

# Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbtechnischen Maßstab am Technikum auf dem KLEM unter be- sonderer Berücksichtigung der Wirkung auf wesentliche Prozess- stufen

## Abschlussbericht

Antragsteller: Emschergenossenschaft

Mitantragsteller: Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und  
Umwelttechnik, Ruhr-Universität Bochum

Gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,  
Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Az.: IV-7-042 1L1

August 2018

Projektleitung: Emschergenossenschaft  
Dipl.-Ing. Peter Jagemann  
Dr.-Ing. Ruben-Laurids Lange

Projektpartner: Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik,  
Ruhr- Universität Bochum  
Mareike Evers, M.Sc.  
Dr. rer. nat. Eva Heinz  
Dr.-Ing. Manfred Lübken  
Prof. Dr.-Ing. Marc Wichern

Förderung: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und  
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Fachliche Begleitung: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen

## **Inhaltsverzeichnis**

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IX
1 Einleitung und Zielsetzung .....	1
2 Stand des Wissens.....	3
2.1 Weitergehende Verfahren zur Spurenstoffelimination aus Abwasser .....	3
2.2 Mikroverunreinigungen im Abwasser.....	5
2.3 Spurenstoffverbleib im Belebtschlammverfahren.....	10
2.4 Eliminationsleistungen mit Pulveraktivkohle .....	12
2.5 Eliminationsleistungen mit Ozon, GAK und der Kombination Ozon und GAK.....	15
3 Material und Methoden.....	18
3.1 Versuchsanlage auf dem Technikum .....	18
3.2 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung.....	18
3.2.1 Betrieb der Belebung und der PAK-Stufe .....	19
3.2.2 Verwendete PAK.....	21
3.2.3 Probenahmestrategie .....	21
3.3 Untersuchungen zur Auswirkung von PAK auf die Schlammbehandlung .....	21
3.3.1 Einfluss der PAK auf die Faulgasmenge .....	21
3.3.2 Vergleichende Untersuchungen zur Entwässerbarkeit der Faulschlämme .....	23
3.3.3 Batch-Versuche zur Untersuchung der Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu.....	24
3.4 Mikroskopische und mikrobiologische Untersuchungen zum Einsatz von PAK.....	28
3.4.1 Mikroskopische Untersuchungen .....	28
3.4.2 qPCR Analysen der Belebtschlämme.....	29
3.4.3 Keime und Bakteriophagen .....	31
3.5 Sichtfilter zur Quantifizierung der PAK im Kläranlagenablauf .....	32
3.6 Referenzuntersuchungen zum Einsatz der Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter .....	35
3.7 Analytik der Abwasserparameter und der Spurenstoffe.....	37

## Inhaltsverzeichnis

3.7.1	Abwasserparameter .....	37
3.7.2	Spurenstoffanalytik.....	37
3.8	Simulation der Ergebnisse.....	38
4	Ergebnisse .....	41
4.1	Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung.....	41
4.1.1	Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Vorklärung.....	41
4.1.2	Spurenstoffeliminationsraten.....	44
4.1.3	Einfluss der PAK auf chemische und physikalische Abwasserparameter .....	52
4.1.4	Quantifizierung der PAK im Kläranlagenablauf mit Sichtfiltern.....	55
4.1.5	Einfluss der PAK auf biologische Abwasserparameter .....	56
4.2	Auswirkungen der PAK auf die Schlammbehandlung.....	63
4.2.1	Einfluss der PAK auf die Faulgasmenge .....	63
4.2.2	Einfluss der PAK auf die Entwässerbarkeit der Faulschlämme.....	65
4.2.3	Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu .....	68
4.3	Eliminationsraten bei den Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter.....	77
4.4	Bilanzierung der Spurenstoffe bei der Direktdosierung von PAK.....	82
4.5	Simulation der Spurenstoffe in der PAK-Stufe .....	85
5	Zusammenfassung.....	86
	Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten .....	89
	Literaturverzeichnis .....	91
	Anhang.....	99

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Blick auf die Belebtschlammstraßen (links) und die PAK-Stufe (rechts) auf dem Technikum der Kläranlage Emschermündung (Emschergenossenschaft) .....	18
Abbildung 2	Fließschema der Versuchsanlage auf dem Technikum bestehend aus Straße 1: konventionelle Belegung mit nachgeschalteter PAK-Stufe und Straße 2: Belegung mit Direktdosierung der PAK in die Nitrifikation. ....	20
Abbildung 3	Halbtechnische Faulbehälter in der Versuchshalle des Technikums.....	22
Abbildung 4	Halbtechnische Kammerfilterpresse in der Versuchshalle des Technikums .....	23
Abbildung 5	Versuchsanordnung der Batchversuche mit drei verschiedenen Impfschlamm/Substrat-Kombinationen (links) und Skizze des Versuchsaufbaus einer Batchflasche mit Messeinrichtung (rechts).....	25
Abbildung 6	Mikrotiterplatten für Bakterientest für <i>E.coli</i> und Enterokokken (links) und Platten mit Nähragar für die Quantifizierung der Bakteriophagen (rechts).....	32
Abbildung 7	Sichtfilter mit verschiedenen Schwarzgraden für PAK-Konzentrationen zwischen 0 und $1,5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	34
Abbildung 8	Fließschema der Kombination aus Ozonung und GAK-Filter .....	35
Abbildung 9	Modell der Versuchsanlage mit biologischer Stufe und nachgeschalteter PAK-Stufe in SIMBA 2.1 .....	38
Abbildung 10	Zulaufkonzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe über den gesamten Beprobungszeitraum.....	41
Abbildung 11	Zulaufkonzentrationen der endokrinen Stoffe (links) und der Röntgenkontrastmittel über den gesamten Beprobungszeitraum .....	42
Abbildung 12	Zulaufkonzentrationen der Süßstoffe (links) und der Korrosionsschutzmittel (rechts) über den gesamten Beprobungszeitraum .....	43
Abbildung 13	Zulaufkonzentrationen der Komplexbildner über den gesamten Beprobungszeitraum.....	43
Abbildung 14	Zulaufkonzentrationen der Pestizide über den gesamten Beprobungszeitraum.....	44
Abbildung 15	Eliminationsraten der Arzneimittelwirkstoffe in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung).....	45
Abbildung 16	Eliminationsraten der Arzneimittel bei der Direktdosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ .	46

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 17	Eliminationsraten der Arzneimittel in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> .....	47
Abbildung 18	Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung) .....	48
Abbildung 19	Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe bei der Direktdosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> .....	49
Abbildung 20	Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> .....	49
Abbildung 21	Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung) .....	51
Abbildung 22	Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide bei der Direktdosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> .....	51
Abbildung 23	Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> .....	52
Abbildung 24	Anhand von Sichtfiltern identifizierte PAK-Konzentrationen im Ablauf der Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 10, 15 und 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> in die Belebung .....	56
Abbildung 25	Mikroskopische Aufnahme des Schlammes aus Belebungsstraße 2 mit Einschlüssen von Pulveraktivkohle (rote Pfeile linkes Bild) und der PAK aus dem Reaktionsbehälter der nachgeschalteten PAK-Stufe (rechts) .....	57
Abbildung 26	REM-Aufnahme der Kohle im Roh-Zustand und des Belebtschlammes aus Straße 2 .....	58
Abbildung 27	cLSM Aufnahme des Belebtschlammes aus der Straße 2 (links). Dunkles Objekt in der Mitte stellt einen Pulveraktivkohle-Partikel dar. cLSM Aufnahme des Pulveraktivkohle-Schlammes aus der PAK-Anlage (rechts). Blaue Bereiche kennzeichnen Biofilm-Organismen (DAPI) .....	59
Abbildung 28	Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse von amoA und Bac pro 100 ml Belebtschlamm in den Belebtschlammproben aus Straße 1 (ohne PAK) und Straße 2 (mit einer Dosierung von 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> ) .....	61
Abbildung 29	Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse von nxrA und Bac pro 100 ml Belebtschlamm in den Belebtschlammproben aus Straße 1 (ohne PAK) und Straße 2 (mit einer Dosierung von 20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> ) .....	62

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 30	Reduktion von <i>E.coli</i> (oben links), Enterokokken (oben rechts) und Bakteriophagen (unten links) in den verschiedenen Verfahrensstufen.....	63
Abbildung 31	Normiertes, trockenes Biogasvolumen des Impfschlammes und der beiden Versuchsreihen jeweils im Doppelansatz.....	65
Abbildung 32	Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefautem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefautem Schlamm mit PAK während der Dosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ (FB2) .....	66
Abbildung 33	Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefautem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefautem Schlamm mit PAK während der Dosierung von $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ (FB2) .....	67
Abbildung 34	Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefautem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefautem Schlamm mit PAK während der Dosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ (FB2) .....	67
Abbildung 35	Feststoffgehalt im Filterkuchen über die PAK Dosen von 10, 15 und $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ bei den Entwässerungsversuchen .....	68
Abbildung 36	Gemessene Spurenstoffkonzentrationen in der Flüssigphase der anaeroben Batchversuche für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Paracetamol, Metoprolol und Sulfamethoxazol über die Versuchsdauer .....	71
Abbildung 37	Gemessenen Spurenstoffkonzentrationen in der Flüssigphase der anaeroben Batchversuche für die Spurenstoffe Ritalinsäure, Sotalol, Bezafibrat, Atenolol und Bisoprolol über die Versuchsdauer .....	73
Abbildung 38	Konzentrationsverläufe der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Iopromid, Metoprolol und Sulfamethoxazol sowie der wasserdampfvlüchtigen, organischen Säuren über die Versuchsdauer .....	76
Abbildung 39	Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei der Kombination aus PAK-Dosierung in das Belebtschlammbecken und einer nachgeschalteten Ozonung.....	77
Abbildung 40	Einfluss der Ozondosis auf die Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe .....	78
Abbildung 41	Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe in der Ozonung und in dem GAK-Filter .....	80
Abbildung 42	Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe für unterschiedliche spezifische Ozondosen .....	81
Abbildung 43	Berechnete Eliminationsraten im GAK-Filter nach der Ozonvorbehandlung für die Indikatorstoffe bezogen auf die durchgesetzten Bettvolumina.....	81

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 44 Bilanzen der Spurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin über den Kläranlagenverlauf inkl. Schlammfad ohne PAK und beim Einsatz von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  bei der Direktdosierung (alle Angaben in %) .....83
- Abbildung 45 Bilanzen der Spurenstofffrachten für die Spurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin über den Kläranlagenverlauf inkl. Schlammfad ohne PAK und beim Einsatz von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  bei der Direktdosierung (alle Angaben in mg/d) .....84



**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1	Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direktdosierung von PAK für Arzneimittelwirkstoffe .....13
Tabelle 2	Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direktdosierung von PAK für endokrine Stoffe und Korrosionsschutzmittel.....14
Tabelle 3	Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direktdosierung von PAK für Röntgenkontrastmittel .....15
Tabelle 4	Literaturdaten zu Eliminationsraten beim Einsatz von Ozonungsanlagen mit oder ohne nachgeschalteten GAK-Filtern .....16
Tabelle 5	Literaturdaten zu Eliminationsraten beim Einsatz von GAK-Filtern .....17
Tabelle 6	Betriebsdaten der Belegung während des Versuchszeitraumes (Angaben gelten pro Straße).....19
Tabelle 7	Betriebsdaten der nachgeschalteten PAK-Stufe .....20
Tabelle 8	Zeiträume der getesteten PAK-Dosierstufen für die vergleichenden Untersuchungen .....21
Tabelle 9	Betriebsparameter für die Kombination aus Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken mit einer Ozonung.....35
Tabelle 10	Betriebsparameter der Ozonung.....36
Tabelle 11	Betriebsparameter des GAK-Filtern .....36
Tabelle 12	Charakteristische Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohle Cyclecarb® der Firma Chemviron Carbon.....36
Tabelle 13	Analysemethoden der physikalischen und chemischen Abwasserparameter.37
Tabelle 14	Erweiterung des mathematischen Modells in Simba 2.1 durch drei neuen Adsorptions-bzw. Desorptionsprozesse von Referenzspurenstoffen durch Zugabe von PAK .....39
Tabelle 15	Modellparameter für die Adsorptions- und Desorptionsprozesse für die Stoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und DOC .....40
Tabelle 16	Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe .....53
Tabelle 17	Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe .....53
Tabelle 18	Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe .....54

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 19	Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe .....54
Tabelle 20	Schlammindizes der Belebtschlämme aus Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK) und Belebtschlammstraße 2 mit unterschiedlichen PAK-Dosierungen..55
Tabelle 21	Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse amoA, nxrA und Bac pro 100 mL Belebtschlamm bei einer Dosierung von $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Straße 2 .....60
Tabelle 22	Prozentuale Anteile der amoA- und nxrA-Ergebnisse an Bac-Ergebnissen bei einer Dosierung von $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ in Straße 2 .....60
Tabelle 23	Mittlere Zu- und Ablaufwerte von Faulbehälter 1 (ohne PAK) und Faulbehälter 2 (mit PAK) sowie die spezifische Gasproduktionen .....64
Tabelle 24	Simulierte und gemessene Mittelwerte der Konzentrationen der Referenzstoffe im Zulauf und Ablauf der PAK-Stufe .....85

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AFS	Abfiltrierbare Stoffe
amoA	Ammonium Monooxygenase
AOB	Ammonium-Oxidierer
ASM	Activated Sludge Model
Bac	Gesamtbakterienzahl
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CZ	Charakteristische Zahl
DOC	Dissolved organic carbon
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FB	Faulbehälter
FHM	Flockungshilfsmittel
FM	Fällmittel
GAK	granulierte Aktivkohle
GC-MS	Gaschromatografie mit Massenspektrometrie
HPLC-MS	High performance liquid chromatography mit Massenspektrometrie
NF	Nanofiltration
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-Stickstoff
NO <sub>3</sub> -N	Nitrat-Stickstoff
NOB	Nitrit-Oxidierer
nxrA	Nitrit Oxidoreductase
O <sub>3</sub>	Ozon
oTS	organische Trockensubstanz
pfu	plaque forming units
P <sub>ges</sub>	Gesamtphosphor
Q <sub>zu</sub>	Zulaufvolumenstrom
RO	Umkehrosmose (engl. reverse osmosis)
TNb	Gesamtstickstoff
TOC	Total organic carbon

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

TS	Trockensubstanz
TS <sub>BB</sub>	Trockensubstanzgehalt im Belebtschlamm- becken
t <sub>TS</sub>	Schlammalter
PAK	Pulveraktivkohle
qPCR	quantitative Echtzeit Polymerase-Kettenreaktion
ÜS	Überschussschlamm

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Nach dem Stand der Technik werden in Deutschland derzeit Nährstoffe wie Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor sehr gut in kommunalen Kläranlagen aus dem Abwasser entfernt. Schon seit einigen Jahren rücken Stoffe in den Fokus wissenschaftlicher Forschung, welche sich nur in sehr geringen Konzentrationen im kommunalen Abwasser befinden. Die so genannten Spurenstoffe oder Mikroverunreinigungen kommen in einigen hundert Nanogramm bis wenigen Mikrogramm pro Liter im Abwasser vor. Durch die Entwicklung der Analysetechnik können diese Stoffe vermehrt detektiert werden. Insbesondere durch das Vorkommen in Oberflächengewässern und im Grundwasser werden Herkunft und Verbleib zunehmend diskutiert. Ein entscheidender Eintragspfad der Spurenstoffe ist der über das kommunale Abwasser. Da viele Spurenstoffe durch das weit verbreitete Belebtschlammverfahren nur begrenzt entfernt werden, wird an Technologien geforscht, diese in den Kläranlagen weitergehend zu eliminieren. Die Forschung beschränkt sich derzeit nicht mehr auf Laborversuche, sondern untersucht zunehmend den Einsatz der Technologien im halb- bis großtechnischen Maßstab.

