Entfernung von CAN, CBZ-DiOH und ACK, eine nahezu vollständige Entfernung von VSA (94,2 %) und eine erheblich verbesserte SUC-Entfernung (50,5 %) erreicht — alles innerhalb eines einzigen Reaktordurchlaufs. Über beide Modi hinweg erweist sich SUC konsistent als die refraktärste Verbindung, doch ihre Entfernung unter optimierten Bedingungen der photokatalytischen Ozonung (95,9 % im Rezirkulationsmodus, 50,5 % im Einzelpass-Hochdosismodus) bestätigt, dass der optimierte Prozess einen bedeutsamen Abbau auch dieser anspruchsvollen Substanz erzielt. Zusammengefasst demonstrieren die Optimierungsergebnisse, dass der Fallfilm-Photoreaktor bei entsprechend angepassten Betriebsbedingungen eine hocheffektive Plattform für die Spurenstoffelimination aus Trinkwasser darstellt und dass die Reaktorintegrität, insbesondere die Verhinderung von Ozonleckagen durch adäquate Abdichtung der Reaktorkammer, ein kritischer technischer Parameter ist, der rigoros kontrolliert werden muss, um das volle Leistungspotenzial des Systems auszuschöpfen.

7.2.6. Vergleich mit etablierten fortschrittlichen Behandlungstechnologien

Konventionelle Trinkwasseraufbereitungsinfrastruktur wurde nicht mit Blick auf die Entfernung organischer Spurenstoffe konzipiert, und ihre Leistungsfähigkeit gegenüber Arzneimittelrückständen und ähnlichen Kontaminanten ist in der Regel uneinheitlich und häufig unzureichend. Um die Ergebnisse der vorliegenden Studie in einen breiteren Kontext einzuordnen, vergleicht dieser Abschnitt das vorgeschlagene Behandlungssystem mit einer Reihe etablierter Verfahren, darunter UV-basierte fortschrittliche Oxidationsverfahren und Adsorptionssysteme, unter Verwendung publizierter Referenzdaten (Ranjbar et al., 2024). Der Vergleich konzentriert sich auf Entfernungseffizienz, Betriebsbedingungen und die für die Behandlung erforderliche Zeit für eine Auswahl repräsentativer Spurenstoffe und zielt darauf ab, eine sachliche Einschätzung zu liefern, wo konventionelle Methoden im Vergleich zu den Möglichkeiten des vorgeschlagenen Systems Defizite aufweisen.

Carbamazepin (Tabelle A.1 im Anhang)

Tabelle A.1 präsentiert CBZ-Entfernungsdaten über mehrere konkurrierende Technologien hinweg. UV-basierte AOPs, konkret UV/H₂O₂ und UV/Persulfat, zeigen einen graduellen Anstieg der Entfernung mit zunehmender Oxidationsmittelkonzentration, erreichen jedoch selbst unter den anspruchsvollsten getesteten Bedingungen (2,0 mM Oxidationsmittel, 1 h Behandlungsdauer) nur etwa 61 % bzw. 74 % Entfernung. Dieses Muster spiegelt die gut dokumentierte Beständigkeit von CBZ unter Standard-UV-AOP-Bedingungen wider: Ein bedeutsamer Abbau erfordert hohe Chemikalieneinsatzmengen und verlängerte Kontaktzeiten, und selbst dann bleibt die vollständige Elimination unerreicht.

Adsorptionsbasierte Ansätze schneiden hinsichtlich der absoluten Entfernungsraten erheblich besser ab. Modifizierte Biokohle (CoAl-Adsorbens) erreicht Entfernungsraten über 99 % bei Dosen zwischen 250 und 500 mg/L, allerdings erst nach 24 Stunden Kontaktzeit. Kommerzielle Aktivkohle (AquaSorb CP1-F) erreicht vergleichbar hohe Entfernungsraten bei moderateren Dosen (≥ 20 mg/L), ist jedoch in gleicher Weise auf dasselbe 24-Stunden-Behandlungsfenster angewiesen. In beiden Fällen gehen die beeindruckenden Entfernungswerte mit praktischen Einschränkungen einher — großen Adsorbensmittelmengen und Behandlungszyklen, die für viele praxisrelevante Szenarien zu langsam sind.

Vor diesem Hintergrund hebt sich das Ergebnis des vorgeschlagenen Systems deutlich ab: Eine vollständige CBZ-Entfernung (100 %) wurde in nur 10 Sekunden erzielt. Kein anderes System im Vergleich kommt hinsichtlich der Behandlungsgeschwindigkeit auch nur annähernd heran, und das vorgeschlagene Verfahren erreicht oder übertrifft gleichzeitig die Entfernungseffizienzen der leistungsfähigsten Referenztechnologien.

Sulfamethoxazol (Tabelle A.2 im Anhang)

Als Sulfonamid-Antibiotikum mit relativ hoher Reaktivität gegenüber oxidativen Verfahren spricht SMX generell besser auf Referenztechnologien an als CBZ. UV/H₂O₂ erreicht je nach Wasserstoffperoxidkonzentration Entfernungsraten im Bereich von 31–71 %, während UV/Persulfat bei Persulfatkonzentrationen ab 0,5 mM 94–99 % erzielt, wobei beide Ergebnisse nach wie vor an eine volle Stunde Behandlungszeit bei erheblichem Chemikalienverbrauch gebunden sind.

Modifizierte Biokohle zeigt bei höheren Dosen und verlängerten Kontaktzeiten eine starke Leistung, wobei die Entfernung nach 24 Stunden bei der höchsten Adsorbensdosis 99 % übersteigt. Bei kürzeren Kontaktzeiten (1 Stunde) ist die Leistung jedoch wesentlich variabler und reicht von 21 % bis 96 % bei steigender Biokohledosis von 50 auf 500 mg/L.

Das vorgeschlagene Behandlungssystem erzielt eine vollständige (100 %) SMX-Entfernung aus einer niedrigen Ausgangskonzentration innerhalb von 15 Minuten — ein erheblich kürzerer Zeitrahmen als bei jedem der Referenzsysteme und ohne hohe Chemikaliendosen oder große Mengen an Adsorbensmaterial zu erfordern. Dies bestätigt sowohl die hohe Empfindlichkeit von SMX unter den vorgeschlagenen Behandlungsbedingungen als auch die Vielseitigkeit des Verfahrens über strukturell diverse Spurenstoffe hinweg.

Saccharin (Tabelle A.3 im Anhang)

SAC gilt weithin als einer der oxidationsresistentesten Spurenstoffe in der hier untersuchten Gruppe, und diese Resistenz spiegelt sich deutlich in den Referenzsystemdaten wider.

UV/H₂O₂ erreicht selbst bei 2,0 mM Wasserstoffperoxid nach einstündiger Behandlung nur 5–15 % Entfernung, und UV/Persulfat schneidet nicht besser ab, mit Effizienzen von nahezu null bis 10 % über den untersuchten Konzentrationsbereich. Diese Werte verdeutlichen, wie unzureichend die radikalbasierte Oxidation SAC unter Standardbetriebsbedingungen bewältigt.

Adsorption mit modifizierter Biokohle ist erheblich effektiver und liefert je nach Dosis nach einer Stunde 46–98 % Entfernung und nach 24 Stunden bei moderaten bis hohen Adsorbensdosen 92–99 %. Der bekannte Kompromiss gilt jedoch erneut: Eine konsistent hohe Entfernung erfordert entweder erhebliche Adsorbensmengen oder lange Verweilzeiten oder beides gleichzeitig.

Das vorgeschlagene Verfahren erreicht eine vollständige (100 %) SAC-Entfernung innerhalb von 15 Minuten — ein Ergebnis, das angesichts des nahezu vollständigen Versagens der UV-AOP-Referenzverfahren für diese Verbindung besonders bedeutsam ist. Dieses Ergebnis

demonstriert, dass das System in der Lage ist, auch stark oxidationsresistente Substanzen effizient und schnell zu behandeln, eine Fähigkeit, die die meisten konventionellen Ansätze schlichtweg nicht replizieren können.

Acesulfam K (Tabelle A.4 im Anhang)

ACK ist ein künstlicher Süßstoff, der für seine Persistenz in aquatischen Systemen und seine hartnäckige Resistenz gegenüber konventioneller Trinkwasseraufbereitung gut dokumentiert ist.

Diese Resistenz spiegelt sich deutlich in den Referenzdaten wider: UV/H₂O₂ erreicht weniger als 60 % Entfernung und UV/Persulfat weniger als 50 %, selbst bei den höchsten getesteten Oxidationsmittelkonzentrationen und nach einstündiger Behandlung. Diese Werte bestätigen, dass ACK unter typischen AOP-Betriebsbedingungen eine genuin niedrige Reaktivität gegenüber sowohl Hydroxyl- als auch Sulfatradikalen aufweist.

Adsorptionssysteme schneiden bei höheren Dosen und längeren Kontaktzeiten erheblich besser ab, wobei modifizierte Biokohle nach 24 Stunden eine Entfernung von 99 % oder darüber erreicht. Kommerzielle Aktivkohle zeigt ein variables Verhalten und erzielt eine nahezu vollständige Entfernung nur bei der höchsten Adsorbensdosis und nach der vollen 24-Stunden-Kontaktzeit.

Das vorgeschlagene Behandlungssystem entfernt ACK vollständig innerhalb von 10 Sekunden — ein entscheidender Leistungsvorteil nicht nur gegenüber den UV-basierten Oxidationssystemen, die mit dieser Verbindung unabhängig von den Bedingungen kämpfen, sondern auch gegenüber den Adsorptionsansätzen, die letztlich hohe Entfernungsraten erzielen können, dafür jedoch um Größenordnungen mehr Zeit benötigen. Für eine so notorisch persistente Verbindung wie ACK spricht dieses Ergebnis unmittelbar für das praktische Potenzial des vorgeschlagenen Systems.

Valsartansäure (Tabelle A.5 im Anhang)

VSA zeigt ein etwas differenzierteres Entferungsverhalten über die verglichenen Technologien hinweg als die zuvor diskutierten Spurenstoffe.

UV/H₂O₂ zeigt eine moderate Leistung und erreicht nach einstündiger Behandlung etwa 60 % Entfernung, während UV/Persulfat merklich weniger effektiv ist und selbst bei der höchsten getesteten Persulfatkonzentration unter 35 % Entfernung bleibt, was darauf hindeutet, dass die sulfatradikalgetriebene Oxidation für diese Verbindung nicht besonders geeignet ist. Modifizierte Biokohle erreicht bei Adsorbensdosen von 250–500 mg/L eine nahezu vollständige VSA-Entfernung, insbesondere bei längeren Kontaktzeiten. Kommerzielle Aktivkohle folgt einem vergleichbaren Muster und erreicht hohe Entfernungseffizienzen nur bei erhöhten Dosen und nach verlängertem Kontakt.

Für das vorgeschlagene Verfahren wurden zwei Betriebsszenarien evaluiert, die niedrigen (150 mg/min) und hohen (350 mg/min) Ozondosen entsprechen. Unter Niedrigozon-Bedingungen erreicht die VSA-Entfernung innerhalb einer Reaktionszeit von nur 10 Sekunden 56 %; bei erhöhter Ozonkonzentration verbessert sich die Leistung erheblich auf etwa 95 % Entfernung innerhalb desselben Zeitfensters. Während die VSA-Entfernung durch das vorgeschlagene System erkennbar sensibel auf die Ozonverfügbarkeit reagiert, bedeutet dies zugleich, dass die Leistung aktiv über die Betriebsbedingungen gesteuert werden kann und eine hocheffektive Entfernung innerhalb eines Zeitrahmens erreichbar ist, den kein Adsorptions- oder UV-AOP-System in diesem Vergleich auch nur annähernd erreichen kann.

Zusammengenommen bestätigen die in den Tabellen A.1 bis A.5 dargestellten Daten konsistent, dass das vorgeschlagene Behandlungssystem eine einzigartig schnelle und

anpassungsfähige Plattform für die Spurenstoffelimination aus Trinkwasser bietet. Über alle fünf Zielverbindungen hinweg, einschließlich sowohl oxidationsempfindlicher Substanzen als auch solcher, die die meisten konventionellen Verfahren an ihre Grenzen bringen, demonstriert das Verfahren Leistungscharakteristiken, die sich günstig — und in vielen Fällen entscheidend — mit den besten verfügbaren etablierten Alternativen vergleichen lassen.

7.3. Entfernung von Zielverbindungen aus synthetischem Abwasser im Einzeldurchlaufmodus

Zur Bewertung der Leistung des Fallfilm-Photoreaktors unter Bedingungen, die repräsentativer für die Sekundär- oder Tertiärbehandlung von Abwasser sind, wurden die alleinige Ozonung und die photokatalytische Ozonung (UV+O₃) auf ein synthetisches Modellabwasser angewandt, das einen distinkten Satz von Spurenstoffen enthielt: Benzotriazol (BTA), CBZ, SMX, ACK, SAC und Diatrizoat (DTZ). Im Unterschied zu den in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Leitungswasserexperimenten waren die Ausgangskonzentrationen dieser Kontaminanten erheblich höher und lagen im Bereich von etwa 0,3–0,6 µg/L für BTA, 0,8–1,6 µg/L für CBZ, 3–18 µg/L für SMX, 2,5–7 µg/L für ACK, 0,6–1,9 µg/L für SAC und 12–27 µg/L für DTZ — Werte, die in etwa die in kommunalen Kläranlagenabläufen berichteten Spurenstoffkonzentrationen widerspiegeln. Sämtliche Experimente wurden im Einzelpassmodus durchgeführt, und zwei Ozon-Einlassdosen wurden untersucht: eine niedrige Ozondosis von 35 mg/min (entsprechend 7 mg/L bei einem Gasfluss von 5 L/min) und eine hohe Ozondosis von 350 mg/min (70 mg/L bei 5 L/min), was einem zehnfachen Unterschied in der angewandten Ozonkonzentration entspricht. Die unter den jeweiligen Behandlungsbedingungen erzielten Entfernungseffizienzen werden im Folgenden detailliert diskutiert (Abb. 7).

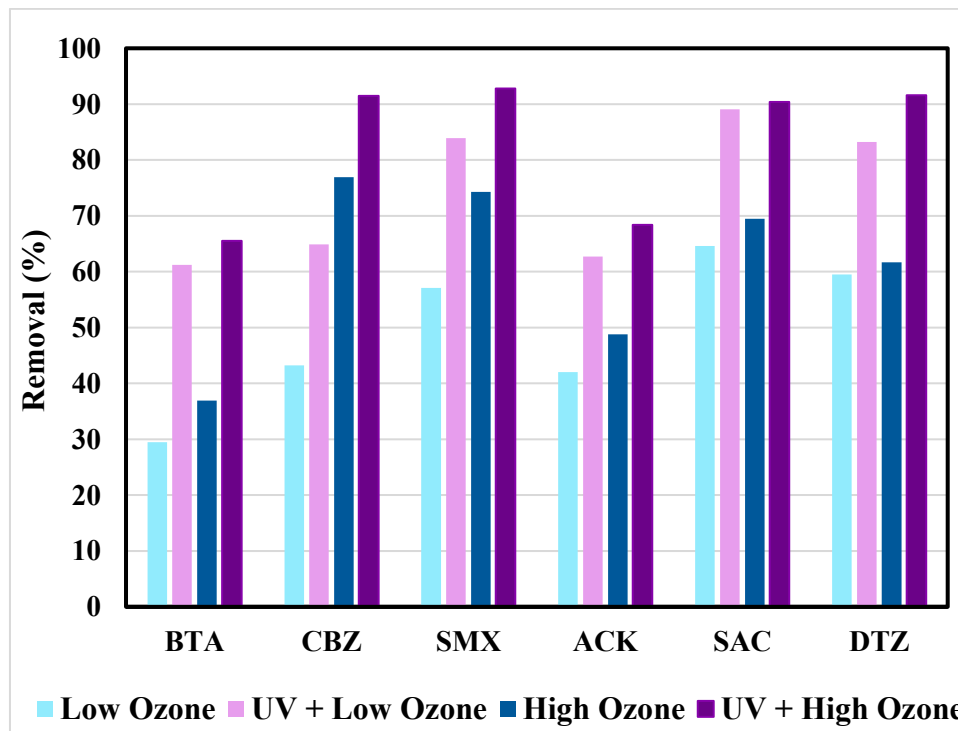


Abb. 7. Entfernungsleistung der Ozonung und photokatalytischen Ozonung im Einzelpassmodus bei niedriger (35 mg/min) und hoher (350 mg/min) Ozondosis

7.3.1. Ozonisierung allein: Wirkung der Ozondosis

Unter alleiniger Ozonung im Einzelpassmodus übte die angewandte Ozondosis einen deutlichen und konsistenten Einfluss auf die Entfernungseffizienzen der meisten Zielverbindungen aus, wobei höhere Ozonkonzentrationen generell einen stärkeren Abbau bewirkten. Dieses dosisabhängige Verhalten steht im Einklang mit der fundamentalen Kinetik der ozonvermittelten Oxidation, bei der die Rate des direkten Ozonangriffs auf Spurenstoffe durch die gelöste Ozonkonzentration und die für jedes Verbindung-Ozon-Paar spezifische Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung bestimmt wird.

Unter den sechs untersuchten Verbindungen wies CBZ (Ausgangskonzentration 1050 bzw. 1600 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) die ausgeprägteste Empfindlichkeit gegenüber der Ozondosis auf, wobei die Entfernung von 43,2 % unter niedriger Ozondosis auf 76,9 % unter hoher Ozondosis anstieg — eine Differenz von 33,7 Prozentpunkten. Diese starke Dosisabhängigkeit stimmt mit der gut etablierten hohen Ozonreaktivität von CBZ überein, dessen elektronenreiche olefinische Doppelbindung im Dibenzoazepinring einem raschen elektrophilen Angriff durch Ozon unterliegt (Huber et al., 2003; von Gunten, 2003). Der überproportionale Gewinn an Entfernungseffizienz bei steigender Ozondosis spiegelt die Pseudo-erster-Ordnung-Kinetik der Ozon-CBZ-Wechselwirkungen wider, wobei selbst moderate Erhöhungen der gelösten Ozonkonzentration den Abbau bei den vergleichsweise höheren µg/L-Konzentrationsniveaus der synthetischen Abwassermatrix erheblich beschleunigen (von Gunten, 2003).

SMX (Ausgangskonzentration 5520 bzw. 18200 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) zeigte ebenfalls eine bemerkenswerte Verbesserung mit steigender Ozondosis, von 57,1 % bei niedriger auf 74,3 % bei hoher Ozondosis. Die Empfindlichkeit von SMX gegenüber direkter Ozonung ist gut dokumentiert und auf seine Anilin- und Isoxazol-Gruppen zurückzuführen, die als bevorzugte Angriffsstellen für den elektrophilen Ozonangriff dienen (Huber et al., 2003). DTZ (Ausgangskonzentration 12900 bzw. 17200 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) zeigte eine vergleichsweise moderate Verbesserung von 59,5 % bei niedriger auf 61,7 % bei hoher Ozondosis, was darauf hindeutet, dass diese Verbindung trotz ihrer relativ hohen Ausgangskonzentration unter der hydraulischen Verweilzeit des Einzelpassbetriebs ein kinetisches Plateau erreicht, bei dem weitere Steigerungen der Ozondosis nur noch abnehmende Grenzeffekte erzielen. Dies stimmt mit der bekannten Ozonresistenz iodierter Röntgenkontrastmittel wie DTZ überein, deren stark halogenierte aromatische Struktur die Elektronendichte am aromatischen Ring erheblich reduziert und damit die Reaktivität gegenüber elektrophilem Ozonangriff einschränkt (Huber et al., 2003).

BTA (Ausgangskonzentration 281 bzw. 312 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) wies die niedrigste Gesamtentfernung unter alleiniger Ozonung auf und erreichte lediglich 29,5 % bei niedriger und 36,9 % bei hoher Ozondosis. Dieses relativ schwache Ansprechen auf direkte Ozonung steht im Einklang mit den dokumentierten moderaten bis niedrigen Ozon-Geschwindigkeitskonstanten von Benzotriazolen, die aus dem elektronenziehenden Charakter des Triazolringsystems resultieren, der die Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber elektrophilen Ozonreaktionen reduziert (von Gunten, 2003). ACK (Ausgangskonzentration 3330 bzw. 3400 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) und SAC (Ausgangskonzentration 588 bzw. 768 ng/L bei niedriger und hoher Ozondosis) zeigten intermediäre dosisabhängige Reaktionen, wobei ACK von 42,0 % auf 48,8 % und SAC von 64,6 % auf 69,5 % bei Erhöhung der Ozondosis von niedrig auf hoch anstiegen. Die moderaten Zugewinne für diese beiden künstlichen Süßstoffe stehen im Einklang mit ihrer vergleichsweise begrenzten Ozonreaktivität, wie sie bereits in den Rezirkulationsmodus-Experimenten mit Leitungswasser festgestellt wurde.

7.3.2. Photokatalytische Ozonisierung (UV+O₃): Synergistische Verstärkung und Dosisabhängigkeit

Die Zugabe von UV-C-Bestrahlung zum Ozonungsverfahren führte für alle sechs Verbindungen bei beiden Ozondosisstufen zu universell und erheblich verbesserten Entfernungseffizienzen, was überzeugende Evidenz für die synergistische Wechselwirkung zwischen photokatalytisch erzeugten reaktiven Sauerstoffspezies und direkter Ozonoxidation liefert. Die auffälligsten Verbesserungen durch UV-Zugabe wurden unter Niedrigozon-Bedingungen beobachtet, wo der relative Beitrag photokatalytischer Mechanismen zur Gesamtentfernung durch die vergleichsweise begrenzte Verfügbarkeit von gelöstem Ozon verstärkt wird.

Bei niedriger Ozondosis erhöhte die Zugabe von UV-C-Bestrahlung die BTA-Entfernung (Ausgangskonzentration 626 bzw. 600 ng/L) von 29,5 % auf 61,2 %, was einer mehr als zweifachen Steigerung und dem größten relativen Zugewinn in dieser Behandlungsbedingung entspricht. Diese erhebliche Verbesserung legt nachdrücklich nahe, dass BTA wesentlich empfindlicher gegenüber dem Abbau durch Hydroxylradikale (\bullet OH) ist — die über Photolyse von Ozon und photokatalytische Aktivierung der Reaktoroberfläche erzeugt werden — als gegenüber dem direkten molekularen Ozonangriff. Hydroxylradikale können als hochgradig unselektive Oxidationsmittel mit einem Standardreduktionspotenzial von etwa 2,8 V auch elektronendefizitäre aromatische Systeme wie den Triazolring von BTA oxidieren, die gegenüber direktem Ozon weitgehend refraktär sind (Glaze et al., 1987; Andreozzi et al., 1999). SAC (Ausgangskonzentration 1660 bzw. 1910 ng/L) zeigte eine ähnlich ausgeprägte Steigerung unter UV + Niedrigozon-Bedingungen (von 64,6 % auf 89,1 %), und DTZ (Ausgangskonzentration 26900 bzw. 12100 ng/L) verbesserte sich substantiell von 59,5 % auf 83,2 %. Das deutliche Ansprechen von DTZ auf die photokatalytische Ozonung ist von besonderer Bedeutung, da dieses iodierte Kontrastmittel weithin als einer der persistentesten Spurenstoffe in der konventionellen ozonbasierten Wasserbehandlung gilt. Sein erheblicher Abbau unter UV + Niedrigozon-Bedingungen impliziert, dass Hydroxylradikal-Reaktionswege und nicht die direkte Ozonoxidation den primären Transformationsweg für DTZ darstellen, was mit dessen sehr niedriger direkter Ozon-Geschwindigkeitskonstante und seiner wesentlich höheren \bullet OH-Geschwindigkeitskonstante in der Literatur übereinstimmt (Huber et al., 2003; von Gunten, 2003; Mecha und Chollom, 2020).

Unter Hochozon-Bedingungen lieferte die Zugabe von UV-C-Bestrahlung weiterhin ausgeprägte Verbesserungen. Die SAC-Entfernung stieg von 69,5 % auf 90,4 %, die DTZ-Entfernung von 61,7 % auf 91,6 %, die SMX-Entfernung (Ausgangskonzentration 2820 bzw. 5340 ng/L) von 74,3 % auf 92,8 % und die CBZ-Entfernung (Ausgangskonzentration 770 bzw. 1210 ng/L) von 76,9 % auf 91,5 %. BTA verbesserte sich von 36,9 % auf 65,5 % und ACK (Ausgangskonzentration 2470 bzw. 6900 ng/L) von 48,8 % auf 68,4 %. Die konsistenten und substantiellen Zugewinne, die unter UV + Hochozon-Bedingungen relativ zur alleinigen Hochdosis-Ozonung beobachtet wurden, zeigen, dass der photokatalytische Beitrag zum Abbau nicht lediglich kompensatorisch ist — also ein Defizit in der ozongetriebenen Oxidation ausgleicht —, sondern vielmehr einen unabhängigen und additiven Oxidationsweg darstellt, der auch in Gegenwart erhöhter gelöster Ozonkonzentrationen wirksam operiert.

Ein bemerkenswertes Merkmal des Datensatzes ist, dass für mehrere Verbindungen die unter UV + Niedrigozon erzielte Entfernungseffizienz vergleichbar mit der unter alleiniger Hochdosis-Ozonung erzielten war oder sich dieser annäherte und sie in einigen Fällen substantiell übertraf. So erzielte UV + Niedrigozon beispielsweise 89,1 % Entfernung von SAC gegenüber nur 69,5 % unter alleiniger Hochdosis-Ozonung — eine Differenz von nahezu 20 Prozentpunkten — und erreichte 83,2 % Entfernung von DTZ gegenüber 61,7 % unter

alleiniger Hochdosis-Ozonung. Diese Beobachtung hat wichtige praktische und wirtschaftliche Implikationen, da sie nahelegt, dass die Anwendung der UV-C-aktivierten photokatalytischen Ozonung bei reduzierten Ozondosen Behandlungsergebnisse erzielen kann, die mit denen der alleinigen Hochdosis-Ozonung vergleichbar sind, was potenziell erhebliche Einsparungen bei der Ozonerzeugungsenergie und den damit verbundenen Betriebskosten ermöglicht, ohne die Behandlungseffizienz für diese Zielkontaminanten zu beeinträchtigen.

7.3.3. Verbindungsspezifisches Verhalten und mechanistische Überlegungen

Eine verbindungsübergreifende Analyse der Entfernungsdaten offenbart distinkte Gruppierungen basierend auf der Ozonreaktivität und der Empfindlichkeit gegenüber photokatalytischer Verstärkung. CBZ und SMX repräsentieren Verbindungen mit hoher intrinsischer Ozonreaktivität, die dennoch erheblich von der kombinierten UV-Behandlung profitieren und die höchsten Gesamtentfernungseffizienzen (91,5 % bzw. 92,8 %) unter UV + Hochozon erreichen. SAC und DTZ erweisen sich als die primären Nutznießer der photokatalytischen Verstärkung, wobei sie eine vergleichsweise moderate Ozonreaktivität, aber ein sehr starkes Ansprechen auf hydroxylradikalvermittelte Oxidation zeigen. BTA zeichnet sich durch eine niedrige Ozonreaktivität und einen moderaten photokatalytischen Abbau aus, während ACK konsistent die niedrigste Gesamtentfernung über alle Behandlungsbedingungen aufweist, was darauf hindeutet, dass diese Verbindung sowohl eine begrenzte Ozonreaktivität als auch eine vergleichsweise geringere Empfindlichkeit gegenüber •OH-getriebenem Abbau im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen besitzt.

Das besonders refraktäre Verhalten von ACK verdient eine weitergehende Erörterung. Selbst unter der intensivsten angewandten Behandlungsbedingung (UV + Hochozon) erreichte die ACK-Entfernung nur 68,4 % und blieb damit die am wenigsten abgebaute Verbindung in den Experimenten mit synthetischem Abwasser. Dies steht in scheinbarem Gegensatz zu seinem Verhalten in den Leitungswasser-Rezirkulationsmodus-Experimenten (Abschnitt 7.1), wo unter sowohl alleiniger Ozonung als auch photokatalytischer Ozonung eine vollständige Entfernung erzielt wurde. Diese Diskrepanz lässt sich auf die kombinierten Effekte der erheblich höheren Ausgangskonzentration in der synthetischen Abwassermatrix, des komplexeren Hintergrunds gelöster organischer Substanz und der inhärent begrenzten Kontaktzeit des Einzelpassmodus zurückführen, die kollektiv die Behandlungseffizienz für diese persistent refraktäre Verbindung reduzieren.

7.3.4. Vergleich mit den Ergebnissen der Einzelpassage mit Leitungswasser und allgemeine Schlussfolgerungen

Ein Vergleich der Einzelpassergebnisse im synthetischen Abwasser mit den für Leitungswasser im Einzelpassmodus erzielten Ergebnissen (Abschnitt 7.2) offenbart sowohl Parallelen als auch wichtige Unterschiede. Für Verbindungen, die in beiden experimentellen Matrices vorhanden waren — namentlich CBZ, SMX, ACK und SAC —, lagen die Entfernungseffizienzen im synthetischen Abwasser unter äquivalenten Behandlungsbedingungen generell niedriger, was auf die höheren Ausgangs-Spurenstoffkonzentrationen im synthetischen Abwasser ($\mu\text{g/L}$ -Bereich gegenüber ng/L im Leitungswasser), die erhöhte DOC-Belastung der synthetischen Abwassermatrix und die kompetitive Abfangung von Ozon und Hydroxylradikalen durch Matrixbestandteile zurückgeführt werden kann. Dieser Matrixeffekt, bei dem gelöste organische Substanz und anorganische Spezies wie Carbonat und Hydrogencarbonat mit den Zielschadstoffen um verfügbare Oxidationsmittel konkurrieren, ist eine allgemein anerkannte und praktisch bedeutsame Herausforderung bei der Anwendung fortschrittlicher Oxidationsverfahren auf komplexe Wassermatrices (von Gunten, 2003; Staehelin und Hoigné, 1985; Huber et al., 2005).

Insgesamt demonstrieren die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse, dass die photokatalytische Ozonung im Einzelpassmodus ein technisch tragfähiger und effektiver Ansatz für die Behandlung spurenstoffbelasteter synthetischer Abwässer bei umwelt- und betriebsrelevanten Konzentrationsniveaus ist. Die konsistente und substantielle Leistungssteigerung, die durch die Kombination von UV-C-Bestrahlung mit Ozonung erzielt wird — über alle Verbindungen, beide Ozondosisstufen und in einer komplexen Matrix hinweg —, unterstreicht die Robustheit des synergistischen photokatalytischen Ozonungsmechanismus. Der Befund, dass UV + Niedrigozon für mehrere Schlüsselverbindungen, darunter BTA, SAC und DTZ, die alleinige Hochdosis-Ozonung übertrifft, ist für die Auslegung und Optimierung praktischer Behandlungssysteme besonders relevant und legt nahe, dass eine Prozessintensivierung durch photokatalytische Aktivierung einen energieeffizienteren und kosteneffektiveren Weg zur Erzielung hoher Spurenstoffentfernung bieten kann als die bloße Steigerung der Ozondosierung. Zukünftige Untersuchungen sollten die Identität und ökotoxikologische Bedeutung der unter den jeweiligen Behandlungsbedingungen gebildeten Transformationsprodukte sowie den Einfluss variierender hydraulischer Durchflussraten und Reaktorgeometrien auf die relativen Beiträge der direkten Ozonung und photokatalytischen Oxidation im Einzelpassbetrieb untersuchen.