Da organische Spurenstoffe teilweise sehr begrenzt biologisch abbaubar sind, konzentrieren sich die Technologien zu deren Entfernung auf oxidative und adsorptive Prozesse. Zur Oxidation der Mikroverunreinigungen wird insbesondere Ozon eingesetzt. Bei den adsorptiven Verfahren gibt es die Möglichkeit, die Spurenstoffe mit Filtern aus granulierter Aktivkohle zu entfernen. Zudem hat sich der Einsatz von Pulveraktivkohle bereits im halb- und großtechnischen Maßstab zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus Abwasser bewährt.

Das Forschungsvorhaben ‚Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbtechnischen Maßstab am Technikum auf dem KLEM unter Berücksichtigung der Wirkung wesentlicher Prozessstufen‘ wird vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW) gefördert. Es knüpft an die Ergebnisse des vorhergegangenen Forschungsprojekts ‚Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktiver Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken‘, welches ebenfalls vom MULNV NRW gefördert wurde, an (Clausen et al. 2014). Im Rahmen des vorangegangenen Projekts wurde in einer zweistraßigen Belebtschlammanlage die simultane Dosierung von reaktiver Pulveraktivkohle aus dem Trinkwasserwerk Düsseldorf-Holthausen erprobt. Die Dosierung erfolgte in die Nitrifikationsstufe und es wurden Konzentrationen von 10 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{Zulauf}}$  getestet. Die Ergebnisse aus dem Projekt zeigen, dass bei einer Dosierung von 10  $\text{mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{Zulauf}}$  eine bessere Elimination der Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol als in der Referenzstraße ohne PAK erfolgt. Durch die Erhöhung der Dosierung von 10 auf 20  $\text{mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{Zulauf}}$  wurde keine signifikante Steigerung der Eliminationsraten erzielt (Clausen et al. 2014). Die Untersuchungen der Schlammeigenschaften ergaben, dass der Schlammvolumenindex durch die Zugabe der PAK verbessert werden konnte. Das Entwässerungsverhalten des Schlammes wurde nicht beeinflusst. Generell werden auf Kläranlagen Strukturstoffe, wie beispielsweise polymere Flockungsmittel, eingesetzt um den Klärschlamm zu konditionieren und die Entwässerbarkeit zu erhöhen. Die eingesetzte PAK war zu fein, als dass ein Effekt auf das Entwässe-

## Einleitung und Zielsetzung

rungsverhalten zu erwarten wäre. Die Frage, ob es zu Rücklösungen der Spurenstoffe von der PAK in der anaeroben Schlammbehandlung kommt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, die Eliminationsraten der simultanen PAK-Dosierung mit denen der nachgeschalteten Dosierungsvariante für ausgewählte Spurenstoffe zu vergleichen. Dafür wird auf dem Technikum der Emschergenossenschaft eine zweistraßige Belebtschlammanlage betrieben, welche nach ATV-DVWK-A 131 (DWA 2000) für 1.000 Einwohnerwerte ausgelegt ist. Um das Verhalten der Spurenstoffe in der anaeroben Schlammbehandlung weitergehend zu untersuchen, wird im Rahmen des Projektes eine Schlammbehandlung in Betrieb genommen. Es soll geklärt werden, ob eine Rücklösung der Spurenstoffe erfolgt. Es wird insbesondere untersucht, inwieweit die Spurenstoffe über die Hydrolyse des Schlammes freigesetzt werden oder durch die Desorption von der PAK wieder in die wässrige Phase gelangen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung der Auswirkungen der PAK auf die Belebtschlammbiozönose und die Einbindung der PAK in die Belebtschlammflocke. Hierzu kommen die quantitative real-time PCR (qPCR) und mikroskopische Verfahren zum Einsatz.

Für den Einsatz weitergehender Eliminationsverfahren zur Spurenstoffentfernung werden zunehmend Kombinationen unterschiedlicher Technologien getestet. Im Rahmen des Projektes wird die Verfahrenskombination Ozonung mit einem GAK-Filter eingesetzt sowie die simultane PAK-Dosierung mit der Ozonung kombiniert. Mit den Ergebnissen der Arbeitspakete sollen Spurenstoffbilanzen und Bilanzen der PAK über die gesamte Versuchskläranlage erstellt werden.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Weitergehende Verfahren zur Spurenstoffelimination aus Abwasser

Um eine weitergehende Elimination der organischen Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen zu erzielen, ist es notwendig, den Kläranlagenprozess zu erweitern. In Betracht kommen dafür Verfahren, die schon bei anderen Anwendungen wie der Trinkwasseraufbereitung oder der industriellen Abwasserreinigung im Einsatz sind. Dazu zählen unter anderem (DWA 2015):

- Oxidation/Desinfektion: z. B. Ozonung, Advanced Oxidation Processes (AOP), UV-Bestrahlung etc.
- Sorption mit Hilfe granulierter oder pulverförmiger Aktivkohle
- Filtration durch Nanofiltration oder Umkehrosmose (Membranfiltration)

#### Oxidative Verfahren

Bei den oxidativen Verfahren werden durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels in den Abwasserstrom die Wasserinhaltsstoffe oxidiert. Dadurch verlieren die organischen Spurenstoffe zumeist ihre Wirkung, werden aber in andere Reaktionskomponenten umgewandelt und einem weiteren biologischen Abbau zugänglich gemacht. Deshalb ist es sinnvoll, eine weitere Reinigungsstufe (z. B. Filtrationseinheit für den zusätzlichen Abbau der Transformationsprodukte) nachzuschalten. Zu den oxidativen Verfahren zählen hauptsächlich Ozonungsanlagen, UV-Bestrahlungen und die Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Die Verfahrensstufe der Ozonung findet derzeit die häufigste Anwendung in der weitergehenden Abwasserreinigung (Abegglen und Siegrist 2012). Großtechnische Versuche zeigen, dass ein breites Stoffspektrum mit dem Einsatz von Ozonungsanlagen aus dem Abwasserstrom entfernt werden kann. Ein weiterer Vorteil der Ozonung ist eine zusätzliche Desinfektion des behandelten Abwassers (Margot et al. 2013; Altmann et al. 2015). Ozon reagiert zudem mit der organischen Hintergrundmatrix (gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)). Deshalb sollte die Ozonung nur als nachgeschaltetes Verfahren nach der biologischen Stufe einer Kläranlage eingesetzt werden, um eine möglichst geringe Hintergrundbelastung sicherzustellen. Ebenfalls sollte eine möglichst vollständige Nitrifikation im vorgeschalteten Reinigungsprozess angestrebt werden, da Ozon mit Nitrit reagiert. Die Oxidation von Nitrit benötigt  $3,6 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{NO}_2\text{-N}}^{-1}$ , wodurch beim Vorhandensein von Nitrit bereits eine hohe Menge Ozon gezehrt wird. Eingesetzte Ozon-Konzentrationen liegen im Bereich von  $0,6\text{-}0,8 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$ . Daraus ergeben sich bei üblichen DOC-Gehalten im Zulauf der Ozonung Dosierbereiche von  $5\text{-}15 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$  (Abegglen et al. 2009). Kontaktzeiten des Abwassers mit dem Ozon von 10-30 Minuten haben sich als ausreichend für die Entfernung von Spurenstoffen herausgestellt (DWA 2015). Mit dieser Verfahrenstechnik erfolgt eine gute Elimination von Arzneimitteln und Östrogenen von über 70 %. Röntgenkontrastmittel, Korrosionsschutzmittel und Pestizide hingegen werden nur im Bereich von 0-50 % durch die Ozonung eliminiert (Abegglen et al. 2009). Das Ozon muss direkt vor Ort durch einen Ozongenerator erzeugt und gasförmig dem Abwasserstrom zugegeben werden. Ozon ist stark reizend, weshalb solche Anlagen unter

besonderen Sicherheitsvorkehrungen betrieben werden müssen, um die Sicherheit des Betriebspersonals zu gewährleisten (Abegglen und Siegrist 2012 ; DWA 2015).

### **Adsorptionsverfahren**

Zu den Adsorptionsverfahren gehören Filtrationseinheiten, die mit granulierter Aktivkohle (GAK) betrieben werden und Verfahren, bei denen man dem Abwasserstrom pulverförmige Aktivkohle (PAK) beimischt. Bei den Verfahren, in denen Pulveraktivkohle eingesetzt wird, kann in eine der biologischen Stufe nachgeschaltete Variante, eine nachgeschaltete Dosierung in einen Flockungsraum eines Raumfilters und eine Direktdosierung der Pulveraktivkohle (PAK) in die biologische Stufe unterschieden werden (Luo et al. 2014; Hillenbrand et al. 2014). Granulierte Aktivkohle hat Korngrößen im Bereich von 0,5-4,0 mm und wird in Filtern als Festbettadsorber eingesetzt, die der biologischen Stufe einer Kläranlage nachgeschaltet sind. Die Spurenstoffe adsorbieren auf der Oberfläche der Kohle. Nach Erreichen der maximalen Beladung der Kohle wird diese regeneriert oder durch neue ersetzt. Mit GAK-Filtern kann ein breites Spektrum von organischen Spurenstoffen eliminiert werden. Ein wichtiger Faktor bei dem Einsatz dieser Filter ist die Standzeit bis zur Erschöpfung der Kohle. Diese entscheidet über das Kosten-Nutzen-Verhältnis und ist anlagenspezifisch. Vorteile bei der Verwendung von GAK-Filtern bestehen darin, dass kein zusätzlicher Überschussschlamm anfällt und kein zusätzliches Polymer oder Fällmittel zudosiert werden muss. Ein weitergehender Feststoffrückhalt durch die Filter findet ebenfalls statt. Zudem besitzen viele kommunale Kläranlagen bereits bestehende Filteranlagen, die leicht zu GAK-Filtern umgerüstet werden können (Abegglen und Siegrist 2012; Hillebrand et al. 2014).

Pulveraktivkohle hingegen hat eine Korngröße  $< 0,045$  mm und wird dem Abwasserstrom in einem Kontaktreaktor beigemischt und nach dem Reinigungsprozess wieder abgetrennt. Bei der Direktdosierung in die biologische Stufe stellt das Belebungsbecken den Kontaktreaktor und die Nachklärung die Abtrennstufe dar. Durch den Rücklaufschlamm wird die in der Nachklärung abgeschiedene Kohle dem Belebungsbecken wieder zugeführt und es findet eine zusätzliche Beladung statt (Nicolet-Mißlbeck 2000; Metzger 2010). Die nachgeschaltete Verfahrensvariante besitzt üblicherweise einen Kontaktreaktor, in dem die Kohle zudosiert wird. Zumeist gehört einer nachgeschalteten Adsorptionsanlage noch ein Sedimentationsbecken an, in dem die Kohle von dem Abwasserstrom getrennt und wieder in das Reaktionsbecken zurückgeführt wird. Im Reaktionsbecken wird durch die Rückführung eine Mehrfachbeladung der Kohle erreicht. Die überschüssige Kohle aus dem Kontaktreaktor kann zurück in die biologische Stufe geleitet werden, um die Pulveraktivkohle dort weiter zusätzlich mit Spurenstoffen zu beladen (Hillebrand et al. 2014). Bei der Dosierung in den Flockungsraum eines Raumfilters findet die Adsorption im Überstau des Filters statt. Die Kohle wird über die Rückspülung aus dem Filter entfernt und das Spülwasser der biologischen Stufe zugeführt. Dadurch wird die Verweilzeit im System für eine zusätzliche Adsorption verlängert (DWA 2015; Abegglen und Siegrist 2012). Die Ausschleusung der Pulveraktivkohle aus dem System erfolgt über den Überschussschlamm welcher üblicherweise einer Verbrennung zugeführt wird. Von einer Verwendung des Schlammes für eine landwirtschaftliche Verwertung ist bei der Verwendung von PAK abzuraten (Hillebrand et al. 2014).