7.4. Behandlung von realem Abwasser durch Ozonisierung und photokatalytische Ozonisierung

Zur Bewertung der Anwendbarkeit des Reaktors unter Bedingungen maximaler Matrixkomplexität wurde eine Reihe von Experimenten mit realem Abwasser durchgeführt. Im Unterschied zu den in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Experimenten mit Leitungswasser und synthetischem Modellabwasser, bei denen die Behandlungsleistung über die Entfernung einzelner Spurenstoffe bei niedrigen Konzentrationen quantifiziert wurde, verwendeten die Realabwasserexperimente die Entfernung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) als primäre Leistungskenngröße, die die kollektive Mineralisierung und Transformation der komplexen organischen Hintergrundsubstanz der Matrix widerspiegelt. Die Experimente wurden sowohl in Rezirkulations- (Rec) als auch in Einzelpasskonfigurationen (SP) durchgeführt, wobei jeweils unterschiedliche Betriebsstrategien zum Einsatz kamen, die darauf ausgelegt waren, den Einfluss von Ozondosis, UV-Bestrahlung und Vorozonungsstufung auf die Behandlungseffizienz zu charakterisieren.

7.4.1. Recyclingmodus: Einfluss der Ozondosis und UV-Bestrahlung auf die DOC-Entfernung

Die Rezirkulationsmodus-Experimente wurden mit 70 L realem Abwasser bei einem festen Wasserdurchfluss von 2000 L/h durchgeführt. Zwei Ozondosierungen kamen zur Anwendung: eine niedrige Dosis von 150 mg/min ($30 \text{ mg/L} \times 5 \text{ L/min}$) und eine hohe Dosis von 350 mg/min ($70 \text{ mg/L} \times 5 \text{ L/min}$), jeweils mit und ohne UV-C-Bestrahlung über eine 60-minütige Behandlungsperiode evaluiert. Die resultierenden DOC-Entfernungsprofile sind in Abb. 8 dargestellt.

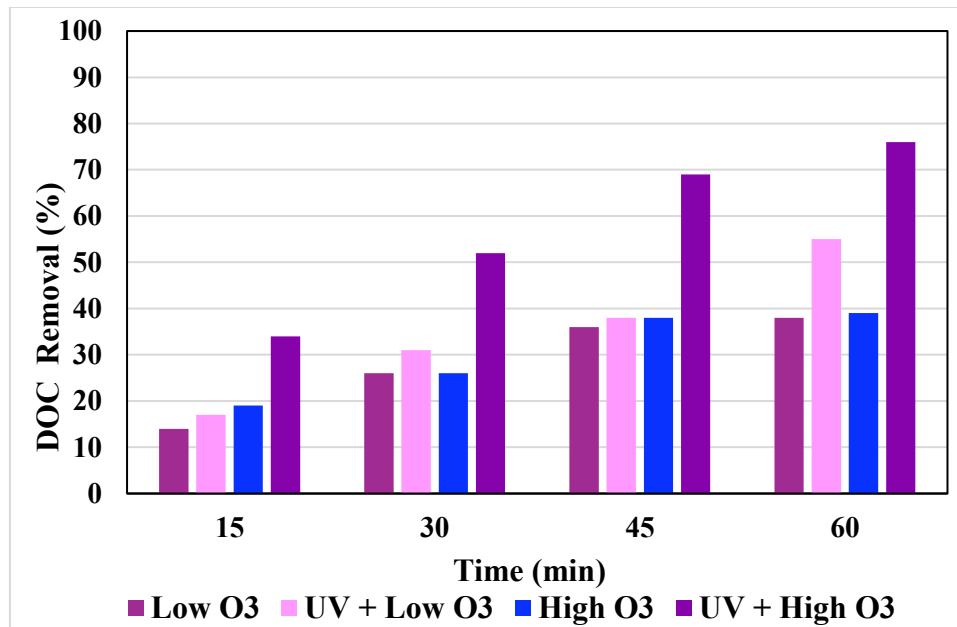


Abb. 8. DOC-Entfernung (%) im Rezirkulationsmodus unter niedriger und hoher Ozondosierung, mit und ohne UV-Bestrahlung ($V=70$ L Realabwasser, $Q_{(L)}=2000$ L/h).

Aus diesen Daten ergeben sich mehrere bemerkenswerte Muster. Erstens erbrachte die Erhöhung der Ozondosis von 150 mg/min auf 350 mg/min ohne UV-Bestrahlung einen vernachlässigbaren zusätzlichen Nutzen: Nach 60 Minuten erzielten Low O₃ und High O₃ allein mit 38 % bzw. 39 % praktisch identische DOC-Entfernungen. Obwohl die hohe Ozondosis nach 15 Minuten einen etwas schnelleren Beginn der Entfernung bewirkte (19 % gegenüber 14 %), konvergierten die beiden Ozon-allein-Trajektorien bis 45–60 Minuten substantiell, was darauf hindeutet, dass die direkte Ozonoxidation allein in der Realabwassermatrix innerhalb des getesteten Dosisbereichs unabhängig von der angewandten Dosis selbstlimitierend ist. Dieses Plateauverhalten steht im Einklang mit dem raschen Ozonverbrauch durch leicht oxidierbare Fraktionen der organischen Matrix in den frühen Behandlungsphasen, gefolgt von der Akkumulation refraktärer Intermediate und der Konkurrenz durch anorganische Radikalfänger, die beide den inkrementellen Wert einer zusätzlichen molekularen Ozonzufuhr vermindern (von Gunten, 2003; Staehelin und Hoigné, 1985).

Zweitens bewirkte die Zugabe von UV-C-Bestrahlung eine deutliche und dosisabhängige Steigerung der DOC-Entfernung. Bei niedriger Ozondosis erhöhte UV die 60-Minuten-Entfernung von 38 % auf 55 % — eine Verbesserung um 17 Prozentpunkte. Der Effekt war unter der hohen Ozondosis wesentlich ausgeprägter, wo UV + High O₃ nach 60 Minuten eine DOC-Entfernung von 76 % erzielte, verglichen mit 39 % für High O₃ allein — eine Verbesserung um 37 Prozentpunkte, die einer nahezu Verdopplung der Leistung entspricht. Diese starke Synergie zwischen UV-Bestrahlung und erhöhter Ozonkonzentration bestätigt, dass der primäre Mechanismus der Verstärkung die Hydroxylradikalerzeugung durch Ozonphotolyse ist, deren Effizienz mit der verfügbaren Ozonkonzentration skaliert. Bei höheren Ozondosen wird eine stärkere UV-getriebene •OH-Produktion über den gesamten Behandlungszeitraum aufrechterhalten, was einen anhaltenden Angriff auf refraktäre organische Fraktionen ermöglicht, die ansonsten gegenüber direkter Ozonoxidation resistent sind (Glaze et al., 1987; Rosenfeldt et al., 2006).

Drittens ist die zeitliche Entwicklung der DOC-Entfernung unter UV + High O₃ charakteristisch linear und progressiv — 34 % nach 15 min, 52 % nach 30 min, 69 % nach 45 min und 76 % nach 60 min —, ohne Anzeichen des für reine Ozonprozesse typischen frühen

Plateauverhaltens. Diese anhaltende Entfernungstrajektorie spiegelt die nicht-selektive Natur der •OH-vermittelten Oxidation wider, die im Gegensatz zum direkten Ozonangriff nicht zwischen leicht oxidierbaren und refraktären organischen Fraktionen diskriminiert (Andreozzi et al., 1999; Glaze et al., 1987). Folglich stellt UV + High O₃ im Rezirkulationsmodus die effektivste getestete Konfiguration für die DOC-Mineralisierung von Realabwasser dar.

7.4.2. Recyclingmodus: Entfernung der Zielschadstoffe

Parallel zu den in Abschnitt 7.4.1 beschriebenen DOC-Messungen wurden die Konzentrationen der einzelnen Zielverbindungen — Candesartan (CAN), Carbamazepin (CBZ), CBZ-10,11-diol (CBZ-DiOH), Sulfamethoxazol (SMX), Valsartan (VSA), Acesulfam K (ACK), Saccharin (SAC) und Sucralose (SUC) — in den Rezirkulationsmodus-Realabwasserexperimenten mittels LC-MS/MS in 15-Minuten-Intervallen über den 60-minütigen Behandlungszeitraum quantifiziert. Die Ausgangskonzentrationen (C₀) der Zielschadstoffe im Realabwasser waren wie folgt: CAN (C₀=9,0–9,8 µg/L), CBZ (C₀=0,82–0,88 µg/L), CBZ-DiOH (C₀=1,55–1,85 µg/L), SMX (C₀=0,42–0,53 µg/L), VSA (C₀=9,1–10,45 µg/L), ACK (C₀=0,021 µg/L), SAC (C₀=0,123–0,209 µg/L) und SUC (C₀=44,5–48 µg/L). Die resultierenden substanzspezifischen Entfernungseffizienzen für alle vier Behandlungsbedingungen sind in Abb. 9 dargestellt. Diese Daten ermöglichen eine substanzspezifische Auflösung der Behandlungsleistung, die sowohl die in Abschnitt 7.4.1 berichteten DOC-Summenentfernungsprofile ergänzt als auch — und dies ist von entscheidender Bedeutung — eine Behandlungsdynamik offenbart, die sich grundlegend von dem unterscheidet, was diese Summenparameter-Trajektorien allein anzeigen würden.

Die folgenreichste Beobachtung ist die Schnelligkeit und Vollständigkeit, mit der die pharmazeutischen Zielverbindungen im Vergleich zur erheblich langsameren Progression der DOC-Summenmineralisierung eliminiert werden. Unter Niedrigozon-Bedingungen (Low O₃, 150 mg/min) hatten die Entfernungseffizienzen nach 15 Minuten bereits 95,9 % für CAN (C₀=9,0–9,8 µg/L), 97,5 % für CBZ, 92,6 % für CBZ-DiOH, 100 % für SMX, 91,9 % für VSA und 100 % für ACK erreicht. Dieses Ergebnis ist von erheblicher praktischer Bedeutung: Die komplexe Realabwassermatrix verhindert trotz ihrer erhöhten DOC-Hintergrundbelastung und des damit einhergehenden kompetitiven Bedarfs an dem verfügbaren Oxidationsmittelpool nicht die effektive Entfernung pharmazeutischer Spurenstoffziele innerhalb einer vergleichsweise kurzen Kontaktzeit. Die zugrundeliegende Erklärung liegt in der erheblichen Konzentrationsdifferenz zwischen den pharmazeutischen Zielverbindungen und der gelösten organischen Hintergrundsubstanz. Die pharmazeutischen Analyten, die in Konzentrationen im niedrigen Nanogramm-pro-Liter- bis niedrigen Mikrogramm-pro-Liter-Bereich vorliegen, stellen einen vernachlässigbar kleinen Anteil des gesamten organischen Substratpools dar. Folglich reicht selbst dann, wenn der weitaus größte Teil des eingesetzten Ozons durch kompetitive Reaktionen mit der gelösten organischen Hintergrundsubstanz verbraucht wird — wie in der bescheidenen DOC-Entfernung von 14–19 % zum selben 15-Minuten-Zeitpunkt widergespiegelt —, die geringe absolute Oxidationsmittelmenge, die auf die pharmazeutischen Spurenstoffziele entfällt, aus, um eine nahezu vollständige Transformation zu bewirken. Nach 30 Minuten unter Low-O₃-Bedingungen hatten alle fünf pharmazeutischen Verbindungen eine Entfernung von 99,5 % oder darüber erreicht, was bestätigt, dass die matrixbedingten Konkurrenzeffekte, die die DOC-Summenmineralisierung einschränken, sich nicht proportional als Limitierung der einzelnen Pharmazeutikaelimination im Rezirkulationsmodus auswirken.

SAC und SUC wiesen erheblich langsamere Entfernungstrajektorien auf, was mit ihrer in den Leitungswasser- und synthetischen Abwasser-Experimentphasen dieser Untersuchung durchgängig dokumentierten Resistenz gegenüber direktem Ozonangriff übereinstimmt. Unter

Low O₃ nach 15 Minuten erreichte die SAC-Entfernung 38,3 % und die SUC-Entfernung 51,9 %. Beide verbesserten sich mit kumulativer Kontaktzeit erheblich und erreichten nach 30 Minuten 83,1 % bzw. 85,3 %, nach 45 Minuten jeweils 95,6 % und nach 60 Minuten 98,3 % bzw. 98,5 %. Die progressive und letztlich nahezu vollständige Entfernung dieser künstlichen Süßstoffe unter Niedrigozon-Rezirkulationsbedingungen bestätigt, dass die wiederholten sequenziellen Expositionen, die dem Rezirkulationsbetrieb inhärent sind, trotz der niedrigen direkten Ozon-Geschwindigkeitskonstanten dieser Verbindungen letztlich eine ausreichende kumulative Oxidationsmitteldosis erzeugen, um einen bedeutsamen Abbau zu erzielen, und dass der ozonresistente Charakter von SAC und SUC eher eine kinetische als eine absolute Limitierung darstellt, sofern die Kontaktzeit nicht eingeschränkt ist.

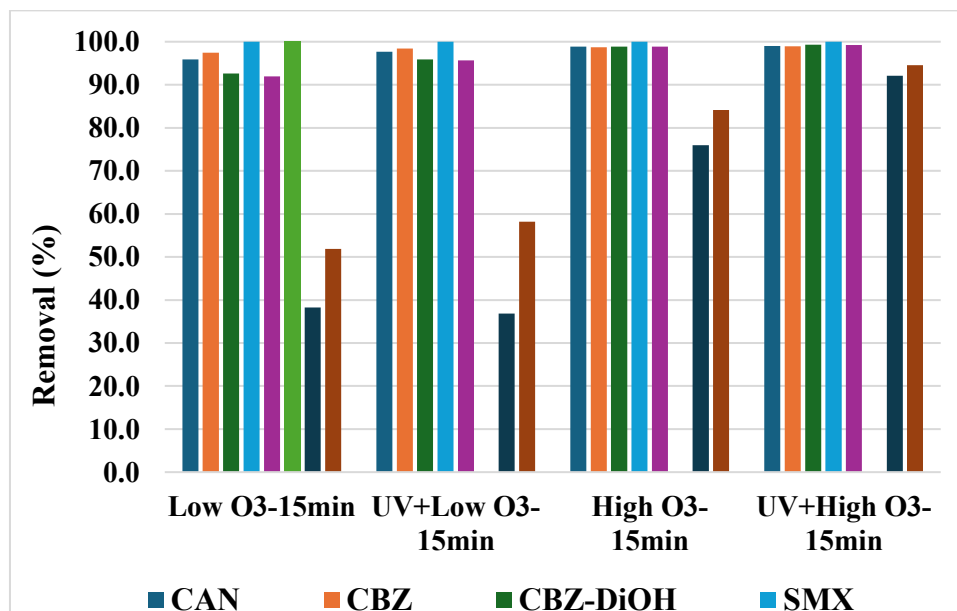
ACK wurde in der Ausgangs-Abwasserprobe nachgewiesen und unter der Low-O₃-Bedingung zu allen vier Probenahmezeitpunkten vollständig entfernt. Für die Bedingungen UV + Low O₃, High O₃ und UV + High O₃ lag ACK in den entsprechenden Ausgangs-Abwasserproben unterhalb der analytischen Nachweisgrenze, was die natürliche Variabilität des Arzneimittelvorkommens über verschiedene Probenahmechargen realen kommunalen Abwassers widerspiegelt — ein Effekt, der analog für mehrere Verbindungen in den Leitungswasser-Einzelpass-Optimierungsexperimenten (Abschnitt 7.2.3) dokumentiert wurde —, sodass Entfernungseffizienzen für diese Bedingungen nicht abgeleitet werden konnten.