## **Filtrationsverfahren**

Filtrationsverfahren sind physikalisch-mechanische Verfahren zur nachgeschalteten Abwasserbehandlung, zu denen die Nanofiltration und Umkehrosmose gehören, welche auch als Membranfiltration bezeichnet werden. Der Abwasserstrom wird mit hohem Druck durch die Membranen gepresst (NF) bzw. diffundiert (RO). Dabei werden gelöste sowie ungelöste Stoffe durch Größenausschluss oder Ladungsunterschiede separiert und in einen Permeat- und Konzentrat-Strom getrennt. Für die Behandlung von kommunalem Abwasser mit Filtrationsverfahren ist eine gute Abtrennung des Abwasserstroms von ungelösten Stoffen nötig, um Biofouling und Scaling der Membranen vorzubeugen. Erfahrungen mit Membranverfahren als nachgeschaltete Stufe für die Spurenstoffentfernung fehlen noch weitestgehend. Somit kann noch keine Aussage zu dem Betriebsverhalten gemacht werden. Ein entscheidender Nachteil der Filtrationsverfahren ist der Konzentrat-Strom, in dem die organischen Spurenstoffe in sehr hohen Konzentrationen vorliegen. Dieser bedarf einer weitergehenden Behandlung bzw. Entsorgung. Zudem benötigen diese Verfahren sehr viel Energie und eine chemische Reinigung, um Scaling sowie Fouling-Problemen vorzubeugen. Aufgrund der Nachteile kommen die Filtrationsverfahren eher bei gesonderten Fällen und Bedingungen zum Einsatz. Sie eignen sich nicht für den standardisierten Einsatz auf kommunalen Großkläranlagen (Abegglen und Siegrist 2012; DWA 2015).

## **2.2 Mikroverunreinigungen im Abwasser**

Im Folgenden werden die derzeit häufig in der Wasserwirtschaft diskutierten Spurenstoffe kurz vorgestellt.

### **Arzneimittel**

Arzneimittel gelangen über die natürlichen Ausscheidungen des Menschen oder durch die Entsorgung von Arzneimitteln über die Toilette in die kommunale Kläranlage. Sie werden im menschlichen Körper entweder metabolisiert oder in ihrer ursprünglichen Form ohne jeglichen Abbau wieder ausgeschieden. In den kommunalen Kläranlagen ist es möglich, dass eine Metabolisierung, eine vollständige Mineralisierung oder gar kein Abbau der eingetragenen Arzneimittel stattfindet. Die Arzneimittel gelangen über die Kläranlagen in die Fließgewässer, wo sie Auswirkungen auf die aquatische Umwelt hervorrufen. Durch die biologisch aktiven Substanzen haben Arzneimittel eine besonders toxische Wirkung auf die im Gewässer lebenden Organismen, weshalb diesen ein besonderer Stellenwert zuzuordnen ist (BLAC 2003; Weber et al. 2014). Nachfolgend werden die in dem vorliegenden Forschungsvorhaben betrachteten Arzneimittelwirkstoffe kurz vorgestellt.

Atenolol ist ein Betarezeptorenblocker, welcher für die Behandlung von Herzrhythmusstörungen eingesetzt wird. Eine Metabolisierung findet nur in geringem Maße statt und ca. 90 % werden unverändert ausgeschieden. In Oberflächengewässern ist eine Wiederfindungsrate von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nachzuweisen. Eine Umweltrelevanz kann aufgrund mangelnder Daten nicht nachgewiesen werden (LANUV 2007).

## Stand des Wissens

Bezafibrat ist ein Lipidsenker, welcher bei Störungen des Fettstoffwechsels eingesetzt wird. Ca. 50 % der verabreichten Dosis werden unverändert ausgeschieden und ca. 20 % in Form von Glucuroniden. In Oberflächengewässern wird Bezafibrat in Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  wiedergefunden. Eine Umweltrelevanz kann aufgrund mangelnder Daten nicht nachgewiesen werden. Dieser Stoff sollte jedoch aufgrund seiner hohen Verkaufsmengen nicht außer Acht gelassen werden (Reddersen 2004; LANUV 2007).

Bisoprolol ist ein Betablocker zur Behandlung von Bluthochdruck. Er wird zu ca. 90 % vom menschlichen Körper resorbiert, was auf eine geringe Ausscheidung hindeutet. Eine Umweltrelevanz kann aufgrund mangelnder Daten nicht nachgewiesen werden. Von 2002 bis 2009 stiegen die Verbrauchszahlen von Bisoprolol um 144 %, was die Relevanz zur weiteren Beobachtung des Stoffes unterstreicht. Zudem ist Bisoprolol in Oberflächengewässern und Grundwasser nachgewiesen worden (LANUV 2007; Weber et al. 2014).

Carbamazepin ist ein Antiepileptikum, welches den trizyklischen Antidepressiva ähnlich ist. Es wird zur Epilepsiebehandlung und Stimmungsaufhellung eingesetzt. Die Ausscheidung aus dem menschlichen Körper erfolgt zu 85-97 % in metabolisierter Form, wobei mittlerweile ca. 30 Metabolite identifiziert werden konnten. In der Umwelt ist Carbamazepin ubiquitär und wird in Konzentrationen von  $0,1-1,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in Oberflächengewässern in Deutschland wiedergefunden (LANUV 2007; Luo et al. 2014; Bahlmann et al. 2014; Evgenidou et al. 2015). Die Elimination auf kommunalen Kläranlagen variiert zwischen  $< 0-62,3 \%$  und oftmals wird eine Zunahme vorgefunden. Carbamazepin wird aufgrund der Einwirkung auf die Umwelt als ein umweltrelevantes Arzneimittel eingestuft (LANUV 2007; Fahlenkamp et al. 2006; Bahlmann et al. 2014).

Diclofenac gehört der Gruppe der Nichtopioid-Analgetika an, welches bei Schmerzen und Entzündungen eingesetzt wird. Der Stoff gehört zu den meist verordneten und in den höchsten Mengen verkauften Arzneimittelstoffen in Deutschland. Ca. 1 % wird im Körper nicht metabolisiert und in seiner ursprünglichen Form ausgeschieden. Diclofenac ist aufgrund seines Umweltverhaltens und aufgrund seiner negativen Wirkungen auf Fische als umweltrelevant einzustufen (LANUV 2007). Durch Pressemeldungen in den 1990er Jahren wurde Diclofenac weltweit bekannt. Damals trat ein Geiersterben in Indien und Pakistan aufgrund von mit Diclofenac kontaminierten Tierkadavern auf. Die Nieren der Geier konnten das Schmerzmittel nicht abbauen, woran diese dann verendeten (Hillebrand et al. 2014). Auch in Oberflächengewässern und Grundwasser findet sich dieser Stoff teilweise in Konzentrationen von mehreren  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  wieder. Zudem wurden bereits geringe Spuren von Diclofenac im Trinkwasser nachgewiesen (LANUV 2007). Ebenfalls befindet sich das Schmerzmittel auf der Beobachtungsliste der EU Richtlinie 2013/39/EU (Europäische Union 2013).

Metformin ist das am häufigsten verschriebene Antidiabetikum und eines der am meisten konsumierten Arzneimittel weltweit (Scheurer et al. 2012). Studien zufolge werden im Jahr 2030 366 Millionen Menschen weltweit Metformin konsumieren. Eine Metabolisierung durch den menschlichen Körper findet nicht statt. Somit wird Metformin in seiner Struktur unverändert ausgeschieden (Trautwein et al. 2014). In Fließgewässern in Deutschland wurde das Antidiabetikum in Konzentrationen von  $0,1$  bis  $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vorgefunden. In der Kläranlage fin-

## Stand des Wissens

det ein fast vollständiger biologischer Abbau von Metformin zu dem Metaboliten Guanylharnstoff statt. Guanylharnstoff hat starke polare Eigenschaften und durchläuft die Kläranlage ohne nennenswerte Elimination (Trautwein und Kümmerer 2011). Eine Umweltrelevanz konnte noch nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Auffindungsraten in der aquatischen Umwelt ist eine weitere Beobachtung und Forschung der Auswirkung von Metformin mit seinem Metaboliten Guanylharnstoff unabdinglich.

Metoprolol gehört wie Bisoprolol zu den Betablockern, welche für die Behandlung von Bluthochdruck eingesetzt werden. Es ist einer der meistverkauften Betablocker in Deutschland. Metoprolol wird fast vollständig vom Magen-Darm-Trakt resorbiert und nur etwa 3-11 % werden unverändert ausgeschieden. Die Metabolite des Betablockers sind weniger wirksam und besitzen eine geringe Toxizität. In Fließgewässern und Grundwässern wird Metoprolol im unteren  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ - bis  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich detektiert. Eine Bewertung der Umweltrelevanz kann aufgrund fehlender Daten noch nicht stattfinden, jedoch wird ein geringes Umweltrisiko erwartet (LANUV 2007; Hillebrand et al. 2014).

Paracetamol gehört zu der Gruppe der Nichtopioid-Analgetika und ist das meistverkaufte Arzneimittel nach Acetylsalicylsäure in Deutschland (Reddersen 2004). Die Leber resorbiert Paracetamol zu 90 % und ca. 3-10 % werden unverändert ausgeschieden. In Oberflächengewässern ist Paracetamol in Größenordnungen von ca.  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  auffindbar. Aufgrund verschiedener Studien kann davon ausgegangen werden, dass keine Gefahr für die aquatische Umwelt von dem Schmerzmittel ausgeht. Aufgrund seiner hohen Verkaufsmengen sollte das Arzneimittel jedoch weiter beobachtet werden (LANUV 2007).

Propranolol kann wie Bisoprolol und Metoprolol den Betablockern zugeordnet werden, welche man für die Behandlung von Bluthochdruck einsetzt. Der menschliche Körper scheidet den unveränderten Wirkstoff zu  $< 1 \%$  wieder aus. In den Fließgewässern wird Propranolol im  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ - Bereich detektiert (Ternes et al. 1999; Radjenović et al. 2009). Cleuvers (2005) fand in seinen Studien heraus, dass eine hohe Toxizität von Propranolol auf die aquatische Umwelt der Fließgewässer ausgeht.

Ritalinsäure ist der Metabolit von Ritalin (Wirkstoff Methylphenidat), welches zu den Psychostimulanzien gehört. Das Arzneimittel wird für die Behandlung von Aufmerksamkeitsdefizit-Hyperaktivitäts-Störungen (ADHS) eingesetzt, welche hauptsächlich bei Kindern auftreten (Furtman 2014). Es wird vermehrt beobachtet, dass Ritalin von Studenten während zeitintensiver Lernphasen missbraucht wird, um ihre Konzentrationsfähigkeit zu steigern (Burgard et al. 2013). Burgard et al. (2013) fanden in ihren Versuchen heraus, dass an einer Universität in der USA während der Klausurphase tendenziell mehr Ritalinsäure im Abwasser auffindbar war, als während der ersten Semesterwochen. Der menschliche Körper wandelt Ritalin ca. zu 80 % zu seinem Metaboliten Ritalinsäure um und scheidet diesen über den Urin aus. In Oberflächengewässern wird der Stoff in Konzentrationen von wenigen  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  nachgewiesen (Letzel et al. 2010; Furtman 2014). Letzel et al. (2010) fanden in Uferfiltrationsproben Konzentrationen von  $5 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  wieder, was die ubiquitäre Anwesenheit des Stoffes in

## Stand des Wissens

der aquatischen Umwelt verdeutlicht. Aufgrund mangelnder Daten kann jedoch eine Umweltrelevanz aktuell nicht nachgewiesen werden.

Sotalol gehört der Gruppe der Betablocker an und dient der Behandlung von Herzrhythmusstörungen. Das Arzneimittel wird im menschlichen Körper nicht metabolisiert und zu ca. 75-90% unverändert wieder ausgeschieden. In der aquatischen Umwelt wird Sotalol in Konzentrationen von bis zu  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  wiedergefunden. Derzeit liegen keine ausreichenden Daten für eine Bewertung der Umweltrelevanz vor, was einen hohen Forschungsbedarf für diesen Stoff impliziert (LANUV 2007).

Sulfamethoxazol ist ein Antibiotikum und gehört der Gruppe der Sulfonamide an. Es ist ein Breitbandantibiotikum und wird in Kombinations-Präparaten mit dem Wirkstoff Trimethoprim verkauft. Die Metabolisierung von Sulfamethoxazol findet bereits im menschlichen Körper zu ca. 80% zu N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Hydroxylaminderivat statt. In der biologischen Abwasserreinigung wird beobachtet, dass Metabolite sich in ihre Ausgangssubstanz zurücktransferieren können und höhere Ablaufwerte als Zulaufwerte auftreten. In toxikologischen Studien zeigt Sulfamethoxazol ein kanzerogenes und mutagenes Potenzial, welches die Umweltrelevanz des Antibiotikums unterstreicht (LANUV 2007; Hillebrand et al. 2014).

### **Endokrine Stoffe**

Endokrine Stoffe gehören zu den hormonell wirksamen Stoffen mit denen hauptsächlich Fortpflanzungs- und Entwicklungsstörungen in Verbindung gebracht werden. Sie haben eine besondere Bedeutung, da sie in der aquatischen Umwelt bereits in Konzentrationen unter der chemischen Nachweisgrenze negative Einwirkungen auf die dort lebenden Organismen haben (Schwaiger et al. 2002). Nachfolgend werden zwei endokrine Stoffe beschrieben, die in auffälligen Konzentrationen in Fließgewässern wiederzufinden sind.

Estron ist ein natürliches Estrogen und entsteht bei der Metabolisierung von  $17\beta$ -Estradiol (Ternes et al. 1999). Estron wird nach Luo et al. (2014) zu 58 – 90,6 % von kommunalen Kläranlagen aus dem Abwasser entfernt. Dieser Stoff besitzt aufgrund seiner hormonellen Wirkung eine Umweltrelevanz (Stehmann 2007)).

Bisphenol A ist eines der am meisten produzierten Industriechemikalien weltweit und wird hauptsächlich in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Jährlich werden etwa 680.000 Tonnen von Bisphenol A europaweit produziert (Voutsas et al. 2006). Dabei findet es unter anderem Anwendung in der Bauindustrie, Haushaltsgeräten, Zahntechnik oder als Weichmacher in Konsumgütern. Bisphenol A wirkt toxisch und östrogen auf die aquatische Umwelt. Der Stoff wird in Konzentrationen von bis zu maximal  $21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in Fließgewässern vorgefunden. Negative Auswirkungen von Bisphenol A in der aquatischen Umwelt liegen bereits bei Konzentrationen von wenigen  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor, weswegen eine akute Umweltrelevanz von diesem Stoff ausgeht (Kang et al. 2007). Bisphenol A wird in kommunalen Kläranlagen zu 50-99,6% eliminiert (Margot et al. 2013; Luo et al. 2014; Fahlenkamp et al. 2006).

### **Röntgenkontrastmittel**

Durch Röntgenkontrastmittel wird die Darstellung von Strukturen des Körpers bei der Röntgendiagnostik verbessert. Die Kontrastmittel adsorbieren die Röntgenstrahlen anders als das Körpergewebe, wodurch auf dem Röntgenbild eine verbesserte Darstellung von Organen, Blutgefäßen oder Weichgewebe gegeben ist. Die Verabreichung erfolgt in sehr hohen Dosen von bis zu  $200 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ . In der Regel werden die Kontrastmittel innerhalb von 24 Stunden vom menschlichen Körper unverändert ausgeschieden und es findet keine Metabolisierung statt. In Fließgewässern kommen die Röntgenkontrastmittel in Konzentrationsbereichen von wenigen  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor und auch im Grundwasser sowie Trinkwasser werden Konzentrationen im  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich erreicht. Aufgrund ihrer chemischen Inertheit und guten Wasserlöslichkeit, findet in Kläranlagen ein sehr geringer Abbau statt. Es kommt zu einer Anreicherung in der Umwelt, da Kontrastmittel zu den stabilsten Arzneimittelstoffen gehören und dort ebenfalls keinen Abbau erfahren. Eine toxische Wirkung auf die aquatische Umwelt konnte bis jetzt aber nicht nachgewiesen werden (Kormos et al. 2011; Evgenidou et al. 2015; Hillebrand et al. 2014).

### **Süßstoffe**

Künstliche Süßstoffe stellen Ersatzstoffe für Zucker dar und besitzen die Besonderheit, keinen oder nur einen sehr geringen Brennwert zu besitzen. Sie werden oftmals in Produkten eingesetzt, die als besonders kalorienarm gekennzeichnet sind. Allein in Schweden gibt es über 100 Produkte die den Süßstoff Sucralose enthalten (Neset et al. 2010). Der menschliche Körper scheidet die künstlichen Süßstoffe unverändert wieder aus, weshalb sie in hohen Konzentrationen von mehreren  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in den Kläranlagenzuläufen wiederzufinden sind (Lange et al. 2012). Aufgrund seiner Persistenz und den hohen vorzufindenden Konzentrationen in der Umwelt, wird Acesulfam häufig als Tracer verwendet, um einen Abwassereinfluss in einem Gewässer oder im Grundwasser nachzuweisen (Buerge et al. 2009; Gan et al. 2013; van Stempvoort et al. 2013). Eine akute Umweltrelevanz von Süßstoffen auf die aquatische Umwelt kann nicht nachgewiesen, aber aufgrund mangelnder Datengrundlage auch nicht ausgeschlossen werden (Huggett und Stoddard 2011; Lange et al. 2012).

### **Korrosionsschutzmittel**

Korrosionsschutzmittel finden hauptsächlich Anwendung in industriellen Produktionen. Auch in privaten Haushalten sind sie auffindbar, wie beispielsweise als Korrosionsschutzmittel in Geschirrspülern oder in Enteisungsmitteln für Autoscheiben. Dazu gehört unter anderem der Stoff Benzotriazol, welcher einen dünnen Film auf metallischen Oberflächen hinterlässt und diese vor Korrosion schützt. Zu den Benzotriazolen gehören das 1H-Benzotriazol, sowie die Isomere 4- und 5-Methyl-Benzotriazol, die unter der Sammelbezeichnung Tolytriazole (TT) zusammengefasst werden. Weltweit werden davon ca. 9.000 Tonnen im Jahr hergestellt. Flughäfen gehören zu den größten Emittenten, da dort Benzotriazole als Bestandteil der Enteisungsmittel für die Enteisung von Flugzeugen verwendet werden (Reemtsma et al. 2010). Beim Abspülen der behandelten Oberflächen gelangen die Benzotriazole ins Kanalnetz und somit in die kommunalen Kläranlagen sowie in die Oberflächengewässer. Dort wer-

den sie in Konzentrationen von wenigen  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vorgefunden. Benzotriazole sind sehr polare Stoffe, was impliziert, dass diese sehr mobil in der aquatischen Umwelt vorliegen (Weiss et al. 2006). Sie besitzen eine hohe Umweltrelevanz, da toxische Langzeiteffekte auf die Umwelt nachgewiesen werden konnten (Pillard et al. 2001; Voutsas et al. 2006). In einer kommunalen Kläranlage wird eine Elimination der Stoffe von 1H-Benzotriazol zu 29 - 73 %, von 4-Methyl-1H-Benzotriazol zu < 0 - 34 % und von 5-Methyl-1H-Benzotriazol von 19 - 76 % beobachtet (Weiss et al. 2006; Reemtsma et al. 2010).

### **Pestizide**

Pestizide werden hauptsächlich auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht, wo sie durch den Oberflächenabfluss und den Interflow in die Fließgewässer gelangen. Vermehrt werden Pestizide aber auch in Privatgärten für die Unkrautbekämpfung oder als Schutzbeschichtungen eingesetzt. Durch das Reinigen von Flächen gelangen sie in die Kanalisation und somit in die Kläranlage (Köck-Schulmeyer et al. 2013). In Oberflächengewässern werden Konzentrationen im  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich für verschiedene Pestizide wiedergefunden. Pestizide besitzen eine hohe Umweltrelevanz und können negative Auswirkungen auf die aquatische Umwelt haben (Plötner und Matschke 2012; Köck-Schulmeyer et al. 2013). Ein aktuelles Beispiel ist die in der Diskussion stehende Zulassung von Glyphosat in Europa, welches im Verdacht steht, krebserregend und umweltschädlich zu sein.

## **2.3 Spurenstoffverbleib im Belebtschlammverfahren**

Als konventionelle Kläranlage mit Belebtschlammverfahren wird in diesem Projekt eine vorgeschaltete Denitrifikation, sowie die Vorklärung und die Schlammbehandlung mit Eindickung, anaerober Schlammstabilisation und Schlammkonditionierung betrachtet. Es gibt ortsspezifische Schwankungen bei den Reduktionsraten von Spurenstoffen, die durch verschiedene Faktoren, wie z. B. den Spurenstoffeigenschaften und den Betriebsbedingungen zu erklären sind (Luo et al. 2014). So lag beispielsweise die Reduktion von Diclofenac in einer Kläranlage in Korea bei 81,4% (Behera et al. 2011) und in einer spanischen Kläranlage bei 5% (Rosal et al. 2010). Auch für Carbamazepin werden unterschiedliche Reduktionsraten von 62,3% (Choi et al. 2008) bis 2 – 3 % (Zhang et al. 2013) beschrieben.

Die erste Reinigungsstufe, die Vorklärung, verringert den Trockensubstanzgehalt (TS) im Abwasser mittels Sedimentation und wird nach Carballa et al. (2005) als ineffektiv bezüglich der Reduktion von Spurenstoffen beschrieben. Eine Spurenstoffreduktion findet hauptsächlich durch Sorption an den Primärschlamm statt. Dies betrifft in erster Linie lipophile Stoffe (Ternes et al. 2004). Behera et al. (2011) beschreiben eine Reduktionseffizienz der ersten Reinigungsstufe bei Diclofenac von bis zu 28%, wo hingegen bei Sulfamethoxazol keine erhebliche Reduktion festgestellt wird (Carballa et al. 2004). Auch Stasinakis et al. (2013) beschreiben einen größeren Einfluss des Primärschlammes auf die Diclofenac Reduktion, was nach Ternes et al. (2004) wahrscheinlich an dem geringeren pH-Wert des Primärschlammes von 6,5 gegenüber dem von Überschussschlamm von 7,2 liegt. Ein überwiegender Teil der Spurenstoffe bleibt in der Flüssigphase und gelangt somit in die zweite Reinigungsstufe.

## Stand des Wissens

Die zweite Reinigungsstufe umfasst das Belebungsbecken und das Nachklärbecken. Hier sind die Spurenstoffe verschiedenen Prozessen ausgesetzt, die deren Verbleib beeinflussen. Hierzu zählen die Dispersion, die Verdünnung, der biologische Abbau, die abiotische Transformation und die Sorption (Jelic et al. 2011). Nach Jelic et al. (2012) sind der biologische Abbau und die Transformation die Hauptreduktionsmechanismen während der Abwasserbehandlung, da weniger als 2 % der Spurenstoffgesamtmasse durch Sorption entfernt werden. Trotzdem werden im Überschussschlamm Konzentrationen von Carbamazepin im Bereich von 3,99 – 6,86  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ , bei Diclofenac von 18,7-35,3  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$  und bei Sulfamethoxazol von 16,1-24,7  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$  gemessen (Martín et al. 2015). Allgemein wird das Spurenstoffreduktionspotential des Belebtschlammverfahrens als gering bis mittel eingestuft (Luo et al. 2014). Insbesondere polare und resistente Spurenstoffe werden unzureichend reduziert. Die Gesamtreduktion von Carbamazepin und Diclofenac ist gering, da weder biologischer Abbau noch Sorption einen hohen Anteil entfernen. Bei Metoprolol liegt die Gesamtreduktion zwischen 30-70 %, wovon bis zu 35 % dem biologischen Abbau zugeschrieben werden. Der biologische Abbau von Sulfamethoxazol findet bis zu 90 % statt, was auch die geringen Sorptionsraten erklärt. Insgesamt gibt es wenige Studien, die sich mit den einzelnen Prozessstufen im Belebtschlammprozess beschäftigen und die Reduktion jeweils für die Denitrifikations- und Nitrifikationszone ermitteln. Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Vorfluter und somit die Oberflächengewässer mit nicht unerheblichen Mengen an Spurenstoffen belastet werden und konventionelle Kläranlagen keine ausreichende Spurenstoffreduktion gewährleisten.

Die Spurenstoffkonzentrationen im Schlamm variieren in verschiedenen Stoffgruppen im Bereich von  $\mu\text{g}/\text{kg}$  und  $\text{ng}/\text{kg}$  des Trockengewichtes (Stasinakis 2012). Diese hängen neben der Zulaufkonzentration auch von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Spurenstoffe und den Schlammeigenschaften, wie dem pH-Wert und dem organischen Anteil ab (Stasinakis, 2012). So besteht nach Malmborg und Magnér (2015) eine signifikante Korrelation zwischen der Lipophilie einer Substanz und seiner Ansammlung in der Feststoffphase. In einigen Fällen sind die Konzentrationen im Schlamm höher als im Zulauf zur Kläranlage, was vermuten lässt, dass es bei biologischen Prozessen zu Rücktransformationen in die Ausgangsstoffe kommt (Stasinakis, 2012).

Bevor der Primärschlamm und der Überschussschlamm anaerob stabilisiert werden, werden die Schlämme eingedickt, um den Wassergehalt zu verringern. Die Eindickung und Entwässerung durch physikalische Methoden hat keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Adsorption von Spurenstoffen und deren Verbleib (Semblante et al. 2015; Kouloumbos et al. 2008; Marti und Batista 2014; Stasinakis 2012). Beim Einsatz von Luft oder Wärme kann eine Reduktion von Spurenstoffen im Schlamm auftreten, da diese den biologischen bzw. den thermalen Abbau, Verflüchtigung und Verdampfung von Spurenstoffen bewirken können (Semblante et al., 2015). Nach Mailler et al. (2014) hat die Zentrifugation und thermische Trocknung während des Eindickungsprozesses keinen signifikanten Einfluss auf den Spurenstoffgehalt im Schlamm. Auch Marti und Batista (2014) beschreiben, dass die Eindickung unter anaeroben Bedingungen durch Gravitation oder Zentrifugation keinen Einfluss auf die Östrogenkonzentration hat. Es wird jedoch unter aeroben Bedingungen beim Flotationsver-

fahren eine Verringerung der Östrogenkonzentration durch biologischen Abbau sowohl in der Flüssigphase als auch in der Feststoffphase festgestellt.

Bei der Schlammbehandlung hat sich die anaerobe Faulung im Vergleich zur aeroben Behandlung oder zu anaeroben Teichen als am Effektivsten bei der Reduktion von Spurenstoffen herausgestellt (Martín et al., 2015). So wird bei einem breiten Spektrum an organischen Substanzen eine durchschnittliche Reduktion von 30 % festgestellt (Malmborg und Magnér, 2015). Allerdings ist anzumerken, dass die Reduktion stoffspezifisch stark schwankt. Carbamazepin wird kaum anaerob abgebaut und ist somit am persistentesten. Ebenfalls geringe Reduktionsraten weisen Iopamidol und Metoprolol mit circa 20 % auf. Sehr gut reduziert wird das Antibiotikum Sulfamethoxazol mit über 90 %. Zu Diclofenac wurden sehr unterschiedliche Reduktionseffizienzen publiziert, die zwischen geringer Reduktion (Persistenz) und einer Reduktion >80 % liegen. Widersprüche bei der Reduktion lassen sich unter anderem auf Schwierigkeiten bei der Analyse in der Schlammmatrix zurückführen (Stasinakis, 2012). Ein weiterer Grund könnten unterschiedliche Randbedingungen der verschiedenen Studien sein.