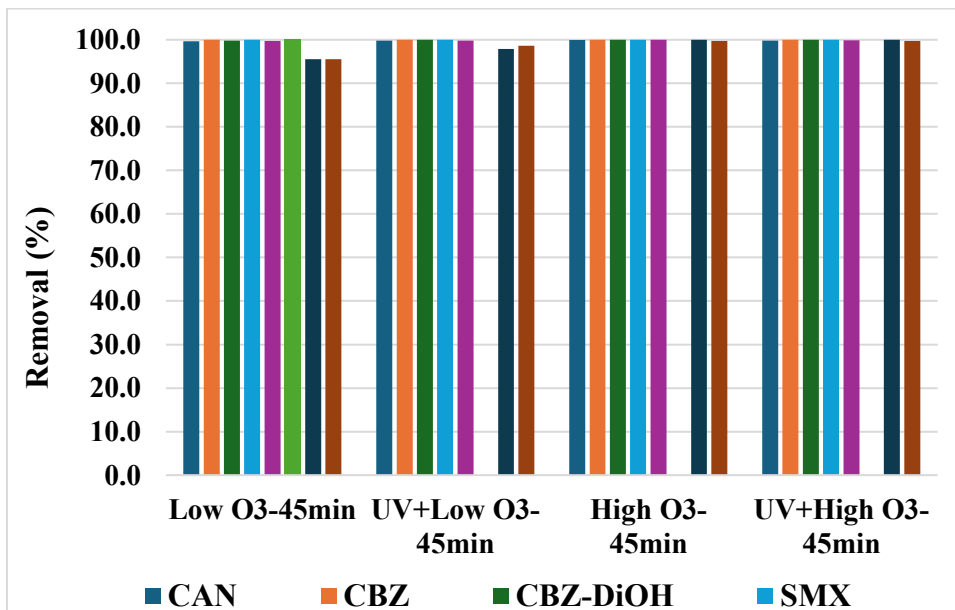
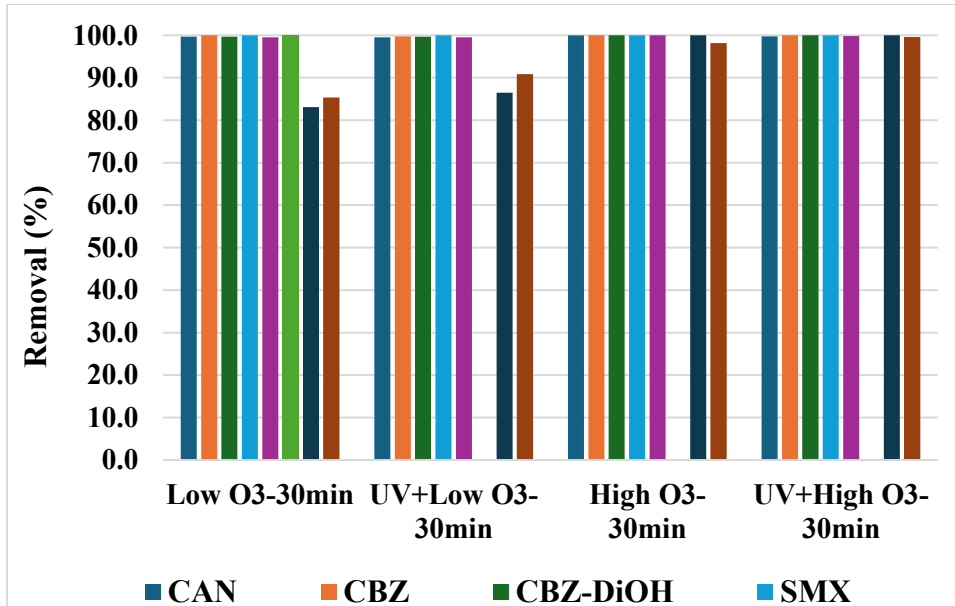
Unter UV + Low O₃-Bedingungen stimmten die pharmazeutischen Entfernungsprofile nach 15 Minuten eng mit denen von Low O₃ allein überein: CAN (97,7 %), CBZ (98,4 %), CBZ-DiOH (95,9 %), SMX (100 %) und VSA (95,7 %) waren innerhalb des ersten Messintervalls substanziiell eliminiert, und alle fünf überschritten bis 30–45 Minuten eine Entfernung von 99,5 %. SAC (36,8 % nach 15 min) und SUC (58,2 %) benötigten erneut die volle Behandlungsdauer und erreichten bis 60 Minuten 99,6 % bzw. 99,7 % — Werte, die geringfügig über den entsprechenden Low-O₃-Ergebnissen zu äquivalenten Zeitpunkten liegen. Dieser konsistente, wenngleich bescheidene Vorteil von UV + Low O₃ gegenüber Low O₃ allein für SAC und SUC über alle Zeitpunkte hinweg spiegelt einen ergänzenden Beitrag UV-vermittelter Hydroxylradikal-(•OH-)Reaktionswege für diese ozonresistenten Verbindungen wider, der den direkten Ozonmechanismus ergänzt, auf den der Großteil ihres progressiven Abbaus unter beiden Bedingungen zurückgeht.

Unter Hochozon-Bedingungen (High O₃, 350 mg/min) waren die pharmazeutischen Entfernungsprofile nach 15 Minuten vergleichbar mit oder geringfügig besser als unter Low O₃ für die eigentlichen pharmazeutischen Analyten — CAN 98,8 %, CBZ 98,7 %, CBZ-DiOH 98,8 %, SMX 100 %, VSA 98,9 % —, wobei alle fünf bis 30 Minuten eine vollständige oder nahezu vollständige Entfernung erreichten. Der betrieblich folgenreichere Effekt der erhöhten Ozondosis war die substanziiell beschleunigte Entfernung von SAC und SUC. Nach 15 Minuten erreichte SAC unter High O₃ 75,9 % und SUC 84,2 %, verglichen mit 38,3 % bzw. 51,9 % unter Low O₃. Sowohl SAC als auch SUC erreichten unter High O₃ nach 30 Minuten eine vollständige Entfernung (100 %), etwa 15 Minuten früher als unter Low O₃. Diese dosisabhängige kinetische Beschleunigung für die beiden ozonresistentesten Verbindungen, selbst in Gegenwart einer konkurrierenden Realabwassermatrix, steht im Einklang mit der Pseudo-erster-Ordnung-Kinetik direkter Ozonreaktionen: Für Verbindungen mit niedrigen, aber endlichen Geschwindigkeitskonstanten gewährt eine erhöhte gelöste Ozonkonzentration einen überproportionalen kinetischen Vorteil, indem sie die Häufigkeit produktiver Kollisionen zwischen Ozonmolekülen und Ziel-Funktionalgruppen innerhalb der verfügbaren Kontaktzeit erhöht. Die Bedingung UV + High O₃ wies ein ähnliches Muster auf, mit SAC bei 92,1 % und SUC bei 94,5 % nach 15 Minuten und vollständiger Entfernung beider Verbindungen nach 30 Minuten, was den ergänzenden •OH-Beitrag unter Bedingungen widerspiegelt, unter denen

sowohl die gelöste Ozonkonzentration als auch der UV-Photonenfluss gleichzeitig maximiert sind.

Mehrere bedingungsübergreifende Beobachtungen aus dem Rezirkulationsmodus-LC-MS/MS-Datensatz verdienen im Kontext der Gesamtuntersuchung besondere Hervorhebung. Der Unterschied in der Pharmazeutikaentfernung zwischen Low O₃ und High O₃ ist zum 15-Minuten-Zeitpunkt am ausgeprägtesten, insbesondere für SAC und SUC, und vermindert sich bis 30–45 Minuten erheblich, was darauf hinweist, dass der durch die erhöhte Ozondosierung verliehene kinetische Vorteil mit fortschreitender Behandlung und Verbrauch des reaktiven pharmazeutischen Substrats progressiv erodiert wird. Der Beitrag der UV-Bestrahlung zur Pharmazeutikaentfernung im Rezirkulationsmodus ist für die pharmazeutischen Verbindungen selbst relativ gering, da die direkte Ozonung innerhalb der verfügbaren Behandlungszeit unter allen Dosisbedingungen eine nahezu vollständige Elimination erzielt — eine Schlussfolgerung, die die Befunde im Leitungswasser-Rezirkulationsmodus widerspiegelt —, während der UV-Beitrag am deutlichsten für SAC und SUC zum Ausdruck kommt, für die er zu allen Zeitpunkten und bei beiden Dosisstufen eine konsistente marginale Verbesserung liefert, im Einklang mit der etablierten Rolle photokatalytischer •OH-Reaktionswege beim Abbau dieser ozonresistenten Verbindungen. Am fundamentalsten bestätigt die ausgeprägte Diskrepanz zwischen der nahezu vollständigen Pharmazeutikaelimination — über 99 % für die ozonreaktiven Zielverbindungen innerhalb von 30 Minuten unter allen vier Bedingungen — und der nur partiellen DOC-Mineralisierung — 39–76 % nach 60 Minuten im selben Reaktor unter denselben Bedingungen — eindeutig empirisch, dass pharmazeutische Spurenstoffziele und der gelöste organische Summenkohlenstoff qualitativ unterschiedliche Positionen in der oxidativen Behandlungshierarchie einnehmen und auf dieselben chemischen Prozesse über deutlich unterschiedliche Zeitskalen und Entfernungstrajektorien hinweg ansprechen.





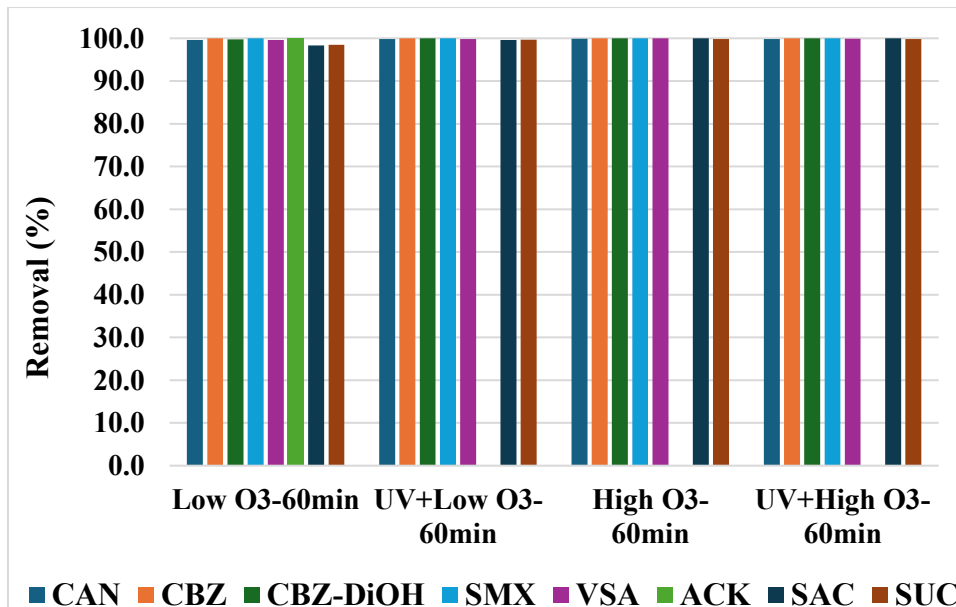


Abb. 9. Entfernung (%) der Zielschadstoffe in realem Abwasser durch Ozonung und photokatalytische Ozonung im Rezirkulationsmodus unter niedriger (150 mg/min) und hoher (350 mg/min) Ozondosierung ($Q_{(L)}=2000$ L/h; $V=70$ L)

7.4.3 Einzelpassmodus: Auswirkung der Vorozonisierung auf die DOC-Entfernung

Die Einzelpassexperimente wurden mit etwa 200 L realem Abwasser bei 2000 L/h durchgeführt, wobei Proben in 1-Minuten-Intervallen entnommen wurden. Um die fundamentale kinetische Limitierung der kurzen hydraulischen Verweilzeit im SP-Betrieb zu adressieren, die die verfügbare Kontaktzeit zwischen Oxidationsmitteln und gelösten Organika stark einschränkt, wurde eine Vorozonungsstrategie evaluiert. In dieser Konfiguration wurde das Abwasser vor dem Eintritt in den Hauptreaktor 15 Minuten lang in einem separaten Behälter ozonisiert. Entscheidend ist, dass der Ozon-Gasauslass des Vorozonungsbehälters direkt mit dem Ozon-Einlass des Reaktors verbunden war, wodurch sichergestellt wurde, dass während der Vorbehandlungsphase nicht verbrauchtes Restozon in den Reaktor selbst überführt und dort genutzt wurde. Dieser Stufungsansatz unterteilt den Gesamtoxidationsprozess in eine Phase der Vorbehandlung und eine intensivere Reaktorphase und maximiert gleichzeitig die Ozonnutzungseffizienz durch Kaskadierung des Restozons. Die Ozondosierung von 350 mg/min ($70 \text{ mg/L} \times 5 \text{ L/min}$) wurde über alle SP-Bedingungen konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 zusammengefasst.

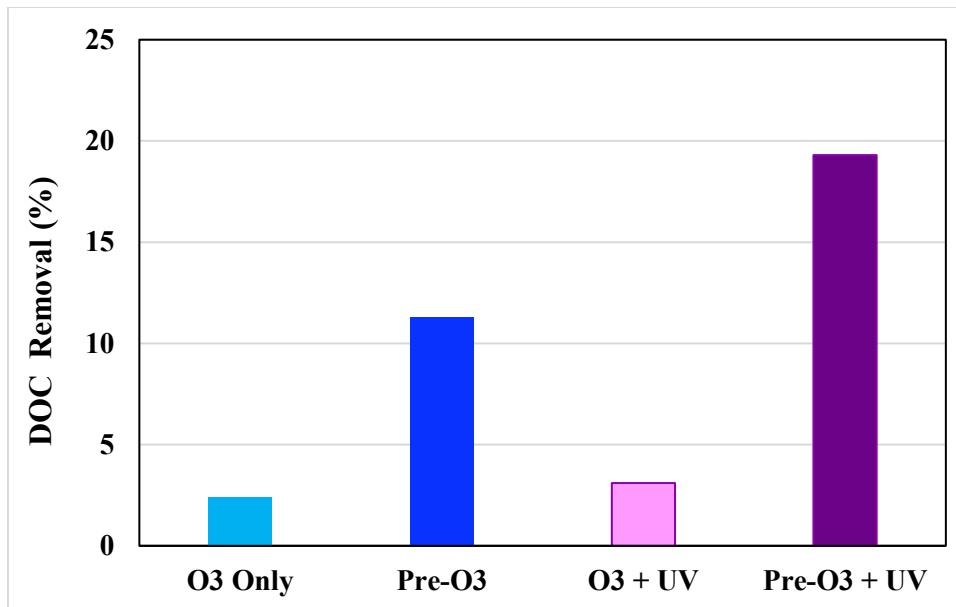


Abb. 10. DOC-Entfernung (%) im Einzelpassmodus mit und ohne Vorozonung (Pre-O₃) für 15 min (V=200 L Abwasser, 2000 L/h, 350 mg/min Ozon-Gasdosierung).

Ohne Vorozonung war die DOC-Entfernung unter Einzelpassbedingungen vernachlässigbar: O₃ allein erzielte 2,4 % Entfernung, und die Zugabe von UV verbesserte dies nur marginal auf 3,1 %. Diese extrem niedrigen Werte spiegeln die gravierende Einschränkung durch die Einzelpass-Verweilzeit wider, die bei weitem zu kurz ist, um einen bedeutsamen Grad an Mineralisierung des organischen Summenkohlenstoffs zu ermöglichen, unabhängig von der angewandten Ozondosis. Bei 2000 L/h und einem Reaktorvolumen, das lediglich einen dünnen Fallfilm aufnimmt, liegen die Kontaktzeiten in der Größenordnung von Sekunden — gänzlich unzureichend für die mehrstufigen radikalischen Oxidationssequenzen, die zur Umwandlung refraktärer gelöster organischer Substanz in CO₂ erforderlich sind.

Die Einführung der Vorozonung transformierte die Einzelpassleistung erheblich. Pre-O₃ allein erzielte 11,3 % DOC-Entfernung — nahezu fünfmal höher als O₃ allein ohne Vorbehandlung. Die Kombination von Vorozonung und UV-Bestrahlung (UV + Pre-O₃) lieferte die höchste SP-Entfernung von 19,3 %, was einer über 6-fachen Verbesserung gegenüber der nicht vorozonierten UV+O₃-Bedingung entspricht. Die dieser Verbesserung zugrundeliegenden Mechanismen sind vielfältig und miteinander verknüpft. Während der 15-minütigen Vorozonungsphase unterliegen hochmolekulare und komplexe organische Fraktionen einer partiellen Oxidation und strukturellen Fragmentierung, wobei niedermolekulare Intermediate erzeugt werden, die einem weiteren oxidativen Angriff in der nachfolgenden Reaktorphase erheblich zugänglicher sind. Die Umwandlung makromolekularer organischer Substanz in kleinere, reaktivere Intermediate senkt effektiv die scheinbare Refraktärität der in den Reaktor eintretenden organischen Matrix. Darüber hinaus stellt die direkte Überführung von Restozon vom Auslass des Vorozonungsbehälters in den Reaktoreinlass sicher, dass die Oxidationsmittelzufuhr zur Reaktorphase über die Basis von 350 mg/min hinaus gesteigert wird, was die Behandlungseffizienz weiter erhöht.

Trotz dieser Verbesserungen erzielt eine 15-minütige Vorozonungsbehandlung mit anschließender photokatalytischer Ozonung im Reaktor nur 19,3 % DOC-Entfernung, was erheblich unter den im Rezirkulationsmodus unter UV + High O₃ erreichbaren 76 % liegt. Diese Diskrepanz unterstreicht, dass die Vorozonungsstufung zwar eine wertvolle Strategie zur Verbesserung der Einzelpassleistung darstellt, jedoch die fundamentalen kinetischen

Einschränkungen durch die begrenzte Verweilzeit bei der Behandlung komplexer Realabwassermatrices mit hohem DOC nicht kompensieren kann.

7.4.4 Einzelpassmodus: Entfernung von Zielverbindungen

Die LC-MS/MS-Analyse der Zielverbindungsentfernung aus realem Abwasser im Einzelpassmodus lieferte Ergebnisse von erheblicher mechanistischer Bedeutung und unmittelbarer praktischer Konsequenz, die zu den aufschlussreichsten Befunden der gesamten Untersuchung zählen. Die Ausgangskonzentrationen (C_0) der Zielschadstoffe im Realabwasser waren wie folgt: CAN ($C_0=9,5-14,73 \mu\text{g/L}$), CBZ ($C_0=0,98-1,1 \mu\text{g/L}$), CBZ-DiOH ($C_0=1,7-2,16 \mu\text{g/L}$), SMX ($C_0=0,42-0,45 \mu\text{g/L}$), SAC ($C_0=0,141-0,171 \mu\text{g/L}$) und SUC ($C_0=41-48 \mu\text{g/L}$). Wie in Abb. 11 dargestellt, wurden vier Behandlungsbedingungen evaluiert: direkte Einzelpass-Ozonung ohne Vorbehandlung (SP-O₃), direkte photokatalytische Einzelpass-Ozonung ohne Vorbehandlung (SP-O₃+UV), Einzelpass-Ozonung mit vorgeschalteter Vorozonung des Zulaufs (SP-Pre-O₃) sowie photokatalytische Einzelpass-Ozonung mit Vorozonung (SP-Pre-O₃+UV). Die in diesen Experimenten quantifizierten Verbindungen waren CAN, CBZ, CBZ-DiOH, SMX, SAC und SUC. VSA und ACK wurden in den für die Einzelpass-Versuchsreihe verwendeten Realabwasserproben nicht nachgewiesen und fehlen folglich im Datensatz.

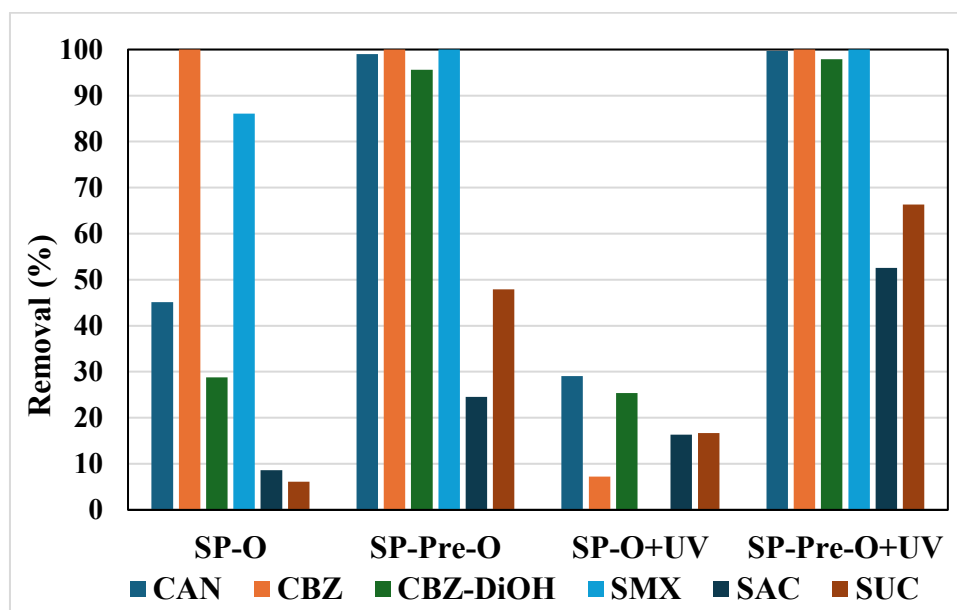


Abb. 11. Entfernung (%) der Zielschadstoffe in realem Abwasser durch Ozonung und photokatalytische Ozonung im Einzelpassmodus mit und ohne Vorozonung (Pre-O₃) ($Q_{(L)}=2000 \text{ L/h}$; Ozon-Gasdosierung 350 mg/min ; $V=200 \text{ L}$ Abwasser)

Unter direkter Einzelpass-Ozonung (SP-O₃) erstreckte sich das Spektrum der substanzspezifischen Entfernungseffizienzen über einen weiten Bereich, der die über alle vorhergehenden Untersuchungsphasen hinweg etablierte Struktur-Reaktivitäts-Hierarchie für den direkten Ozonangriff eng widerspiegelt. CBZ wurde vollständig entfernt (100 %), was dem raschen elektrophilen Angriff des molekularen Ozons auf die elektronenreiche olefinische Doppelbindung des Dibenzoazepinrings entspricht — eine Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstanten hoch genug sind, dass selbst die hochgradig kompetitive Realabwassermatrix eine vollständige Entfernung innerhalb der eingeschränkten Einzelpass-Verweilzeit nicht verhindern kann (Huber et al., 2003; von Gunten, 2003). SMX erzielte 86,08 % Entfernung, was die ausgeprägte Empfindlichkeit seiner Anilin- und Isoxazol-Gruppen

gegenüber direkter Ozonung selbst unter Bedingungen erheblicher Matrixkonkurrenz widerspiegelt. CAN erreichte 45,14 %, während CBZ-DiOH, dem die hochreaktive olefinische Funktionalität der Muttersubstanz fehlt und das stärker auf langsamere sekundäre Ozon- oder radikalvermittelte Reaktionswege angewiesen ist, im Einzeldurchlauf nur 28,79 % Entfernung erzielte. SAC (8,64 %) und SUC (6,10 %) zeigten minimalen Abbau, was mit der charakteristisch niedrigen direkten Ozonreaktivität dieser künstlichen Süßstoffe übereinstimmt, die durchgängig in der gesamten Untersuchung dokumentiert wurde.

Die Zugabe von UV-Bestrahlung zur Einzelpassbehandlung ohne Vorozonung (SP-O₃+UV) erbrachte Ergebnisse, die die ausgeprägteste kontraintuitive Beobachtung der gesamten Untersuchung darstellen und in Ausmaß und Reichweite die analoge Leistungsver schlechterung, die für CAN und VSA in den vorläufigen Leitungswasser-Einzelpassexperimenten (Abschnitt 7.2.1) festgestellt wurde, erheblich übertreffen. Die CBZ-Entfernung brach von 100 % unter SP-O₃ auf lediglich 7,23 % unter SP-O₃+UV ein. Die SMX-Entfernung sank von 86,08 % auf 0 %, was ein vollständiges Ausbleiben jeglicher nachweisbarer Entfernungswirksamkeit bedeutet. CAN ging von 45,14 % auf 29,07 % zurück und CBZ-DiOH von 28,79 % auf 25,36 %. Lediglich SAC (Anstieg von 8,64 % auf 16,37 %) und SUC (von 6,10 % auf 16,67 %) wiesen bei UV-Zugabe eine marginale Verbesserung auf.

Die mechanistische Grundlage für diese schwerwiegende Leistungsumkehr liegt im kompetitiven Scavenging-Rahmenwerk, das in Abschnitt 7.2.4 entwickelt wurde, und operiert im vorliegenden Fall mit einer Intensität, die die erwartete Richtung des UV-Beitrags qualitativ invertiert. Unter direkter Einzelpass-Ozonung in Realabwasser reagiert gelöstes Ozon über zwei konkurrierende Reaktionswege. Der erste — der direkte elektrophile Angriff auf elektronenreiche funktionelle Gruppen — ist selektiv, schnell und besonders effektiv für ozonreaktive Arzneimittel wie CBZ und SMX, deren Geschwindigkeitskonstanten für die direkte Ozonreaktion hoch genug sind, um innerhalb der eingeschränkten Einzelpass-Verweilzeit produktiv mit der gelösten organischen Hintergrundsubstanz um das verfügbare gelöste Ozon zu konkurrieren. Der zweite Reaktionsweg — die spontane und UV-beschleunigte Zersetzung von Ozon — erzeugt unselektive Hydroxylradikale, die sofortiger Abfangung durch Bestandteile der gelösten organischen Substanz unterliegen. In Abwesenheit von UV-Bestrahlung begünstigt das Gleichgewicht dieser beiden Reaktionswege den direkten selektiven Mechanismus für die reaktiven pharmazeutischen Zielverbindungen. Bei Anwendung von UV-C-Bestrahlung wird die photolytische Spaltung von Ozon erheblich beschleunigt, wobei gelöstes Ozon über den photolytischen Weg in Wasserstoffperoxid und anschließend in •OH-Radikale mit Raten umgeleitet wird, die diejenigen der spontanen Dunkelzersetzung bei weitem übersteigen. In einer Matrix geringer Komplexität wie Leitungswasser steigert diese Umleitung die Pharmazeutikaentfernung durch Erzeugung von •OH-Radikalen, die sowohl ozonreaktive als auch ozonresistente Verbindungen angreifen können. In Realabwasser jedoch weist der Hintergrund gelöster organischer Substanz eine •OH-Scavenging-Kapazität auf, die um viele Größenordnungen über der von Leitungswasser liegt, und photolytisch erzeugte Radikale werden innerhalb von Bruchteilen einer Mikrosekunde nach ihrer Bildung quantitativ durch gelöste organische Substanz verbraucht, bevor ein bedeutsamer Anteil zu den pharmazeutischen Spurenstoffzielen diffundieren und mit ihnen reagieren kann. Die Nettokonsequenz ist, dass UV-Bestrahlung gelöstes Ozon effektiv von einem produktiven selektiven Oxidationsmittel — das über direkten elektrophilen Angriff operiert und CBZ sowie SMX unter SP-O₃-Bedingungen effizient eliminiert — in eine Quelle sofort abgefangener Radikale umwandelt, die keinen Nettonutzen für den Pharmazeutikaabbau erbringen. Die Gesamtoxidationsmittelverfügbarkeit für die Pharmazeutikaentfernung ist daher unter SP-O₃+UV niedriger als unter SP-O₃ allein, was die schwerwiegenden Reduktionen der Entfernungseffizienz erzeugt, die in Tabelle 7.8 zusammengefasst sind.

Diese Interpretation ist intern konsistent und erklärt das beobachtete substanzspezifische Muster korrekt. CBZ und SMX sind überproportional betroffen, da ihre hohe direkte Ozonreaktivität sie zu den primären Nutznießern des Direktozon-Reaktionswegs unter SP-O₃-Bedingungen machte, und es ist genau dieser Reaktionsweg, der durch UV-Zugabe teilweise gestört wird. CAN und CBZ-DiOH, die niedrigere direkte Ozon-Geschwindigkeitskonstanten besitzen und folglich weniger Nutzen aus der direkten Ozonung ziehen, zeigen moderatere, aber richtungsgleich negative Reaktionen auf die UV-Zugabe. SAC und SUC, deren Entfernung unter SP-O₃ aufgrund ihrer niedrigen direkten Ozonreaktivität bereits vernachlässigbar war, zeigen unter SP-O₃+UV eine marginale Verbesserung, was mit dem kleinen Anteil an •OH-Radikalen übereinstimmt, der der sofortigen Abfangung durch gelöste organische Substanz entgeht und auf diese Verbindungen trifft, wobei ein geringfügiges Inkrement an Abbau über einen Reaktionsweg bereitgestellt wird, der für keine der beiden Verbindungen unter SP-O₃-Bedingungen effektiv aktiv war.

Die Einführung der Vorozonung vor der Einzelpass-Reaktorbehandlung (SP-Pre-O₃) löste die oben beschriebene Hemmung umfassend auf und transformierte die Pharmazeutikaentfernungsleistung grundlegend über die gesamte Suite der Zielverbindungen. Die CAN-Entfernung stieg von 45,14 % auf 99,00 %; CBZ wurde bei vollständiger Entfernung (100 %) beibehalten; CBZ-DiOH verbesserte sich substanziell von 28,79 % auf 95,57 %; und SMX stieg von 86,08 % auf vollständige Entfernung (100 %). Die SAC- und SUC-Entfernung erreichte 24,53 % bzw. 47,93 %, etwa 2,8-fache bzw. 7,9-fache Steigerungen gegenüber SP-O₃, was bedeutsame Verbesserungen für diese persistent refraktären Verbindungen darstellt, auch wenn die absoluten Entfernungsniveaus erheblich unter denen der pharmazeutischen Zielverbindungen verbleiben. Der Vorozonungsschritt transformiert den Charakter der in den Reaktor eintretenden organischen Matrix über mehrere komplementäre Mechanismen. Während der 15-minütigen Vorbehandlungsphase unterliegen die ozonreaktivsten Komponenten der gelösten organischen Substanz — darunter aromatische Strukturelemente mit aktivierenden Substituenten, olefinische Bindungen und leicht oxidierbare aliphatische Strukturen — einer raschen Ozonolyse, wobei niedermolekulare, polarere und generell weniger reaktive Zwischenprodukte erzeugt werden. Dieser selektive Verbrauch der reaktivsten Fraktionen der gelösten organischen Substanz reduziert sowohl die gesamte DOC-Last als auch, von noch größerer Bedeutung, den spezifischen kompetitiven Oxidationsmittelbedarf der in den Reaktor eintretenden Matrix erheblich und ermöglicht es, dass ein größerer Anteil des im Reaktor aufrechterhaltenen gelösten Ozons produktiv mit den pharmazeutischen Zielverbindungen reagiert, anstatt durch kompetitive Matrixreaktionen verbraucht zu werden. Darüber hinaus stellt die Überführung des ozonhaltigen Restgases vom Vorozonungsbehälter direkt zum Reaktoreinlass zusätzliches gelöstes Ozon für die Reaktorphase über die Leistung des dedizierten Ozongenerators hinaus bereit, was die effektive, für den Pharmazeutikaabbau verfügbare Oxidationsmittelkonzentration weiter erhöht.