Die Schlammkonditionierung und Entwässerung hat keinen oder nur einen geringen Einfluss auf den Spurenstoffverbleib (Jelic et al., 2012). Durch den Einsatz von Zentrifugen oder Filterpressen kann es zu einer Erhöhung der Spurenstoffkonzentration im entwässerten Schlamm kommen (Marti und Batista, 2014; Muller et al., 2010), wohingegen Muller et al. (2008) und Braga et al. (2005) keinen Effekt dieser Verfahren auf die Östrogenkonzentration in der Feststoffphase feststellen.

### **2.4 Eliminationsleistungen mit Pulveraktivkohle**

In Tabelle 1 sind die Eliminationsraten für Arzneimittelwirkstoffe aus verschiedenen Studien für die nachgeschaltete Dosierung und die direkte Dosierung von Pulveraktivkohle in das Belebungsbecken zusammengefasst. Arzneimittel werden durch eine zusätzliche Adsorptionsstufe bei Dosiermengen der Pulveraktivkohle von  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , bis auf einige Ausnahmen wie Ritalinsäure und Sulfamethoxazol, zu über 80 % eliminiert. Teilweise liegen sehr unterschiedliche Eliminationsleistungen vor, wie beispielsweise bei Atenolol oder Diclofenac. Die Ursachen dafür können durch unterschiedliche Messmethoden und Abwasserzusammensetzungen der verschiedenen Studien erklärt werden.



## Stand des Wissens

Tabelle 1 Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direkt dosierung von PAK für Arzneimittelwirkstoffe

Stoffgruppe/ Stoff	PAK-Dosierung [mg·L <sup>-1</sup> ]	Verfahren	Eliminations- rate [%]	Quelle
<b>Arzneimittelwirkstoffe</b>				
Atenolol	8/10	nachgesch.	28/88	Kovalova et al. (2013); Metzger (2010)
Bezafibrat	8/10	nachgesch.	68±12/88	
	10/20	direkt	34/58	Metzger (2010)
Carbamazepin	10/10	nachgesch.	77/92	Zwickenpflug et al. (2010); Metzger (2010)
	10/11	direkt	59/73	Metzger (2010); Obrecht et al. (2015)
Diclofenac	10/10	nachgesch.	68/88	Zwickenpflug et al. (2010); Metzger (2010)
	10/11	direkt	42/62	Metzger (2010); Obrecht et al. (2015)
Guanylharnstoff	5-20	nachgesch.	98	Scheurer et al. (2012)
Metformin	5-20	nachgesch.	93	Scheurer et al. (2012)
Metoprolol	10/10	nachgesch.	96/98	Zwickenpflug et al. (2010); Metzger (2010)
	10	direkt	76	Metzger (2010)
Propranolol	8	nachgesch.	>91	Kovalova et al. (2013)
Ritalinsäure	8	nachgesch.	8±6	Kovalova et al. (2013)
Sotalol	8	nachgesch.	91±1	Kovalova et al. (2013)
Sulfamethoxazol	8/10	nachgesch.	2±8/-5	Kovalova et al. (2013); Zwickenpflug et al. (2010)
	15	direkt	28	Zwickenpflug et al. (2010)

Eine Elimination von über 80 % von endokrinen Stoffen und Korrosionsschutzmitteln kann durch eine zusätzliche Adsorptionsstufe sichergestellt werden (Tabelle 2). Für das Verfahren der Direkt dosierung in das Belebungsbecken lag lediglich für 5-Methyl-1H-Benzotriazol ein Wert für die Eliminationsleistung vor, so dass keine allgemeine Bewertung für das Verfahren erfolgen kann.

## Stand des Wissens

Tabelle 2 Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direkt dosierung von PAK für endokrine Stoffe und Korrosionsschutzmittel

Stoffgruppe/ Stoff	PAK-Dosierung [mg·L <sup>-1</sup> ]	Verfahren	Eliminations- rate [%]	Quelle
<b>Endokrine Stoffe</b>				
Bisphenol A	5	nachgesch.	84	Arge Spurenstoffe NRW (2011)
<b>Korrosionsschutzmittel</b>				
1H-Benzotriazol	10/10	nachgesch.	90/95	Abegglen und Siegrist (2012); Zwickenpflug et al. (2010)
4-Methyl- 1HBenzotriazol	8	nachgesch.	85±4	Kovalova et al. (2013)
5-Methyl- 1HBenzotriazol	10	nachgesch.	93	Abegglen und Siegrist (2012)
	11	direkt	>99	Obrecht et al. (2015)

Die Elimination von Röntgenkontrastmitteln (Tabelle 3) mittels einer Adsorptionsstufe zeigt teilweise stark schwankende Eliminationsleistungen zwischen den verschiedenen Studien auf (z. B. Iomeprol, Iopromid). Es ist jedoch zu erkennen, dass keine ausreichende durchschnittliche Elimination der Röntgenkontrastmittel erfolgt und diese zum Teil überhaupt nicht entfernt werden (z. B. Amidotrizoesäure). Bei einer weiteren Erhöhung der Dosiermenge der Pulveraktivkohle auf 20 mg·L<sup>-1</sup> zeigt sich eine bessere Elimination der Röntgenkontrastmittel, die jedoch ebenfalls nicht ausreichend ist (Metzger 2010). Es ist zu erkennen, dass die nachgeschaltete Adsorptionsstufe eine bessere Eliminationsrate aufweist als die Direkt dosierung in das Belebungsbecken. Dies ist auf eine höhere Belastung adsorbierbarer Substanzen im Belebungsbecken zurückzuführen (Metzger 2010; Abegglen C. und Siegrist H. 2012; DWA 2015). Bisher wurde in den Studien hauptsächlich Pulveraktivkohle in Konzentrationen von 8-30 mg·L<sup>-1</sup> dosiert, wobei ab einer Dosierung von 20 mg·L<sup>-1</sup> keine signifikante Verbesserung der Elimination von organischen Spurenstoffen zu erkennen war (Arge Spurenstoffe NRW 2011; Zwickenpflug et al. 2010; Abegglen und Siegrist 2012). Es fehlen jedoch hinreichende Forschungsergebnisse, um Aussagen für Dosiermenge der Pulveraktivkohle unter 10 mg·L<sup>-1</sup> zu treffen. Zudem wurde bisher nur eine geringe Anzahl an organischen Spurenstoffen auf die Elimination mittels Adsorptionsverfahren untersucht. Es besteht auch hierbei weiterer Forschungsbedarf, um eine Aussage über das Verhalten der Spurenstoffe bei der weitergehenden Abwasserreinigung zu treffen.

Tabelle 3 Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung und der Direkt dosierung von PAK für Röntgenkontrastmittel

Stoffgruppe/ Stoff	PAK-Dosierung [mg·L <sup>-1</sup> ]	Verfahren	Eliminations- rate [%]	Quelle
<b>Röntgenkontrastmittel</b>				
Amidotrizoesäure	10	nachgesch.	3	Metzger (2010)
lomeprol	10/10/8	nachgesch.	77/22/20±4	Margot et al. (2013); Zwickenpflug et al. (2010); Kovalova et al. (2013)
	10	direkt	10	Metzger (2010)
lopamidol	10/10/8 n	nachgesch.	49/33/18±2	Metzger (2010); Zwickenpflug et al. (2010); Kovalova et al. (2013)
	10	direkt	8	Metzger (2010)
lopromid	10/10/8	nachgesch.	85/22/47±5	Metzger (2010); Zwickenpflug et al. (2010); Kovalova et al. (2013)
	10/15	direkt	3/59	Metzger (2010); Zwickenpflug et al. (2010)

## 2.5 Eliminationsleistungen mit Ozon, GAK und der Kombination Ozon und GAK

Da sich mit einzelnen Verfahren nicht alle Spurenstoffe gut reduzieren lassen, werden auch Verfahrenskombinationen getestet. Im Fokus dieser Untersuchungen stehen Kombinationen mit Aktivkohle. In der Literatur gibt es bisher wenige Daten zu kombinierten Verfahren. Knopp et al. (2016) kombinierte beispielsweise eine Ozonung mit einem GAK-Filter, um eine möglichst ganzheitliche Spurenstoffelimination zu erreichen. In Tabelle 4 sind für die Indikatorstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol und Metoprolol Ergebnisse aus unterschiedlichen Forschungsvorhaben zusammengestellt, welche eine Ozonung oder die Kombination von Ozon und einem GAK-Filter untersuchten.

## Stand des Wissens

Tabelle 4 Literaturdaten zu Eliminationsraten beim Einsatz von Ozonungsanlagen mit oder ohne nachgeschalteten GAK-Filtern

Spurenstoff	O <sub>3</sub> -Dosis [mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /L]/ spez. Ozondosis [g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub> ]	Elimination durch Ozon [%]	Elimination durch GAK [%]	Quelle
Carbamazepin	0,87±0,29 g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub>	>99	>99	Knopp et al. (2016)
Diclofenac		>99	>99	
Sulfamethoxazol		98	>99	
1H-Benzotriazol		88	99	
Carbamazepin	0,4-0,8 g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub>	95		Reungoat et al. (2012)
Diclofenac		100		
Sulfamethoxazol		90 - 95		
Metoprolol		50 - 60		
Carbamazepin	0,2-0,3 g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub>	70		Reungoat et al. (2012)
Diclofenac		95		
Sulfamethoxazol		95		
Metoprolol		40		
Carbamazepin	5 mg/L	>98		Ternes et al. (2003)
Diclofenac		>96		
Sulfamethoxazol		>92		
Metoprolol		78		
Carbamazepin	10/15 mg/L	>98		Ternes et al. (2002)
Diclofenac		>96		
Sulfamethoxazol		>92		
Metoprolol		>93		
Carbamazepin	0,65 g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub>	>99		Rödel und Gün- thert (2013)
Diclofenac		>99		
Sulfamethoxazol		>86		
Carbamazepin	0,5 g <sub>O<sub>3</sub></sub> /g <sub>DOC</sub>	>99		Günthert et al. (2013)
Diclofenac		>99		
Carbamazepin	2 mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /L	87		Nahrstedt (2015)
Diclofenac		93		
Sulfamethoxazol		43		
Metoprolol		34		
1H-Benzotriazol		22		
Carbamazepin	2 mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /L	30		ARGE Spurenstof- fe NRW, TP6 (2014)
Diclofenac		30		
Sulfamethoxazol		15		
Metoprolol		10		
1H-Benzotriazol		20		
Carbamazepin	2-3 mg <sub>O<sub>3</sub></sub> /L	95		Fleiner et al. (2015)
Diclofenac		99		
Metoprolol		95		
1H-Benzotriazol		90		

## Stand des Wissens

In Tabelle 5 sind Eliminationsraten aus unterschiedlichen Veröffentlichungen zusammengefasst, die sich mit der Spurenstoffelimination in GAK-Filtern beschäftigen.

Tabelle 5 Literaturdaten zu Eliminationsraten beim Einsatz von GAK-Filtern

<b>Spurenstoff</b>	<b>Elimination GAK [%]</b>	<b>Quelle</b>
Carbamazepin	90	Nahrstedt et al. (2014)
Diclofenac	79	
Metoprolol	91	
1H-Benzotriazol	93-95	
Carbamazepin	>80	Nahrstedt et al. (2016)
Diclofenac	>80	
Sulfamethoxazol	<50	
Metoprolol	>80	
1H-Benzotriazol	>80	Bornemann et al. (2015)
Carbamazepin	84	
Diclofenac	74	
Sulfamethoxazol	55	
Metoprolol	91	Nahrstedt et al. (2015)
Carbamazepin	95	
Diclofenac	96	
Metoprolol	95	
1H-Benzotriazol	98	Nahrstedt et al. (2014)
Carbamazepin	86	
Diclofenac	81	
Sulfamethoxazol	23	
Metoprolol	93	
1H-Benzotriazol	91	

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Versuchsanlage auf dem Technikum

Die Versuche erfolgten auf dem Technikum der Emschergenossenschaft, welches sich auf dem Gelände des Klärwerks Emschermündung (KLEM) befindet. Das Technikum verfügt über eine Belebtschlammmanlage sowie eine Versuchshalle mit diversen Anlagen zur weitergehenden Behandlung des Abwassers und der Klärschlämme (Abbildung 1).



Abbildung 1 Blick auf die Belebtschlammstraßen (links) und die PAK-Stufe (rechts) auf dem Technikum der Kläranlage Emschermündung (Emschergenossenschaft)

Die Kläranlage besteht aus einer mechanischen Reinigung und einer zweistraßigen biologischen Stufe mit getrennten Schlammkreisläufen. Das Abwasser stammt aus zwei anliegenden Einzugsgebieten, welche aus Wohn- und Gewerbeflächen bestehen. Über eine Huber Rotamat Siebschnecke RO9 (Huber SE) mit einer Siebweite von 6 mm gelangt das Abwasser in das Vorklärbecken ( $V_{VK} = 13,5 \text{ m}^3$ ,  $HRT = 0,5 - 0,7 \text{ h}$ ). Von dort wird das Abwasser mit einem konstanten Zufluss von jeweils  $2,3 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  in die zwei baugleichen Belebungsstraßen geleitet (folgend Straße 1 und Straße 2 genannt), die beide über eine vorgeschaltete Denitrifikation verfügen. Das Gesamtvolumen pro Straße beträgt  $140 \text{ m}^3$ , wobei je  $84 \text{ m}^3$  als Nitrifikations- und  $56 \text{ m}^3$  als Denitrifikationsvolumen zur Verfügung stehen. Es folgen zwei  $50 \text{ m}^3$  große Nachklärbecken. Der Überschussschlamm wird aus den Nitrifikationszonen abgezogen.