Die Kombination von Vorozonung und UV-Bestrahlung (SP-Pre-O₃+UV) erhielt die unter SP-Pre-O₃ erzielten Leistungsverbesserungen nicht nur aufrecht, sondern erweiterte sie durch die erwartete positive UV-Synergie — in deutlichem Gegensatz zum nachteiligen Effekt, der ohne Vorbehandlung beobachtet wurde. Die CAN-Entfernung stieg auf 99,72 %, CBZ-DiOH auf 97,89 %, SMX und CBZ verblieben bei vollständiger Entfernung, während SAC sich von 24,53 % auf 52,55 % verbesserte — ein zusätzliches Inkrement von 28,0 Prozentpunkten, das der UV-Bestrahlung zuzuschreiben ist — und SUC von 47,93 % auf 66,30 %, was einem UV-Beitrag von 18,4 Prozentpunkten entspricht. Die Wiederherstellung der positiven photokatalytischen UV-Verstärkung unter Vorozonungsbedingungen stellt eine direkte empirische Bestätigung der mechanistischen Hypothese dar: Wenn der kompetitive Bedarf an gelöster organischer Substanz durch Vorbehandlung ausreichend reduziert ist, unterliegen UV-

erzeugte •OH-Radikale nicht mehr der sofortigen quantitativen Abfangung und können stattdessen produktiv zum Pharmazeutikaabbau beitragen, insbesondere für die ozonresistenten Verbindungen SAC und SUC, die für ihre Transformation auf •OH-vermittelte Reaktionswege angewiesen sind. Die besonders ausgeprägte UV-Verstärkung für SAC und SUC im Vergleich zu den pharmazeutischen Verbindungen, die bereits unter SP-Pre-O₃ allein nahezu vollständig entfernt werden, steht vollständig im Einklang mit diesem mechanistischen Bild: Es sind genau jene Verbindungen, die durch direkte Ozonung nicht vollständig abgebaut werden können, die den größten Nutzen ziehen, wenn der photokatalytische •OH-Reaktionsweg wieder in eine produktive Betriebsweise überführt wird.

Die substanzspezifischen Muster über die vier Einzelpassbedingungen hinweg fassen ein fundamentales Betriebsprinzip zusammen, das die Anwendung der photokatalytischen Ozonung auf Realabwasser bestimmt. UV-Bestrahlung ist im Einzelpassmodus mit unbehandelten komplexen Matrices nicht inhärent vorteilhaft; vielmehr ist ihr Beitrag abhängig vom Verhältnis produktiver •OH-Reaktionen mit Zielverbindungen zu unproduktiver •OH-Abfangung durch gelöste organische Hintergrundsubstanz — ein Verhältnis, das für pharmazeutische Spurenstoffziele in unbehandeltem Realabwasser entscheidend ungünstig ist. Die Vorozonung verschiebt dieses Verhältnis hinreichend, um den positiven UV-Beitrag wiederherzustellen, und die Konfiguration SP-Pre-O₃+UV stellt folglich die notwendige betriebliche Anordnung für eine effektive Einzelpass-Pharmazeutikaentfernung aus realem kommunalem Abwasser dar. SAC und SUC verbleiben trotz der unter dieser Konfiguration erzielten substanziellen Verbesserungen mit 52,55 % bzw. 66,30 % Entfernung als die refraktärsten Zielverbindungen, was bestätigt, dass ihre vollständige Elimination aus Realabwasser in einem einzigen Reaktordurchlauf entweder eine verlängerte Vorbehandlungsdauer, erhöhte Ozondosierung oder mehrstufige Prozessanordnungen über die in der vorliegenden Untersuchung evaluierten hinaus erfordert.

7.4.5. Matrix-übergreifender Vergleich und allgemeine Schlussfolgerungen

Die Realabwasserexperimente liefern einen unverzichtbaren Referenzrahmen für die Kontextualisierung der über die Abschnitte 7.1–7.3 hinweg charakterisierten Behandlungsleistung, und die Integration der LC-MS/MS-Pharmazeutikaentfernungsdaten mit den DOC-Summenmessungen generiert mehrere instruktive Kontraste und Parallelen, die die Fähigkeiten und Grenzen des RenPhOzo-Systems über das gesamte Spektrum der untersuchten Matrices und Behandlungsziele beleuchten.

Der fundamentalste Unterschied zwischen den Realabwasserergebnissen und denen der Leitungswasser- und synthetischen Matrixexperimente liegt im dualen Charakter der Behandlungsleistung. In den Leitungswasser- und synthetischen Matrixexperimenten wurde die Leistung primär über die Entfernung einzelner Arzneimittel und künstlicher Süßstoffe bei Spurenkonzentrationen im Nanogramm-pro-Liter- bis niedrigen Mikrogramm-pro-Liter-Bereich bewertet, wobei unter optimierten Bedingungen in beiden Betriebsmodi eine nahezu vollständige oder vollständige Elimination erzielt wurde. In den Realabwasser-Rezirkulationsexperimenten zeigen die LC-MS/MS-Daten, dass die Pharmazeutikaelimination mit einer Geschwindigkeit und Vollständigkeit verläuft, die im Wesentlichen mit den Leitungswasserergebnissen vergleichbar ist: Die meisten ozonreaktiven pharmazeutischen Verbindungen — CAN, CBZ, CBZ-DiOH, SMX, VSA — erreichten unter allen vier getesteten Ozonbedingungen innerhalb von 15–30 Minuten >99 % Entfernung, und selbst SAC und SUC erreichten nach 45–60 Minuten eine nahezu vollständige Entfernung (>95 %). Dieses Ergebnis demonstriert, dass das Vorhandensein einer komplexen Realabwassermatrix mit hohem DOC die Entfernung pharmazeutischer Spurenstoffziele im Rezirkulationsmodus nicht substanziell beeinträchtigt; die multiplen sequenziellen Expositionen gegenüber Ozon, UV-Bestrahlung

und der photokatalytischen Oberfläche bieten einen ausreichenden kumulativen Oxidationsmittelkontakt, um den kompetitiven Matrixbedarf zu überwinden, und pharmazeutische Spurenstoffe werden parallel zu, aber unabhängig von der langsameren DOC-Summenmineralisierung effektiv eliminiert.

Das Verhältnis zwischen Pharmazeutikaentfernung und DOC-Entfernung ist daher weder eines der Proportionalität noch der wechselseitigen Abhängigkeit. Zum 30-Minuten-Zeitpunkt unter High-O₃-Rezirkulationsbedingungen ist die Pharmazeutikaentfernung für alle fünf pharmazeutischen Zielverbindungen vollständig oder nahezu vollständig (>99 %), während die DOC-Entfernung bei etwa 26 % steht. Diese quantitative Disparität spiegelt die Konzentrationsdifferenz zwischen den pharmazeutischen Spurenstoffzielen und dem DOC-Summenpool wider: Die Arzneimittel repräsentieren einen vernachlässigbar kleinen Anteil des gesamten organischen Substrats, und ihre vollständige Transformation wird mit einem entsprechend vernachlässigbar kleinen Anteil des Gesamtoxidationsmittelbedarfs bewerkstelligt. Die DOC-Summenmineralisierung erfordert demgegenüber die Oxidation organischen Kohlenstoffs, der in um viele Größenordnungen höheren Konzentrationen vorliegt und nicht nur hochreaktive Fraktionen, sondern auch einen erheblichen Anteil ozonrefraktärer makromolekularer und aromatischer Strukturen umfasst, die nur einer anhaltenden radikalvermittelten Chemie über verlängerte Kontaktzeiten weichen.

Die Einzelpassmodus-Ergebnisse führen ein differenzierteres und komplexeres Leistungsbild ein. In Leitungswasser-Einzelpassexperimenten unter Hochozon- und UV-Bedingungen wurde eine nahezu vollständige Entfernung von CAN, CBZ-DiOH und ACK mit substanzieller Entfernung von VSA (94,2 %) und SUC (50,5 %) innerhalb eines einzigen Reaktordurchlaufs erzielt. In Realabwasser erzielt die direkte Einzelpass-Ozonung eine vollständige Entfernung von CBZ und eine hohe, aber unvollständige Entfernung von SMX (86,08 %), während andere Verbindungen nur teilweise eliminiert werden — ein Muster, das mit den differenziellen direkten Ozonreaktivitäten der Zielverbindungen übereinstimmt. Die Zugabe von UV-Bestrahlung ohne Vorbehandlung erzeugt jedoch eine schwerwiegende und substanzspezifische Verschlechterung der Pharmazeutikaentfernung, die im Leitungswasser nicht beobachtet wird, wobei die CBZ-Entfernung auf 7,23 % und die SMX-Entfernung auf 0 % einbricht. Dies stellt die extremste Manifestation des kompetitiven Matrix-Scavenging-Mechanismus dar, und seine Schwere in Realabwasser im Vergleich zu Leitungswasser ist auf die weitaus höhere Konzentration und molekulare Diversität •OH-abfangender organischer und anorganischer Spezies in der Abwassermatrix zurückzuführen, die kollektiv photokatalytisch erzeugte Radikale daran hindern, die pharmazeutischen Spurenstoffziele zu erreichen. Die Auflösung dieser Hemmung durch Vorozonung, die die Matrix durch selektiven Verbrauch ihrer reaktivsten Scavenging-Komponenten während der Vorbehandlungsphase konditioniert, bestätigt, dass die UV-Hemmung eine Folge des kompetitiven Matrixmilieus und nicht einer intrinsischen chemischen Inkompatibilität zwischen UV-Bestrahlung und pharmazeutischer Abbauchemie ist.

Der Einfluss der Ozondosis über die drei Wassermatrizes hinweg folgt einem kohärenten Muster. Im Leitungswasser-Rezirkulationsmodus ergab der Übergang von suboptimalen Vorbedingungen zu einer Ozondosis von 350 mg/min substanzielle Verbesserungen der Entfernung, insbesondere für ozonresistente Verbindungen. Im Realabwasser-Rezirkulationsmodus beschleunigte die erhöhte Ozondosis die Entfernung von SAC und SUC zu frühen Zeitpunkten gegenüber Niedrigozon-Bedingungen erheblich, während ihr inkrementeller Nutzen für die pharmazeutischen Zielverbindungen marginal war, da bereits die niedrige Ozondosierung innerhalb der verfügbaren Kontaktzeit eine nahezu vollständige Pharmazeutikaentfernung erzielte. Im Einzelpass-Realabwassermodus ist die Ozondosis primär über ihren Einfluss auf das nach Befriedigung der Matrixkonkurrenz verbleibende

Restozon für produktive Reaktionen mit pharmazeutischen Zielverbindungen relevant; die konsistente Überlegenheit der Vorozonung gegenüber einer bloßen Erhöhung der Reaktordosis demonstriert, dass die Stufung und räumliche Verteilung der Oxidationsmittelzufuhr über Vorbehandlungs- und Reaktorphasen für eine effektive Einzelpass-Realabwasserbehandlung ebenso wichtig ist wie die Gesamtoxidationsmittelmenge.

Die Rolle der UV-Bestrahlung weist die ausgeprägteste Matrixabhängigkeit aller untersuchten Einzelprozessvariablen auf. Im Leitungswasser liefert UV konsistente positive Verstärkungen für ozonresistente Verbindungen in beiden Betriebsmodi, wobei das Ausmaß der Verstärkung mit verbesserter Reaktorabdichtung und Ozonverfügbarkeit zunimmt. Im synthetischen Abwasser liefert UV erhebliche Zugewinne für alle Zielverbindungen, wobei der photokatalytische Beitrag besonders für BTA, SAC und DTZ signifikant ist. Im Realabwasser-Rezirkulationsmodus ist der UV-Beitrag für die pharmazeutischen Zielverbindungen, die durch direkte Ozonung bereits nahezu vollständig entfernt werden, marginal, aber entscheidend für die DOC-Summenmineralisierung, wo die unselektive •OH-vermittelte Oxidation refraktärer organischer Fraktionen die substanzielle UV-Verstärkung treibt, die in Abschnitt 7.4.1 dokumentiert wurde. Im Realabwasser-Einzelpassmodus ist UV ohne Vorbehandlung aktiv nachteilig, liefert jedoch nach erfolgter Vorozonung und Reduktion des kompetitiven Matrixbedarfs eine essenzielle Verstärkung der Pharmazeutikaentfernung für die resistenteren Verbindungen. Diese matrixabhängige Umkehr des UV-Beitrags — von vorteilhaft zu nachteilig — und ihre Wiederherstellung durch Vorbehandlung stellt eine kritische Auslegungsüberlegung für den praktischen Einsatz photokatalytischer Ozonungssysteme in Realabwasseranwendungen dar und ist ein Befund, der aus ausschließlich in synthetischen Modellmatrices durchgeführten Studien nicht zuverlässig antizipiert werden kann.

Die Scavenging-Effekte anorganischer und organischer Matrixbestandteile, insbesondere gelöster natürlicher und Abwasser-organischer Substanz, Hydrogencarbonat, Carbonat und Chlorid, sind implizit in den gesamten Realabwasserergebnissen reflektiert, aber ihre Konsequenzen werden in den Einzelpass-Pharmazeutikaentfernungsdaten am deutlichsten sichtbar (von Gunten, 2003; Staehelin und Hoigné, 1985). Die absoluten Größenordnungen der Differenzen zwischen Einzelpassbedingungen mit und ohne Vorozonung sowie zwischen UV- und Nicht-UV-Bedingungen in Abhängigkeit davon, ob eine Vorozonung angewandt wurde, liefern quantitative empirische Evidenz für das Ausmaß des kompetitiven Scavengings in Realabwasser und für die Wirksamkeit der stufenweisen Oxidation als verfahrenstechnische Strategie zu dessen Bewältigung.

7.4.6. Gesamtbewertung

Die Realabwasserexperimente etablieren, in ihrer Gesamtheit über sowohl die DOC- als auch die LC-MS/MS-Dimension hinweg betrachtet, eine umfassende und in sich konsistente Darstellung der Leistungsfähigkeit und der betrieblichen Anforderungen des Fallfilm-Photoreaktors unter Bedingungen maximaler Matrixkomplexität und generieren mehrere Schlussfolgerungen von unmittelbarer praktischer Bedeutung für die Weiterentwicklung und den skalierten Einsatz des Systems.

Im Rezirkulationsmodus belegen die Ergebnisse, dass zwei distinkte und komplementäre Behandlungsziele simultan verfolgt werden können, wenngleich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und über teilweise unterschiedliche mechanistische Reaktionswege. Die Elimination pharmazeutischer Mikroverunreinigungen im Rezirkulationsmodus verläuft rasch und ist weitgehend matrixunabhängig: Eine nahezu vollständige Elimination (>99 %) aller ozonreaktiven pharmazeutischen Zielverbindungen wird unter sämtlichen getesteten Ozonbedingungen innerhalb von 15–30 Minuten erreicht, und selbst die refraktärsten

künstlichen Süßstoffe SAC und SUC nähern sich bei der hohen Ozondosierung innerhalb von 45–60 Minuten der vollständigen Entfernung. Die vergleichbare Geschwindigkeit der Pharmazeutikaelimination im Realabwasser-Rezirkulationsmodus relativ zu den Leitungswasserergebnissen bestätigt, dass die komplexe Matrix keine signifikante zusätzliche Barriere für die Elimination pharmazeutischer Spurenstoffe darstellt, sofern ausreichend Kontaktzeit verfügbar ist. Die Mineralisierung des DOC als Summenparameter im Rezirkulationsmodus verläuft erheblich langsamer und weist eine stärkere Dosisabhängigkeit auf, wobei nach 60 Minuten je nach Behandlungsbedingung 38–76 % erreicht werden und die Kombination UV + High O₃ die höchste sowie am progressivsten verlaufende DOC-Entfernungstrajektorie ergibt. Die für die DOC-Entfernung etablierte Hierarchie — UV + High O₃ > UV + Low O₃ > High O₃ ≈ Low O₃ — unterscheidet sich von der für die Pharmazeutikaelimination etablierten Hierarchie, bei der alle vier Bedingungen nach 30–45 Minuten eine vergleichbar hohe Leistung erzielen, was bekräftigt, dass die beiden Behandlungsziele qualitativ unterschiedliche Anforderungen an die Oxidationsmittelverfügbarkeit, die Kontaktzeit und die relativen Beiträge der direkten Ozonoxidation gegenüber radikalvermittelten Reaktionswegen stellen.