#### 3.2 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung

Im Fokus der Untersuchungen stand der Vergleich zwischen der Direktdosierung von PAK in die Belebung mit einer nachgeschalteten PAK-Dosierung. Ziel war es, die Eliminationsleistungen im Hinblick auf ausgewählte Spurenstoffe miteinander zu vergleichen und weitere Auswirkungen der PAK-Dosierung auf den Abwasserreinigungsprozess zu dokumentieren.

### 3.2.1 Betrieb der Belebung und der PAK-Stufe

Um vergleichende Untersuchungen durchführen zu können, wurden die Belebtschlammstraßen gleich betrieben. Die Betriebsdaten für die Versuchsreihen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Betriebsdaten der Belebung während des Versuchszeitraumes (Angaben gelten pro Straße)

Parameter	Einheit	Wert
Versuchszeitraum	-	August 2015 – März 2017
Zulaufvolumenstrom $Q_{zu, BB}$	$L \cdot s^{-1}$	2,3
$CSB_{zu}$	$mg \cdot L^{-1}$	$325 \pm 145$
$TN_{b, zu}$	$mg \cdot L^{-1}$	$38,7 \pm 13,8$
$P_{ges, zu}$	$mg \cdot L^{-1}$	$5,5 \pm 2,0$
$B_{TS, CSB}$	$g_{CSB} \cdot g_{TS}^{-1} \cdot d^{-1}$	0,15 - 0,18
Hydr. Aufenthaltszeit $HRT_{BB}$	h	17
Internes Rezirkulationsverhältnis	-	2
Rücklaufschlammverhältnis	-	1
TS-Gehalt Belebung $TS_{BB}$	$g_{TS} \cdot L^{-1}$	2,5 - 3,0
Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken $C_{O_2}$	$mg_{O_2} \cdot L^{-1}$	2,0
Abwassertemperatur $T_{BB}$	°C	9 – 20
Berechnetes Schlammalter ( $T = 12 \text{ °C}$ ) $t_{TS}$	$t_{TS}$	10 - 12
P-Fällung / Schwimmschlammbekämpfung mit Polyaluminiumchlorid	$[L \cdot d^{-1}]$	17,5 ( $\beta = 1,2$ )

Der Belebtschlammstraße 1 folgt eine nachgeschaltete Pulveraktivkohle-Stufe (PAK-Stufe), welche aus einem Kontaktreaktor und einem Absetzbehälter besteht. Die PAK wird in den Kontaktreaktor dosiert und durch ein Rührwerk im Reaktor mit dem Abwasser gemischt. In der Überlaufleitung zum Absetzbehälter werden ein Flockungshilfsmittel (Praestol E150, Solenis) sowie ein Fällmittel (Ferrifloc, Kronis International) zugegeben, damit sich die Kohle absetzt und in den Kontaktreaktor rezirkuliert werden kann. In dem Kontaktreaktor wurde eine PAK-Konzentration von  $3\text{-}4,5 \text{ g}_{PAK} \cdot L^{-1}$  angestrebt. Es besteht die Möglichkeit, die überschüssige PAK in die Belebung von Straße 1 zu führen, um die Adsorptionskapazität der Kohle optimal nutzen zu können. Diese Verfahrensvariante wurde in den vorgestellten Untersuchungen nur bedingt getestet, um die Belebtschlammstraße 1 als Referenz zu Straße 2 heranziehen zu können. Das geklärte Abwasser wird über einen Überlauf im Absetzbehälter abgeleitet. Für den Rückhalt ausgeschwemmter PAK ist ein Sandfilter nachgeschaltet (DynaSand<sup>®</sup>-Filter, Nordic Water). Weitere Betriebsdaten der PAK-Stufe sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In Belebtschlammstraße 2 erfolgte die PAK-Dosierung in die Nitrifikationszone, da durch die große Turbulenz eine möglichst gute Vermischung der Pulveraktivkohle mit dem Abwasser erwartet wurde.

## Material und Methoden

Tabelle 7 Betriebsdaten der nachgeschalteten PAK-Stufe

Parameter	Einheit	Wert
Zulaufvolumenstrom $Q_{zu,PAK}$	$L \cdot s^{-1}$	1,9
Volumen Kontaktreaktor $V_{Kontaktreaktor}$	$m^3$	4,4
Hydr. Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor $HRT_{Kontaktreaktor}$	h	0,64
Volumen Absetzbehälter $V_{Absetzbehälter}$	$m^3$	17,6
Hydr. Aufenthaltszeit im Absetzbehälter $HRT_{Absetzbehälter}$	h	2,57
Flächenbeschickung Absetzbehälter $q_A$	$m \cdot h^{-1}$	1,2
Fällmitteldosierung $C_{FM}$	$mg_{Fe} \cdot L^{-1}$	3,5 - 4
FHM-Dosierung $C_{FHM}$	$mg \cdot L^{-1}$	0,25 - 0,4
Rezirkulationsverhältnis	-	0,5

In Abbildung 2 ist ein Fließschema der Versuchsanlage mit der Verfahrensvariante der nachgeschalteten PAK-Dosierung und der Direktdosierung von PAK in das Belebungsbecken dargestellt.

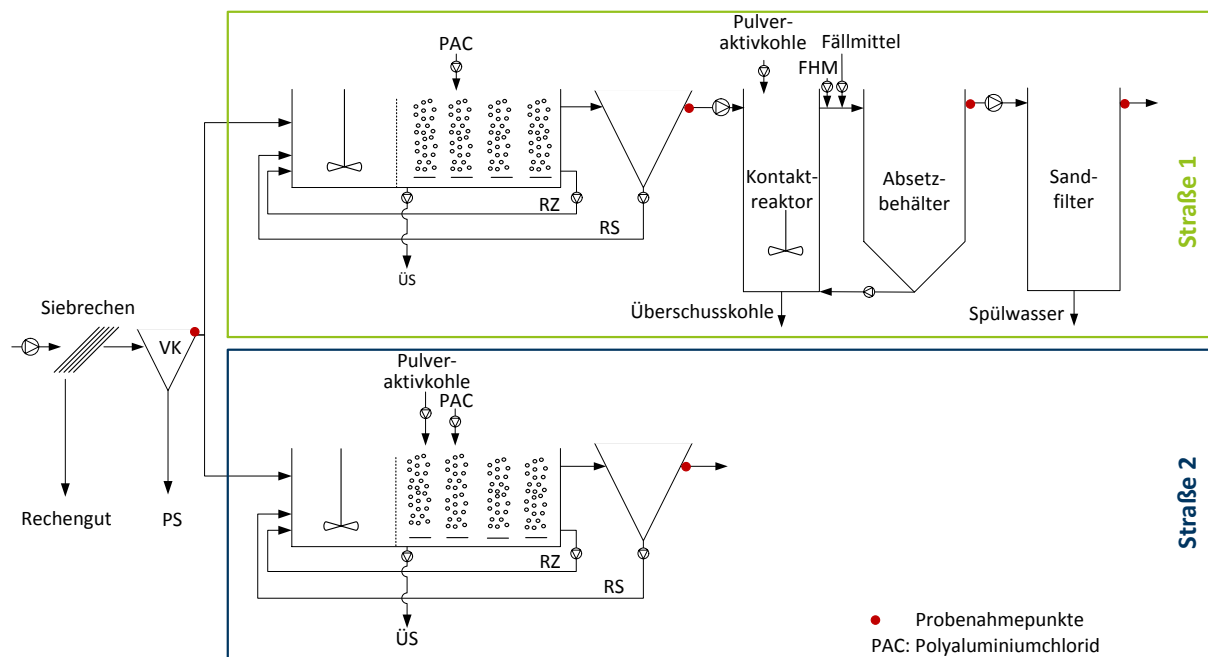


Abbildung 2 Fließschema der Versuchsanlage auf dem Technikum bestehend aus Straße 1: konventionelle Belebung mit nachgeschalteter PAK-Stufe und Straße 2: Belebung mit Direktdosierung der PAK in die Nitrifikation. PAC = Polyaluminiumchlorid.

Für die vergleichenden Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von 20 Monaten vier PAK-Konzentrationen getestet. Diese umfassten die Konzentrationen von 5, 10, 15 und 20  $mg_{PAK} \cdot L^{-1}$ . Die Zeiträume in denen die jeweiligen Dosierstufen getestet wurden, sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



Tabelle 8 Zeiträume der getesteten PAK-Dosierstufen für die vergleichenden Untersuchungen

Dosierstufe [mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> ]	Zeitraum	Temperatur T [°C]	Schlammalter t <sub>TS</sub> [d]
5	August 2015 – November 2015	15,0 - 19,8	10,7 – 11,2
5 mit Rezirkulation der Überschussschlamme in die Belebung	November 2015 – Dezember 2015	13,4 - 15,0	10,5 – 10,7
10	Januar 2016 – Juni 2016	11,0 - 18,0	10,3 – 11,0
15	Oktober 2016 – Dezember 2016	13,7 – 17,3	10,6 – 11,0
20	Januar 2017 – März 2017	11,1 – 11,7	10,3 – 10,4

### 3.2.2 Verwendete PAK

Für die Versuche wurde die Pulveraktivkohle Norit<sup>®</sup> SAE SUPER von CABOT Norit Nederland B.V. aus Klazienaveen in den Niederlanden verwendet. Die Kohle ist vom Hersteller hinsichtlich Körnung, BET-Oberfläche, Jodzahl und Methylen-Blau-Adsorption speziell für den Einsatz in der Abwasserreinigung entwickelt worden. Um die Pulveraktivkohle besser verarbeiten zu können, wurde die Kohle zu 50 % mit destilliertem Wasser angefeuchtet angeliefert.

### 3.2.3 Probenahmestrategie

Für die vergleichenden Untersuchungen wurden in den Abläufen der Vorklärung, der beiden Nachklärbecken, der PAK-Stufe und eingeschränkt im Ablauf des Sandfilters Proben genommen. Für die Routine- und Spurenstoffanalytik wurden wöchentlich von montags bis donnerstags zeitgleiche, zuflussproportionale 72-Stunden-Mischproben genommen. Bei der Entscheidung für eine geeignete Probenahmestrategie wurde sich an den Ergebnissen von Clausen et al. (2014) orientiert. In dem Forschungsprojekt wurde u. a. die Aufenthaltszeit von Spurenstoffen im Belebtschlammbecken simuliert. Die Ergebnisse der Simulation zeigten, dass mit einer zeitgleichen Entnahme von 72 h-Mischproben der größte Anteil an Spurenstofffrachten erfasst werden kann. Die Probenahme erfolgte mit automatischen Probenehmern (MAXX GmbH) in Glasgefäßen, welche auf 4 °C gekühlt wurden.

## 3.3. Untersuchungen zur Auswirkung von PAK auf die Schlammbehandlung

### 3.3.1 Einfluss der PAK auf die Faulgasmenge

Um den Einfluss von Aktivkohle im Faulprozess zu untersuchen, wurden in der Versuchshalle des Technikums Emschermündung zwei baugleiche halbtechnische Faulbehälter betrieben. Faulbehälter 1 wurde der eingedickte Überschussschlamm aus Belebtschlammstraße 1 zugeführt, wohingegen Faulbehälter 2 mit dem eingedickten Überschussschlamm aus Belebtschlammstraße 2 betrieben wurde. Faulbehälter 1 diente demnach als Referenz zu Faul-

## Material und Methoden

behälter 2, der mit Überschussschlamm inklusive der zudosierten PAK beschickt wurde. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung des halbtechnischen Versuchsaufbaus der Faulbehälter.



Abbildung 3 Halbtechnische Faulbehälter in der Versuchshalle des Technikums

Der Überschussschlamm beider Belebtschlammstraßen wurde in zwei getrennten Reaktoren statisch eingedickt, anschließend aus den Eindickbehältern entnommen und den Vorlagebehältern der Faulbehälter zugeführt. Für eine stetige Durchmischung sind in den Faul- und Vorlagebehältern Rührwerke angebracht worden. Die Beschickung der Faulbehälter erfolgte diskontinuierlich mit Pumpen der Fa. Netzsch. Am Tag fanden insgesamt sechs Pumpvorgänge statt, die alle vier Stunden für zwei Minuten 4,0 L Rohschlamm in die Faulbehälter förderten. Simultan lief der überschüssige Schlamm über den Überlauf der Faulbehälter in Ablaufbehälter. Durch das Faulbehältervolumen von 510 L und einen Zufluss von  $Q=1,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  wurde eine theoretische Faulzeit von 21,5 Tage angestrebt. Die Temperatur in beiden Faulbehältern wurde auf 37 °C eingestellt. Da diese manuell eingestellt werden musste, unterlag die Temperatur in den Faulbehältern gewissen Schwankungen, die von der Außentemperatur abhängig waren.

Die Volumenströme der produzierten Gase wurden durch Gasuhren (Trommel-Gaszähler, Firma Ritter) ermittelt, die die Gasproduktion in Deziliter genau messen konnten. Die Gasuhren sind über Schläuche an den jeweiligen Gashähnen der Faulbehälter angeschlossen worden und führten die Gase nach der Messung in die Abluft außerhalb der Versuchshalle. Eine Woulff'sche Flasche wurde vor die Gasuhren geschaltet, um Kondenswasser abzufangen.

Zur Kontrolle der Faulprozesse wurden zweimal wöchentlich Stichproben aus den Zuläufen und Abläufen beider Faulbehälter entnommen, die im Labor auf der Versuchsanlage auf Trockenrückstand (TR) und organischen Trockenrückstand (oTR) untersucht wurden.

### 3.3.2 Vergleichende Untersuchungen zur Entwässerbarkeit der FaulschlÄmme

Zur Untersuchung des Einflusses der PAK auf die Entwässerungseigenschaften der ausgefaulten SchlÄmme wurden Entwässerungsversuche mit Hilfe einer halbtechnischen Kammerfilterpresse durchgeföhrt. Für die Entwässerungsversuche wurden Filtertücher der Firma Clear Edge (Modell Polynova) eingesetzt, die eine Fläche von 1.400 cm<sup>2</sup> (27 cm x 27 cm) besaßen. Das Kammervolumen belief sich auf 2.100 cm<sup>3</sup>. Der Aufbau der halbtechnischen Kammerfilterpresse ist in Abbildung 4 zu sehen.

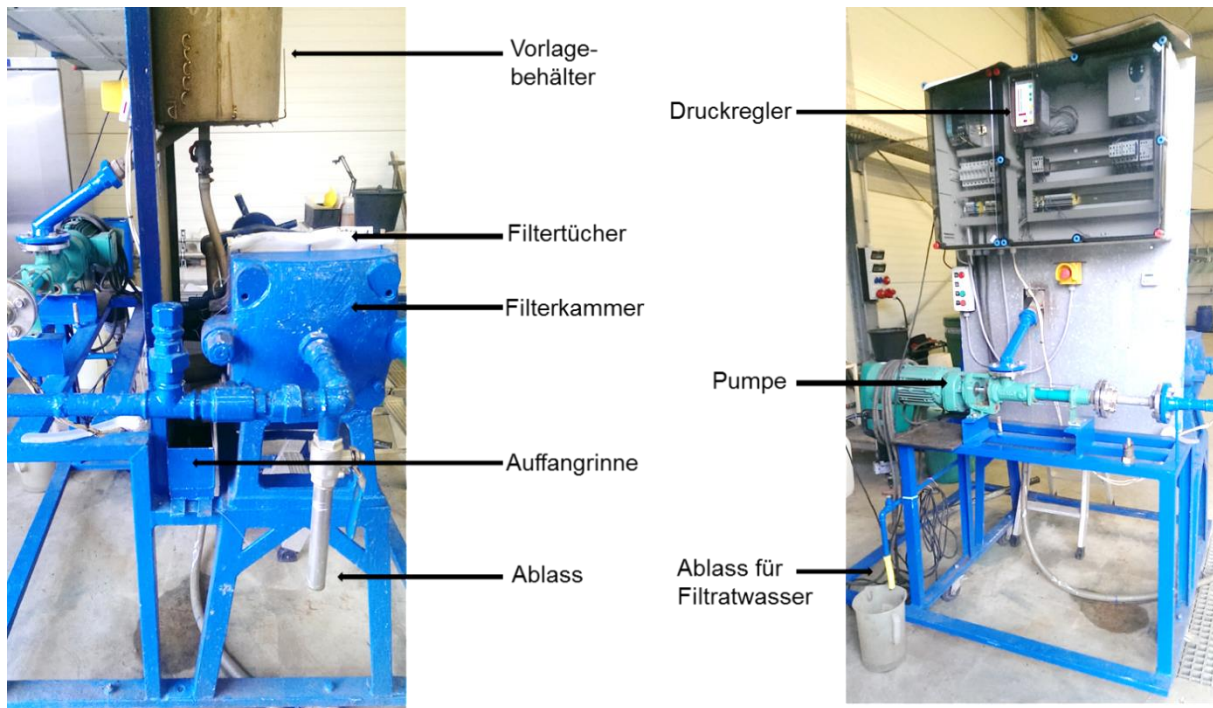


Abbildung 4 Halbtechnische Kammerfilterpresse in der Versuchshalle des Technikums

Vor der Entwässerung war es notwendig, den Faulschlamm beider Faulbehälter zu konditionieren. Als Konditionierungsmittel wurde das Polymer Reiflock C65 (Firma Reiflock) in granularer Form verwendet. Am Tag vor der Entwässerung wurde der TR in beiden ausgefaulten SchlÄmmen gemessen, um die benötigte Schlammmenge für die Pressversuche abzuleiten. Insgesamt konnte die Kammerfilterpresse pro Pressdurchlauf 800 g<sub>TR</sub> entwässern. Das angerührte Polymergemisch wurde mit dem abgemessenen Faulschlamm vermengt und in den Vorlagebehälter der Kammerfilterpresse gegeben. In diesem befand sich ein weiterer Rührer, der das Gemisch bei einer Drehzahl von 180 min<sup>-1</sup> weiter verrührte. Das Gemisch wurde durch eine Öffnung im Vorlagebehälter in die Filterkammer durch eine Exzentrerschneckenpumpe (Firma Netzsch) gepumpt. Nach einem ansteigenden Druck von 2,0 bar wurde die Pumpe neu gestartet, um für eine ausreichende Stabilität des Filterkuchens zu sorgen. Durch den Druck kam es zu einer Fest-Flüssigtrennung. Das entstandene Trübwasser wurde in einem Messzylinder aufgefangen und minütlich abgemessen. Die Zeitmessung von 75 Minuten startete, sobald Trübwasser im Messzylinder aufgefangen wurde. Der durchschnittliche Druck der Presse belief sich auf 8,0 bar. Dieser war nach ca. 15 Minuten konstant vorhanden. Nach 75 Minuten wurde die Presse ausgeschaltet und die Filterkammer geöffnet. Durch den Pressvorgang ist in der Filterkammer ein Filterkuchen entstanden, der

## Material und Methoden

aufgefangen, gewogen und im Trockenschrank bei 105 C für 48 h getrocknet wurde. Nach dem Abkühlen wurde dieser erneut gewogen. Durch die Wiegeergebnisse des Filterkuchens wurde der TR ermittelt und dadurch das Pressergebnis beurteilt. Je höher der TR des Filterkuchens, desto besser waren die Entwässerungseigenschaften der Schlammprobe.

$$TR_2 = TR_1 \cdot \gamma_s \cdot \frac{Q + V_0}{V_0 + (Q + V_0) \cdot (\gamma_s - 1)}$$
$$\gamma_s = \frac{100}{100 - TR_1 + \frac{TR_1}{\gamma}}$$

Mit:	TR <sub>2</sub>	Feststoffgehalt im Kuchen [%]
	TR <sub>1</sub>	Ausgangsfeststoffgehalt [%]
	Q	Filtratmenge [L]
	V <sub>0</sub>	Volumen der Presse (1 Kammer = 2,1 L) [L]
	γ <sub>s</sub>	Raumgewicht des Ausgangsschlammes [g/cm <sup>3</sup> ] spezifisches Gewicht (1,8 g/cm <sup>3</sup> )

Das Filtrat, das sich aus den Pressversuchen ergibt, wird als Trübwasser bezeichnet. Dieses wurde aufgefangen und auf abfiltrierbare Stoffe und CSB untersucht. Verwendet wurde hierfür eine Mischprobe des Trübwassers, die zuvor 30 Sekunden lang homogenisiert wurde. Die CSB-Bestimmung erfolgte photometrisch mit Küvettentests der Firma Hach Lange. Die CSB-Konzentration ist hinsichtlich der Einleitung des Trübwassers in den Zulauf der Kläranlage relevant. Die Bestimmung wurde nach DIN38409-H41 durchgeführt.

Die Ermittlung der abfiltrierbaren Stoffe dient zur Untersuchung der ungelösten Feststoffe in einer Probe (DIN38409-2). Der Versuch wurde mittels einer Druckfiltration durch einen Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße durchgeführt (Minisart, Firma Sartorius AG).

### 3.3.3 Batch-Versuche zur Untersuchung der Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu

#### Versuchsaufbau und Versuchsanordnung

Die Batchversuche hatten das Ziel, eine Aussage zum Spurenstoffverbleib während des anaeroben Faulungsprozesses von Klärschlamm zu ermöglichen. Dafür wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Faulungsprozesses bzw. nach unterschiedlicher Aufenthaltszeit der Spurenstoffe im Faulungsprozess Analysen durchgeführt. Hierbei wurde der Fokus besonders auf die ersten 24 Stunden des Faulprozesses gelegt, da in diesem Zeitraum eine hohe biologische Aktivität vorherrscht und es vermutlich zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Sorption und Desorption durch Änderung der Milieubedingungen kommt. Somit wurden Proben zu Beginn des Versuches, nach 8, 16 und 24 Stunden sowie 2, 4, 7, 14 und 21 Tagen Versuchsdauer genommen. Es wurde des Weiteren nach Zusammenhän-

## Material und Methoden

gen zwischen der Konzentrationsänderung der Standardparameter und der Spurenstoffkonzentration gesucht.

Die Analysen waren ausschließlich auf die Wasserphase begrenzt, welche auf Arzneimittelwirkstoffe und Röntgenkontrastmittel untersucht wurde. Für die Spurenstoffanalytik kamen die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Analyseverfahren zu Anwendung.

Der Versuchsaufbau wird auf Grundlage der DIN38 414-8 und der VDI 4630 ausgeführt. In Abbildung 5 (links) sind die drei verschiedenen Ansätze dargestellt. Der Batchansatz 1 enthält nur den Impfschlamm und wird zwei Mal angesetzt. In Batchansatz 2 wird der Impfschlamm mit dem Substrat aus Straße 1 gemischt und in 18 Batchflaschen gefüllt. Der Batchansatz 3 enthält eine Mischung aus dem Impfschlamm und dem Substrat der Straße 2 und wird ebenfalls in 18 Batchflaschen gefüllt. Für alle Batchansätze wird der Impfschlamm aus der Faulung der Straße 1 verwendet. Es ergeben sich je Reihe 18 Batchflaschen mit identischem Inhalt, die gleichzeitig in ein Wasserbad gestellt werden, um anaerob auszufaulen. Es werden immer zwei Flaschen einer Reihe zu einem Zeitpunkt der Versuchsdauer aus dem Wasserbad genommen und im Labor analysiert (Zweifachansatz).

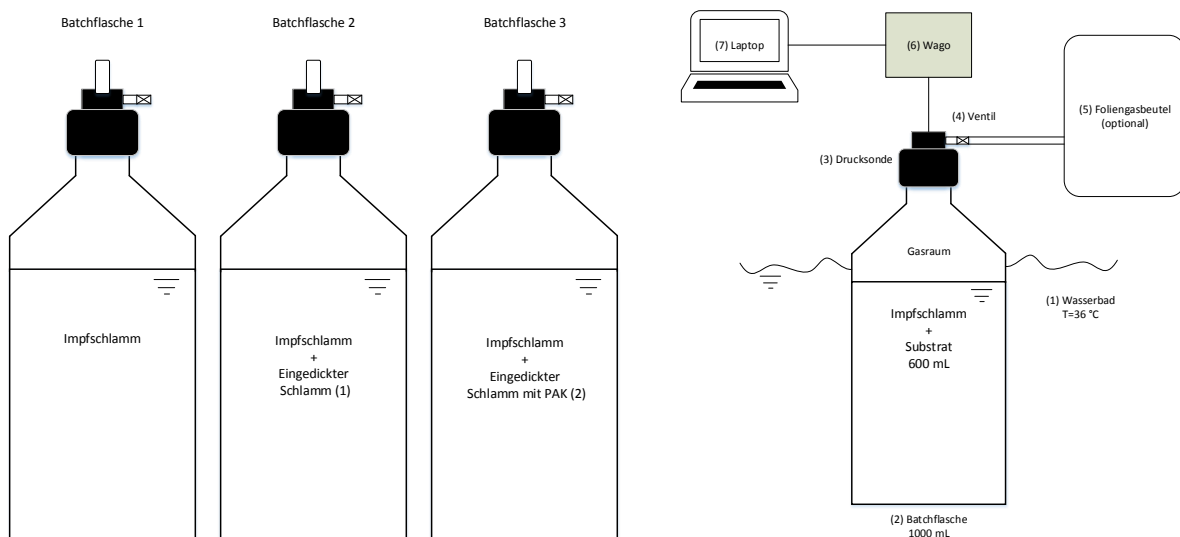


Abbildung 5 Versuchsanordnung der Batchversuche mit drei verschiedenen Impfschlamm/Substrat-Kombinationen (links) und Skizze des Versuchsaufbaus einer Batchflasche mit Messeinrichtung (rechts)

In Abbildung 5 (rechts) ist der Versuchsaufbau samt den verwendeten Materialien dargestellt:

- (1) Wasserbad bei 36 °C
- (2) Batchflaschen 1000 mL
- (3) Drucksonde (ATM.ECO, Druckbereich 0,5 bis 3,0 bar, STS Sensor Technik Sirmach AG)
- (4) Ventil (Mini-Kugelhahn)
- (5) Foliengasbeutel 15 L mit Ventil (optional)
- (6) Wago (IP20, WAGO Kontakttechnik GmbH & Co. KG)
- (7) Laptop

### Versuchsdurchführung

Zur Vorbereitung wurde der Impfschlamm sieben Tage bei 36 °C ausgefault, um die Eigen-gasproduktion möglichst gering zu halten. Außerdem wurden alle Batchflaschen samt Druck-sonde einer Dichtigkeitsprüfung unterzogen. Des Weiteren ist der oTR des Impfschlammes und der Substrate zu bestimmen, um das Mischungsverhältnis einzuhalten.

Nach VDI 4630 ist folgendes Verhältnis beim Mischen von Substrat und Impfschlamm einzuhalten, um eine Hemmung im Gäransatz zu verhindern:

$$\frac{oTS_{Substrat}}{oTS_{Impfschlamm}} \leq 0,5$$

Auf ein vorgegebenes Volumen ( $V_{Gesamt}$ ) bezogen ergibt sich somit das benötigte Substratvo-lumen ( $V_{Substrat}$ ) zu:

$$V_{Substrat} = \frac{oTS_{Impfschlamm} \cdot V_{Gesamt}}{\frac{oTS_{Substrat}}{0,5} + oTS_{Impfschlamm}} [L]$$

mit:  $oTS_{Impfschlamm}$  Organischer Anteil im Impfschlamm [g oTS/L]  
 $oTS_{Substrat}$  Organischer Anteil im Substrat [g oTS/L]  
 $V_{Gesamt}$  Gesamtes Probenvolumen in der Batchflasche [L]

Daraus resultiert:

$$V_{Impfschlamm} = V_{Gesamt} - V_{Substrat} [L]$$

Das gewählte Reaktionsvolumen beträgt 0,6 L. In Batchansatz 2 wurden 0,09 L Substrat und in Batchansatz 3 0,085 L Substrat verwendet.