Im Einzelpassmodus besteht der zentrale betriebliche Befund darin, dass die direkte photokatalytische Ozonung unbehandelten Realabwassers für die Pharmazeutikaelimination nicht nur unwirksam, sondern aktiv kontraproduktiv ist, bedingt durch den kompetitiven Matrix-Scavenging-Mechanismus, der photolytisch erzeugte •OH-Radikale von den pharmazeutischen Spurenstoffzielen weg hin zum sofortigen Verbrauch durch die gelöste organische Hintergrundsubstanz umlenkt. Die daraus resultierenden schwerwiegenden Einbußen bei der Pharmazeutikaentfernung unter SP-O₃+UV im Vergleich zu SP-O₃ allein — am auffälligsten der Rückgang der CBZ-Entfernung von 100 % auf 7,23 % und der SMX-Entfernung von 86,08 % auf 0 % — stellen den praktisch bedeutsamsten warnenden Befund dieser Untersuchung für die ingenieurmäßige Auslegung realer Abwasserbehandlungssysteme dar: UV-Bestrahlung, die im Einzelpassmodus auf unbehandeltes Realabwasser angewandt wird, wird die Pharmazeutikaentfernung nicht verbessern und kann diese für die ozonreaktivsten Zielverbindungen aktiv beeinträchtigen. Die Vorozonung löst diese Hemmung umfassend auf, indem sie den kompetitiven Matrixoxidationsmittelbedarf reduziert, bevor das Abwasser in den photokatalytischen Reaktor eintritt, und die Konfiguration SP-Pre-O₃+UV erzielt eine Entfernung von >99 % für alle in den Realabwasserproben nachweisbaren pharmazeutischen Zielverbindungen (CAN 99,72 %, CBZ 100 %, CBZ-DiOH 97,89 %, SMX 100 %) bei gleichzeitig höchster im Einzelpassmodus erreichbarer DOC-Entfernung (19,3 %). Die Vorozonung ist daher keine optionale Verbesserung für die Einzelpassbehandlung von Realabwasser, sondern eine notwendige verfahrenstechnische Voraussetzung für die Realisierung des Leistungspotenzials des Systems in dieser Betriebskonfiguration.

Über beide Betriebsmodi hinweg zeichnet sich ein konsistentes und hierarchisch geordnetes Muster der Prozesseffektivität ab. Im Rezirkulationsmodus erzielen alle vier Ozonbedingungen nach 30–45 Minuten eine vergleichbare Pharmazeutikaentfernungsleistung, wobei High-O₃-Bedingungen die Entfernung von SAC und SUC zu frühen Zeitpunkten beschleunigen; die Leistungshierarchie für die DOC-Entfernung lautet UV + High O₃ > UV + Low O₃ > High O₃ ≈ Low O₃. Im Einzelpassmodus lautet die Hierarchie für die pharmazeutische Zielverbindungsentfernung SP-Pre-O₃+UV > SP-Pre-O₃ ≫ SP-O₃ > SP-O₃+UV und für die DOC-Entfernung SP-Pre-O₃+UV > SP-Pre-O₃ > SP-O₃ > SP-O₃+UV. Die Divergenz dieser Hierarchien zwischen pharmazeutischen Zielverbindungen und dem DOC stellt ein eigenständiges wissenschaftlich bedeutsames Ergebnis dar, das bestätigt, dass die beiden Behandlungsziele auf Variationen der Ozondosis und UV-Bestrahlung in Weisen reagieren, die aus den Grundprinzipien der Oxidationschemie mechanistisch erklärbar sind, jedoch ohne

gleichzeitige Messungen sowohl auf der Ebene der Spurenverbindungen als auch des organischen Summenkohlenstoffs nicht erkennbar gewesen wären.

Diese Befunde bekräftigen, in Zusammenschau mit den Leitungswasser- und synthetischen Abwasserergebnissen interpretiert, die Schlussfolgerung, dass das RenPhOzo-System am effektivsten als duales Behandlungskonzept positioniert und entsprechend für eine kommerzielle Markteinführung evaluiert werden sollte: als Plattform, die in der Lage ist, im Rezirkulationsmodus bei moderaten Ozondosen eine nahezu vollständige Elimination pharmazeutischer Mikroverunreinigungen über alle Wassermatrizes hinweg zu erzielen und gleichzeitig eine substanzielle DOC-Mineralisierung komplexer Abwassermatrizes im Rezirkulationsmodus unter erhöhter Ozondosis und UV-Bestrahlung zu liefern. Für Einzelpassanwendungen, die auf die Pharmazeutikaentfernung aus Realabwasser abzielen, muss die stufenweise Vorozonung als integraler Auslegungsbestandteil betrachtet werden, und die Bereitstellung einer dedizierten Vorozonungsstufe mit direkter Ozon-Abgasüberführung zum Reaktoreinlass sollte in jeden skalierten Einsatz des Systems für diesen Anwendungskontext einbezogen werden.

7.5. Schätzung der Betriebskosten

Die Betriebskosten des vorgeschlagenen Wasserbehandlungssystems wurden für beide Konfigurationen — Einzelpass und Rezirkulation — auf Grundlage des Energieverbrauchs der wesentlichen Systemkomponenten, der Kosten für Verbrauchsmaterialien und der lokalen Strompreise geschätzt. Die Annahmen und berechneten Ergebnisse für beide Betriebsmodi sind in den Tabellen 7.1 bzw. 7.2 zusammengefasst.

7.5.1. Einzelpfadmodus

Das System ist mit einem Reaktorvolumen von 830 L ausgelegt und wird bei einem Durchfluss von $2000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ betrieben, was einer hydraulischen Verweilzeit von 10 s entspricht. Der Energieverbrauch stellt den dominanten Kostenfaktor dar. Der Ozongenerator in Kombination mit dem Sauerstoffkonzentrator weist die höchste elektrische Last mit 620 W auf, während jede der 12 UV-Lampen 36 W verbraucht und die Umwälzpumpe 250 W zur Aufrechterhaltung des Auslegungsdurchflusses durch den Reaktor benötigt (Tabelle 7.1). Die gesamte momentane Leistungsaufnahme des Systems beträgt demnach:

$$P_{\text{total}} = 620 + (12 \times 36) + 250 = 1302 \text{ W} = 1,302 \text{ kW}$$

Bei einem Durchsatz von $Q = 2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ergibt sich der spezifische elektrische Energiebedarf pro Kubikmeter behandelten Wassers zu:

$$E_{\text{spec}} = P_{\text{total}} / Q = 1,302 \text{ kW} / 2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 0,651 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$$

Unter Anwendung des Strompreises von $p_{\text{e}} = 0,30 \text{ €} \cdot (\text{kWh})^{-1}$, der dem durchschnittlichen Gewerbestromtarif in Berlin, Deutschland, entspricht, beträgt der Energiekostenbeitrag pro Kubikmeter:

$$C_{\text{E}} = E_{\text{spec}} \times p_{\text{e}} = 0,651 \times 0,30 = 0,195 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$$

Zusätzlich zu den Energiekosten wurde die Abschreibung der UV-Lampen als Verbrauchsmaterialkosten berücksichtigt. Die gesamte Lampeninvestition beläuft sich auf $nL \times p_{\text{L}} = 12 \times 42 = 504 \text{ €}$, verteilt über die herstellerseitig spezifizierte Lebensdauer von $\tau_{\text{L}} = 10.000 \text{ h}$, woraus sich eine Lampenkostenrate ergibt:

$$C_{\text{L}} = nL \times p_{\text{L}} / \tau_{\text{L}} = 504 \text{ €} / 10.000 \text{ h} = 0,0504 \text{ €} \cdot \text{h}^{-1}$$

Normiert auf den Systemdurchsatz von $2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ betragen die Lampenabschreibungskosten pro Kubikmeter:

$$C_L = C_L / Q = 0,0504 / 2,0 = 0,0252 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die geschätzten Gesamtbetriebskosten pro Kubikmeter im Einzelpassmodus betragen demnach:

$$C_{\text{total}} = C_E + C_L = 0,195 + 0,025 = 0,22 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$$

Tabelle 7.1. Annahmen für die Kostenschätzung des vorgeschlagenen Systems im Einzelpassmodus

Parameter	Wert
Reaktorvolumen, L	830
Durchflussrate, $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	2000
Verweilzeit, s	10
Ozongenerator + Sauerstoffkonzentrator Stromverbrauch, W	620
UV-Lampen Stromverbrauch, W	36
Pumpenleistungsbedarf, W	250
Strompreis, $\text{€} \cdot (\text{kWh})^{-1}$	0.30 ^a
Lampenpreis, €	42
Anzahl erforderlicher Lampen	12
Lampen-Lebensdauer, h	10,000 ^b
Geschätzte Kosten pro Volumen aufbereiteten Wassers, $\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$	0.22

^a Basierend auf dem Strompreis in Berlin, Deutschland

^b Aus industriellen Quellen

7.5.2. Recyclingmodus

Im Rezykulationsmodus bleiben alle momentanen Systemparameter identisch mit denen der Einzelpasskonfiguration — Reaktorvolumen (830 L), nomineller Durchfluss ($2000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) und Leistungsaufnahmen der Komponenten bleiben unverändert, was dieselbe Gesamtleistungsaufnahme von $P_{\text{total}} = 1,302 \text{ kW}$ ergibt. Allerdings wird jedes Wasservolumenelement kontinuierlich für eine effektive Kontaktzeit von $\tau_{\text{recycle}} = 15 \text{ min} = 900 \text{ s}$ durch den Reaktor rezirkuliert, verglichen mit $\tau_{\text{SP}} = 10 \text{ s}$ im Einzelpassbetrieb. Das Verhältnis der Verweilzeiten beträgt demnach:

$$R = \tau_{\text{recycle}} / \tau_{\text{SP}} = 900 \text{ s} / 10 \text{ s} = 90$$

Da das System zwar kontinuierlich arbeitet, jedes Wasserpaket jedoch 90-mal länger in der Behandlungsschleife verbleiben muss, reduziert sich der effektive volumetrische Durchsatz um denselben Faktor:

$$Q_{\text{eff}} = Q / R = 2000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} / 90 = 22,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} = 0,0222 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Der spezifische Energiebedarf pro Kubikmeter steigt folglich proportional:

$$E_{\text{spec}} = P_{\text{total}} / Q_{\text{eff}} = 1,302 \text{ kW} / 0,0222 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 58,6 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$$

Unter Anwendung desselben Strompreises von $0,30 \text{ €}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ ergibt sich der Energiekostenbeitrag zu:

$$C_E = 58,6 \times 0,30 = 17,6 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$$

Die Lampenabschreibungsrate bleibt unverändert bei $C_L = 0,0504 \text{ €}\cdot\text{h}^{-1}$; normiert auf den erheblich reduzierten effektiven Durchsatz steigen die Lampenkosten pro Kubikmeter jedoch auf:

$$C_L = C_L / Q_{\text{eff}} = 0,0504 / 0,0222 = 2,27 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$$

Die geschätzten Gesamtbetriebskosten pro Kubikmeter im Rezirkulationsmodus betragen demnach:

$$C_{\text{total}} = C_E + C_L = 17,6 + 2,27 \approx 19,8 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}, \text{ wie in Tabelle 7.2 zusammengefasst.}$$

Tabelle 7.2. Annahmen für die Kostenschätzung des vorgeschlagenen Systems im Rezirkulationsmodus

Parameter	Wert
Reaktorvolumen, L	830
Durchflussrate, $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	2000
Verweilzeit, s	15
Ozongenerator + Sauerstoffkonzentrator Stromverbrauch, W	620
UV-Lampen Stromverbrauch, W	36
Pumpenleistungsbedarf, W	250
Strompreis, $\text{€}\cdot(\text{kWh})^{-1}$	0.30 ^a
Lampenpreis, €	42
Anzahl erforderlicher Lampen	12
Lampen-Lebensdauer, h	10,000 ^b
Geschätzte Kosten pro Volumen aufbereiteten Wassers, $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$	19,8

^a Basierend auf dem Strompreis in Berlin, Deutschland

^b Aus industriellen Quellen

7.5.3. Vergleich der Betriebsarten

Ein direkter Vergleich der beiden Konfigurationen offenbart einen fundamentalen Zielkonflikt zwischen Behandlungsintensität und wirtschaftlicher Effizienz. Der Einzelpassbetrieb mit seiner kurzen Verweilzeit von 10 s und hohem Durchsatz ergibt Behandlungskosten von $0,22 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ und ist damit wirtschaftlich konkurrenzfähig für kontinuierliche oder großtechnische Anwendungen. Der Rezirkulationsmodus erzielt durch seine 15-minütige Kontaktzeit zwar eine wesentlich stärkere oxidative Exposition, verursacht jedoch Betriebskosten von $19,8 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ — exakt 90-mal höher —, was direkt das Verhältnis der beiden Verweilzeiten widerspiegelt und bestätigt, dass sowohl der Energieaufwand als auch die Lampenabschreibung linear mit der Behandlungsdauer skalieren.

Aus techno-ökonomischer Perspektive ist der Rezirkulationsmodus daher nur für Anwendungen gerechtfertigt, die sehr hohe Entfernungseffizienzen oder die Behandlung

hochrefraktärer Kontaminanten erfordern, bei denen die Behandlungsleistung Vorrang vor der Kostenminimierung hat. Für die Mehrzahl praktischer Wasserbehandlungsszenarien bietet der Einzelpassbetrieb eine erheblich kosteneffizientere Lösung, wobei weitere Reduktionen des spezifischen Energieverbrauchs durch optimiertes Reaktordesign oder verbesserte Oxidationsmittelnutzungseffizienz erzielbar wären.

8. Fazit

Das Demonstrationsprojekt hat einen umfassenden und in sich konsistenten Datensatz generiert, der die technische Wirksamkeit des RenPhOzo-Fallfilm-Photoreaktors als Plattform für die Elimination pharmazeutischer Mikroverunreinigungen und die Mineralisierung organischer Substanz über ein Spektrum betrieblich repräsentativer Bedingungen bestätigt. Die über drei Wassermatrices und zwei Betriebsmodi hinweg akkumulierte Evidenz stützt mehrere Schlussfolgerungen von sowohl wissenschaftlicher als auch praktischer Bedeutung.

Der aus ingenieurtechnischer Sicht vielleicht folgenreichste Befund ist, dass die Reaktorintegrität — konkret die Verhinderung von Ozonleckagen durch adäquate Abdichtung der Reaktorkammer — sich als ein entscheidender Bestimmungsfaktor der Behandlungsleistung erwies, der in seinem Einfluss mit der angewandten Ozondosis selbst vergleichbar ist. Die kontraintuitive Reduktion der Entfernungseffizienz, die in den vorläufigen Einzelpassexperimenten für Candesartan und Valsartan unter UV+O₃ im Vergleich zur alleinigen Ozonung beobachtet wurde, war nicht auf eine fundamentale chemische Inkompatibilität zwischen UV-Bestrahlung und dem Abbau dieser Verbindungen zurückzuführen, sondern vielmehr auf nicht quantifizierte Ozonverluste, die dem System die Oxidationsmittelzufuhr entzogen, die für die Aufrechterhaltung synergistischer photokatalytischer Reaktionswege unter den anspruchsvollen kinetischen Bedingungen des Einzelpassbetriebs notwendig ist. Die anschließende Auflösung dieses Verhaltens durch gezielte Abdichtungsverbesserungen und die konsistente Demonstration der UV-Verstärkung unter ordnungsgemäß abgedichteten Bedingungen über alle getesteten Matrices und Dosisstufen hinweg unterstreicht das Prinzip, dass photokatalytische Ozonungssysteme empfindlich auf technische Parameter reagieren, die in Labormaßstabsstudien möglicherweise nicht unmittelbar erkennbar sind, und dass eine systematische iterative Entwicklung unter realistischen Betriebsbedingungen — genau der in diesem Projekt verfolgte methodische Ansatz — für die Realisierung des vollen Leistungspotenzials der Technologie unverzichtbar ist.

Der optimierte Rezirkulationsmodus-Prozess, der 350 mg/min Ozon mit UV-C-aktivierter Photokatalyse bei 2.000 L/h kombiniert, erzielte eine nahezu vollständige Entfernung aller acht pharmazeutischen Zielverbindungen aus Leitungswasser innerhalb von 15 Minuten und eine 76%ige DOC-Mineralisierung aus Realabwasser innerhalb von 60 Minuten. Diese Ergebnisse stellen eine substantielle Verbesserung gegenüber der vorläufigen Ausgangsbasis dar und demonstrieren, dass das System eine Behandlungsleistung erbringen kann, die mit etablierten AOP-Technologien bei betrieblich relevanten Durchflüssen und Kontaktzeiten konkurrenzfähig ist. Die progressive, plateaufreie DOC-Entfernungstrajektorie, die unter UV + Hochozon-Bedingungen in den Realabwasser-Rezirkulationsexperimenten beobachtet wurde, ist besonders ermutigend, da sie darauf hinweist, dass die Leistung mit der Behandlungszeit weiterhin ansteigt und eine noch substantziellere Mineralisierung unter verlängertem Betrieb oder mit zusätzlichen Reaktordurchläufen erreichbar ist.

Im Einzelpassmodus ist der Befund, dass UV + Niedrigozon für mehrere Verbindungen — namentlich Saccharin, Diatrizoat und Benzotriazol — die alleinige Hochdosis-Ozonung im synthetischen Abwasser signifikant übertrifft, ein wichtiges praxisrelevantes Ergebnis. Er

impliziert, dass die Kombination photokatalytischer Aktivierung mit moderater Ozondosierung äquivalente oder überlegene Behandlungsergebnisse gegenüber der Hochdosis-Ozonung erzielen kann, mit günstigen Implikationen für den spezifischen Energieverbrauch und die Betriebskosten. Diese Beobachtung verdient eine vertiefte Untersuchung durch systematische Quantifizierung der Energieeffizienz, die als vorrangiges Ziel in der nächsten Entwicklungsphase behandelt werden sollte.

Mehrere bedeutsame Wissenslücken bestehen fort. Der ökotoxikologische Status der während der photokatalytischen Ozonung gebildeten Transformationsprodukte, die in der vorliegenden Studie nicht charakterisiert wurden, muss adressiert werden, bevor die Technologie aus regulatorischer und umweltsicherheitstechnischer Perspektive als vollständig validiert gelten kann. Sucralose als die refraktärste über alle Bedingungen untersuchte Verbindung erreichte unter den besten verfügbaren Einzelpassbedingungen nur 50,5 % Entfernung, was nahelegt, dass die vollständige Elimination stark halogener Verbindungen bei dieser Verweilzeit möglicherweise Reaktorkonfigurationen mit vergrößerter aktiver Oberfläche oder mehrstufige Anordnungen erfordert (von Gunten, 2003). Die Langzeitstabilität der immobilisierten TiO₂-Beschichtung und der UV-C-Lampenleistung unter kontinuierlicher Betriebsbelastung über für den praktischen Einsatz relevante Zeiträume steht noch aus.

Aus strategischer Perspektive positionieren die Ergebnisse das RenPhOzo-System am überzeugendsten als Viertstufentechnologie für kommunale Kläranlagen und als Punktquellenbehandlungslösung für hochkonzentrierte pharmazeutische Abwässer, wie sie in Krankenhäusern und Pharmaproduktionsanlagen anfallen. Das modulare Design ermöglicht eine flexible Integration in bestehende Infrastruktur, und der Übergang von den vorliegenden Demonstrationsergebnissen zu einem großtechnischen Piloteinsatz bei einem Partnerstandort — wie er in Zusammenarbeit mit den Berliner Wasserbetrieben vorgeschlagen wurde — stellt den logischen und notwendigen nächsten Schritt zur Marktvalidierung dar. Die durch dieses Projekt geschaffene wissenschaftliche und technische Grundlage ist hinreichend robust, um diesen Übergang mit Zuversicht zu unterstützen.

9. Literaturverzeichnis

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. In: *Catalysis Today*. 53 (1999), 1, pp. 51–59.

Aus der Beek, T.; Weber, F.-A.; Bergmann, A.; Hickmann, S.; Ebert, I.; Hein, A.; Küster, A.: Pharmaceuticals in the environment — global occurrences and perspectives. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*. 35 (2016), 4, pp. 823–835.

Bader, H.; Hoigné, J.; Determination of ozone in water by the indigo method. In: *Water Research*. 15 (1981), 4, pp. 449–456.

Buerge, I.J.; Buser, H.-R.; Kahle, M.; Müller, M.D.; Poiger, T.; Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. In: *Environmental Science & Technology*. 43 (2009), 12, pp. 4381–4385.

Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 17 (1988), 2, pp. 513–886.

Council of the European Communities; Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment. In: *Official Journal of the European Communities*. (1991), L 135, pp. 40–52.

Daughton, C. G.; Ternes, T. A.: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? In: *Environmental Health Perspectives*. 107 (1999), Supplement 6, pp. 907–938.

European Commission: Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee: European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment. Brussels: European Commission, 2019. COM(2019) 128 final.

European Parliament; Council of the European Union: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. In: *Official Journal of the European Communities*. (2000), L 327, pp. 1–73.

Fujishima, A.; Honda, K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. In: *Nature*. 238 (1972), 5358, pp. 37–38.

Glaze, W. H.; Kang, J.-W.; Chapin, D. H.: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. In: *Ozone: Science & Engineering*. 9 (1987), 4, pp. 335–352.

Herrmann, J.-M.: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. In: *Catalysis Today*. 53 (1999), 1, pp. 115–129.

Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U.: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. In: *Environmental Science & Technology*. 37 (2003), 5, pp. 1016–1024.

Huber, M. M.; Göbel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; McArdell, C. S.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T. A.; von Gunten, U.: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. In: *Environmental Science & Technology*. 39 (2005), 11, pp. 4290–4299.

Ikehata, K.; Gamal El-Din, M.; Snyder, S. A.: Ozonation and advanced ozonation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. In: *Ozone: Science & Engineering*. 30 (2008), 1, pp. 21–26.

Joss, A.; Zabczynski, S.; Göbel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C. S.; Ternes, T. A.; Thomsen, A.; Siegrist, H.: Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. In: *Water Research*. 40 (2006), 8, pp. 1686–1696.

Kümmerer, K.: Antibiotics in the aquatic environment — a review — Part I. In: *Chemosphere*. 75 (2009), 4, pp. 417–434.

Mahyar, A.; Miessner, H.; Mueller, S.; Moeller, D.: Empirical determination and modeling of ozone mass transfer in a planar falling film reactor. In: *Chemical Engineering Research and Design*. 121 (2017), pp. 287–294.

Mecha, A. C.; Chollom, M. N.: Photocatalytic ozonation of wastewater: a review. In: *Environmental Chemistry Letters*. 18 (2020), pp. 1491–1507.

Mehrjouei, M.; Müller, S.; Möller, D.: A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. In: *Chemical Engineering Journal*. 263 (2015), pp. 209–219.

Mehrjouei, M.; Müller, S.; Möller, D.: Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study. In: *Chemical Engineering Journal*. 248 (2014), pp. 184–190.

Michael, I.; Rizzo, L.; McArdell, C. S.; Manaia, C. M.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Fatta-Kassinos, D.: Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. In: *Water Research*. 47 (2013), 3, pp. 957–995.

Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hordern, B.: The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 99 (2010), 1–2, pp. 27–42.

O'Neill, J.; *Antimicrobial Resistance: Tackling a Crisis for the Health and Wealth of Nations. Review on Antimicrobial Resistance*. London: Wellcome Trust/HM Government, 2014.

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S.: Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 47 (2004), 4, pp. 219–256.

Ranjbar, E.; Baghdadi, M.; Ruhl, A.S.: Removal of persistent and mobile organic micropollutants from drinking water utilizing a synthesized waste-derived adsorbent. In: *Chemosphere*. 366 (2024), pp. 143476.

Reemtsma, T.; Miehe, U.; Duennbier, U.; Jekel, M.; Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. In: *Water Research*. 44 (2010), 2, pp. 596–604.

Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T.: An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. In: *Environment International*. 75 (2015), pp. 33–51.

Rosenfeldt, E. J.; Linden, K. G.; Canonica, S.; von Gunten, U.: Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. In: *Water Research*. 40 (2006), 20, pp. 3695–3704.

Snyder, S. A.; Adham, S.; Redding, A. M.; Cannon, F. S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E. C.; Yoon, Y.: Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. In: *Desalination*. 202 (2007), 1–3, pp. 156–181.

Staehelin, J.; Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. In: *Environmental Science & Technology*. 19 (1985), 12, pp. 1206–1213.

Ternes, T. A.: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. In: *Water Research*. 32 (1998), 11, pp. 3245–3260.

Ternes, T. A.; Joss, A. (eds.): *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. London: IWA Publishing, 2006.

Ternes, T.A.; Stüber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; Teiser, B.: Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? In: *Water Research*. 37 (2003), 8, pp. 1976–1982.

von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. In: *Water Research*. 37 (2003), 7, pp. 1443–1467.

World Health Organization (WHO): *Antimicrobial resistance: global report on surveillance*. Geneva: WHO, 2014.

Zwiener, C.; Frimmel, F. H.: Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. In: *Water Research*. 34 (2000), 6, pp. 1881–1885.

Anhang

Tabelle A1. Vergleich der Entfernung von Carbamazepin (CBZ) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen

System	Operational Conditions	Initial Concentration (ng/L)	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.2 mM; time=1h	1020	25
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.5 mM; time=1h	983	33
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 1.0 mM; time=1h	1040	48
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 2.0 mM; time=1h	1120	61
UV/Persulfate	[Persulfate]= 0.2 mM; Process time = 1 h	1210	28
UV/Persulfate	[Persulfate]= 0.5 mM; Process time = 1 h	1230	39
UV/Persulfate	[Persulfate]= 1.0 mM; Process time = 1 h	1280	56
UV/Persulfate	[Persulfate]= 2.0 mM; Process time = 1 h	1220	74
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 1 h	1250	35
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time= 1 h	1250	74
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 1 h	1250	93
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 1 h	1250	98
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	1250	78
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 24 h	1250	95
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 24 h	1250	99
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 24 h	1250	>99
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 10 mg/L; Process time = 24 h	94	95
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 20 mg/L; Process time = 24 h	94	>99
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	94	>99
Present Study	Process time = 10 s	16.6	100

Tabelle A2. Vergleich der Entfernung von Sulfamethoxazol (SMX) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen

System	Operational Conditions	Initial Concentration (ng/L)	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.2 mM; time = 1h	1050	31
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.5 mM; time = 1h	1060	46
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 1.0 mM; time = 1h	1030	51
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 2.0 mM; time = 1h	1130	71
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.2 mM; Process time = 1 h	1130	49
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.5 mM; Process time = 1 h	1220	94
UV/Persulfate	[Persulfate] = 1.0 mM; Process time = 1 h	1290	97
UV/Persulfate	[Persulfate] = 2.0 mM; Process time = 1 h	1140	99
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 1 h	1210	21
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 1 h	1210	38
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 1 h	1210	80
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 1 h	1210	96
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	1210	51
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 24 h	1210	83
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 24 h	1210	98
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 24 h	1210	>99
Present Study	Process time = 15 min	21.4	>99

Tabelle A3. Vergleich der Entfernung von Saccharin (SAC) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen

System	Operational Conditions	Initial Concentration (ng/L)	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.2 mM; time = 1h	1000	5
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.5 mM; time = 1h	986	5
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 1.0 mM; time = 1h	953	15
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 2.0 mM; time = h	929	15
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.2 mM; Process time = 1 h	1230	0
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.5 mM; Process time = 1 h	1220	0
UV/Persulfate	[Persulfate] = 1.0 mM; Process time = 1 h	1250	9
UV/Persulfate	[Persulfate] = 2.0 mM; Process time = 1 h	1050	10
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 1 h	860	46
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 1 h	860	76
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 1 h	860	96
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 1 h	860	98
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	860	92
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 24 h	860	98
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 24 h	860	98
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 24 h	860	99
Present Study	Process time = 15 min	64.9	100

Tabelle A4. Vergleich der Entfernung von Acesulfam K (ACK) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen

System	Operational Conditions	Initial Concentration (ng/L)	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.2 mM; time =1h	972	41
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 0.5 mM; time =1h	904	44
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 1.0 mM; time =1h	862	50
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 2.0 mM; time =1h	1030	56
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.2 mM; Process time = 1 h	974	30
UV/Persulfate	[Persulfate] = 0.5 mM; Process time = 1 h	1000	38
UV/Persulfate	[Persulfate] = 1.0 mM; Process time = 1 h	983	40
UV/Persulfate	[Persulfate] = 2.0 mM; Process time = 1 h	980	45
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 1 h	1430	36
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 1 h	1430	55
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 1 h	1430	87
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 1 h	1430	95
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	1430	68
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 24 h	1430	88
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 24 h	1430	97
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 24 h	1430	>99
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 10 mg/L; Process time = 24 h	129	12
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 20 mg/L; Process time = 24 h	129	49
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	129	>99
Present Study	Process time = 10 s	24.9	100

Tabelle A5. Vergleich der Entfernung von Valsartansäure (VSA) aus Leitungswasser zwischen dem vorgeschlagenen Verfahren und anderen Aufbereitungssystemen

System	Operational Conditions	Initial Concentration (ng/L)	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]= 0.2 mM; time = 1 h	1020	24
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]= 0.5 mM; time = 1 h	983	34
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]= 1.0 mM; time = 1 h	1040	48
UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]= 2.0 mM; time = 1 h	1120	61
UV/Persulfate	[Persulfate]= 0.2 mM; Process time = 1 h	603	9
UV/Persulfate	[Persulfate]= 0.5 mM; Process time = 1 h	617	23
UV/Persulfate	[Persulfate]= 1.0 mM; Process time = 1 h	681	32
UV/Persulfate	[Persulfate]= 2.0 mM; Process time = 1 h	561	32
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 1 h	1197	31
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 1 h	1197	53
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 1 h	1197	90
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 1 h	1197	>99
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	1197	65
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 100 mg/L; Process time = 24 h	1197	93
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 250 mg/L; Process time = 24 h	1197	>99
Adsorption (modified biochar)	Adsorbent dose = 500 mg/L; Process time = 24 h	1197	>99
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 10 mg/L; Process time = 24 h	419	0
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 20 mg/L; Process time = 24 h	419	31
Adsorption (Activated Carbon AquaSorb CP1-F)	Adsorbent dose = 50 mg/L; Process time = 24 h	419	97
Present Study	Process time = 10 s; Ozone Concentration = Low	198	56