Vor dem Befüllen der Batchflaschen wurden die Substrate und der Impfschlamm homogeni-siert und durchmischt, damit in jeder Batchflasche das gleiche Substrat-Impfschlamm-Verhältnis vorhanden war. Das Mischen und Abmessen des Schlammes erfolgt ausschließ-lich in Glasgefäßen, um die Proben nicht durch mögliche Rückstände in Kunststoffgefäßen (bspw. Weichmacher) zu verunreinigen. Anschließend wurden die Batchflaschen zunächst mit der benötigten Menge Impfschlamm befüllt und anschließend das Substrat hinzugege-ben. Vor dem Verschließen der Flaschen mit den Drucksonden wurde der vorhandene Sau-erstoff im Gasraum mit Stickstoff verdrängt.

Während der Versuchsdauer wurden die Batchflaschen durch leichtes Schwenken täglich durchmischt. In den ersten zwei Wochen wurde regelmäßig der Druck im Gasraum verrin-gert, um ein besseres Ausgasen aus der Probe zu ermöglichen.

## Material und Methoden

Die Entnahme der Batchflaschen erfolgte zu Beginn des Versuches, nach 8, 16 und 24 Stunden sowie 2, 4, 7, 14 und 21 Tagen Versuchsdauer. Nach der Entnahme wurden 140 mL der Faulschlammprobe abgefüllt und unverzüglich die Flüssigphase von der Feststoffphase mittels Zentrifuge bei 4 rpm über 15 min getrennt. Das Zentrifugieren der Proben sorgte zum einen für eine bessere Filtrierbarkeit und verhinderte zum anderen die Zerstörung der Schlammflockenstruktur durch den hohen Druck in der anschließenden Hochdruckfiltration, in der es sonst zu einer Freisetzung von absorbierten Spurenstoffen aus der Feststoffphase hätte kommen können.

Anschließend wurde der Überstand aus der Zentrifuge durch Hochdruckfiltration bei 8 bar mit einem 0,45 µm Filter weiter aufbereitet, deren Filtrat für die Spurenstoffanalytik in das Kooperationslabor geschickt wurde. Diese Proben wurden kühl gelagert und innerhalb von 24 Stunden zur Spurenstoffanalyse ins Labor gegeben. Der restliche Teil der Faulschlammprobe wurde ebenfalls kühlgestellt und zur Analyse der Standardparameter herangezogen.

### Berechnung der Biogasproduktion

Der Abbaugrad nach Rosenwinkel et al. (2015) liegt bei Überschussschlamm zwischen 30 und 40 %, da mit zunehmendem Schlammalter ein Großteil der organischen Stoffe bereits aerob abgebaut wird.

Der Anteil des Wasserdampfs berechnet sich nach Batstone et al. (2002) wie folgt:

$$p_{gas,H_2O} = 0,0313 \cdot e^{(5290 \cdot (\frac{1}{298} - \frac{1}{T}))}$$

Das trockene, normierte Biogasvolumen bei Normtemperatur und Normdruck berechnet sich durch das Ideale Gasgesetz:

$$V_{Gas,norm,tr} = \frac{(V_{Gas,roh} - V_{Wasserdampf}) \cdot p_{Luft} \cdot 273,15}{T_{Gas} \cdot 1,01325}$$

mit:	$V_{Wasserdampf}$	$V_{Gas,roh} \cdot p_{gas,H_2O}$
	$p_{gas,H_2O}$	Wasserdampfanteil [%]
	$V_{Gas,roh}$	Volumen des feuchten Biogases [L]
	$p_{Luft}$	Luftdruck in [bar]
	$T_{Gas}$	Temperatur des Biogases (hier Raumtemperatur) [K]

### **3.4 Mikroskopische und mikrobiologische Untersuchungen zum Einsatz von PAK**

#### **3.4.1 Mikroskopische Untersuchungen**

##### **Lichtmikroskopie**

Das mikroskopische Bild des Belebtschlammes wurde zu Beginn der Versuche in der Einfahrphase zweimal wöchentlich von Straße 1 und 2 vor Ort auf dem Technikum durchgeführt. Dazu wurde eine Probe aus dem Ablaufbereich der Nitrifikation genommen und diese anschließend im Labor des Technikums mit einem Primo Star Lichtmikroskop der Firma Carl Zeiss analysiert. Hierfür wurde nach den Vorgaben von Grossmann (1999) und Eikelboom und Buijsen (1992) vorgegangen. Die Belebtschlämme wurden unverdünnt mit 100facher, 200facher und 400facher Vergrößerung mikroskopiert. Darüber hinaus wurde der makroskopische optische Eindruck der Schlämme mit einer digitalen AxioCam ERc 5s fotodokumentiert. Die Beobachtung des mikroskopischen Bilds diente dazu, Unterschiede zwischen Straße 1 und der Straße 2 und einen damit verbundenen Einfluss der Dosierung der Pulveraktivkohle festzustellen.

##### **Rasterelektronenmikroskopie**

Die Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie erfolgte am Lehrstuhl für Evolution und Biodiversität der Pflanzen an der Ruhr-Universität Bochum mit einem Sigma VP von Carl Zeiss. Dafür wurden einmalig Belebtschlamm-Proben aus der Denitrifikations- und Nitrifikationsstufe der Straße 2 und Proben aus dem Kontaktreaktor der PAK-Anlage genommen und am gleichen Tag mikroskopiert. Die Proben wurden auf eine Agarplatte gegeben, um diese darauf zu fixieren. Anschließend sind Stücke aus der Agarplatte ausgeschnitten und auf einen Träger gegeben worden, welcher zuvor mit einem kolloidal gelösten Graphit bestrichen wurde. Der Träger mit der Probe wurde danach in flüssigem Stickstoff gefroren und in einem Vakuum ins Gerät gegeben. Dort erfolgte die Sublimation des Wassers bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in einem Zeitraum von 20 Minuten. Anschließend wurde eine Platin-Bedampfung der Probe für 90 Sekunden in einem PP30C Quorum durchgeführt, wonach die Probe dann im Rasterelektronenmikroskop mikroskopiert werden konnte.

##### **Konfokale Laser Scanning Mikroskopie**

Für die Untersuchung des Schlammes und der darin enthaltenen Pulveraktivkohle wurden mehrmals Belebtschlamm-Proben aus der Denitrifikations- und Nitrifikationsstufe der Straße 2 und Proben aus dem Kontaktreaktor der PAK-Anlage genommen und am gleichen Tag mikroskopiert. Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie (cLSM) wurde am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr-Universität Bochum mit einem TCS SP8 von Leica Microsystems durchgeführt. Dazu wurden jeweils  $10\ \mu\text{L}$  der Probe auf einen 10-Kammer Objektträger gegeben, welcher vorher mit einer Beschichtungslösung beschichtet wurde. Die Beschichtungslösung bestand aus 20 mg Gelatine, 2 mg  $\text{Crk}(\text{SO}_4)_2$  und 20 mL destilliertem Wasser. Die Lösung wurde kurz aufgeköcht und  $10\ \mu\text{L}$  davon gleichmäßig mit einer Pipettenspitze in jede Kammer verteilt und bei  $46^{\circ}\text{C}$  im Brutschrank



getrocknet. Nachfolgend ist die Belebtschlammprobe auf dem Objektträger bei 46°C in einem Brutschrank ebenfalls angetrocknet worden. Auf die angetrocknete Probe wurden 5 µL Antifading Reagenz gegeben, welches mit 0,5 µL DAPI (4,6-Diamidino-2-phenylin, 20 µg·mL<sup>-1</sup>) vermischt wurde. DAPI ist ein Fluoreszenzfarbstoff und wird zur Markierung der DNA eingesetzt. Das Absorptionsmaximum von DAPI liegt bei einer Wellenlänge von 358 nm und das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 461 nm. Auf dem präparierten Objektträger wurde ein entsprechendes Deckglas vorsichtig aufgelegt und die Probe unter dem cLSM mikroskopiert. Dafür wurde als Objektiv ein 63x/1,30 (HC PL APO) Immersionsobjektiv verwendet. Als Immersionsöl ist Glycerin zur Anwendung gekommen. Für die Fluoreszenzanregung wurde ein UV405-Laser verwendet. Die Fluoreszenzemissionen wurden im Wellenlängenbereich von 410 bis 450 nm detektiert.

### 3.4.2 qPCR Analysen der Belebtschlämme

Ziel der qPCR-Analysen war der quantitative Nachweis des Einflusses von Pulveraktivkohle auf die mikrobielle Biozönose der Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessstufen sowie der gesamten Bakterien-Lebensgemeinschaft in diesen Prozessstufen der Versuchskläranlage. Hierzu ist ein quantitativer real-time PCR Ansatz zur Analyse der Biozönosen zum Einsatz kommen.

Die real-time PCR ist eine Vervielfältigungsmethode für Nukleinsäuren, die auf dem Prinzip der herkömmlichen Polymerase-Kettenreaktion (PCR) beruht, und zusätzlich die Quantifizierung der gewonnenen DNA ermöglicht.

Die Quantifizierung wird mit Hilfe von Fluoreszenz-Messungen durchgeführt, die während eines PCR-Zyklus in Echtzeit (engl. *real time*) erfasst werden. Die Fluoreszenz nimmt proportional mit der Menge der PCR-Produkte zu. Am Ende eines Laufs (der aus mehreren Zyklen besteht) wird anhand von erhaltenen Fluoreszenzsignalen die Quantifizierung in der exponentiellen Phase der PCR vorgenommen. Nur in der exponentiellen Phase der PCR (die wenige Zyklen in einem Lauf dauert) ist die korrekte Quantifizierung möglich, da während dieser Phase die optimalen Reaktionsbedingungen herrschen. Diese Methode unterscheidet sich somit von anderen quantitativen PCR-Methoden (qPCR), die erst nach Ablauf der PCR eine quantitative Auswertung vornehmen.

Die einfachste Möglichkeit zur Quantifizierung der PCR-Produkte ist die Nutzung von DNA-Farbstoffen (u.a. SYBRGreen). Diese Fluoreszenzfarbstoffe lagern sich in die DNA ein (interkalieren) bzw. binden an die kleine Furche der doppelsträngigen DNA (englisch *minor groove binder*), wodurch die Fluoreszenz dieser Farbstoffe ansteigt. Die Zunahme der gefärbten PCR-Produkte korreliert daher mit der Zunahme der Fluoreszenz von Zyklus zu Zyklus. Die Messung findet am Ende der Elongation in jedem Zyklus statt.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Spezifität, da zwischen verschiedenen PCR-Produkten nicht unterschieden werden kann. Jedoch kann dieser Nachteil ausgeglichen werden, indem nach abgelaufener PCR eine Schmelzkurvenanalyse durchgeführt wird, anhand derer die Fragmentlänge (n) und dadurch die Spezifität bestimmt werden kann.

### Probenahme und betrachtete Betriebszustände

Die Grundlage für die vorliegende Arbeit bilden Belebtschlammproben aus den Nitrifikationsbecken 2 der Versuchskläranlage. Bei einer Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  wurde der Referenzzustand, die Einfahrphase bzw. Übergangsphase und der Endzustand untersucht, bzw. beprobt. Zusätzlich wurde der Endzustand bei einer Dosierung  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  beprobt und analysiert. Um mit einer Probe möglichst gut das gesamte Becken abbilden zu können, wurde in jedem Becken an fünf unterschiedlichen Stellen Stichproben mit einem Volumen von 1-2 L entnommen. Diese Stichproben wurden anschließend in einen Mischbehälter überführt, aus dem wiederum die qualifizierten Mischproben entnommen wurden. Das finale Probenvolumen von 50 mL wurde in sterile Falcon Tubes abgefüllt. Diese wurden bis zur Analyse bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert.

Die DNA Extraktion erfolgte in Triplikaten mit 250 mg Belebtschlamm, um die Gesamtzahl an Bakterien, Ammonium oxidierenden Bakterien (AOB) und Nitrit oxidierenden Bakterien (NOB) mittels qPCR zu bestimmen. Die qPAC-Amplifikation für AOB erfolgte mit dem funktionalen Gen der Ammonium Monooxygenase (*amoA*), welches die Oxidation von Ammonium zu Nitrit katalysiert. Zur Detektion von NOB wurde die qPCR-Amplifikation des funktionalen Gens der Nitrit Oxidoreductase (*nxrA*) verwendet. Für die Gesamtbakterienzahl wurde das 16S rRNA-Gen amplifiziert. Alle qPCR wurden mit einem C1000 Touch Thermal Cycler mit CFX96 Optical Reaction Modul (Bio-Rad) durchgeführt. Für die Detektion von AOB und NOB wurden die Primer *amoA1F/amoA2R* bzw. *nxrAF1379/nxrAR834* verwendet. Zusätzlich erfolgte die Vervielfältigung des 16S rRNA für die Gesamtbakterienzahl mit dem Primer *519F/907R*. Vor jedem qPCR-Lauf wurde ein Mastermix (SsoAdvanced Universal SYBR Green Supermix, Bio-Rad) nach Herstellerangaben vorbereitet. Dieser enthielt 8,2 mL HPLC-Wasser, 10 mL Sso SYBRGreen Supermix, 0,4 mL Vorwärts-Primer, 0,2 mL Rückwärtsprimer und 1 mL DNA-Template. Die Beurteilung der PCR Amplifikation erfolgte mit einer Schmelzpunktanalyse, für die nach der finalen Extension die Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  auf  $95^\circ\text{C}$  in Schritten von  $0,5^\circ\text{C}$  alle 5 Sekunden erhöht wurde. Bei jeder qPCR wurden die verwendeten Verdünnungen des Standards überprüft, da Ungenauigkeiten bei der Pipettierung der Verdünnungen so angezeigt werden konnten. Zum einen wurden die Verdünnungen mit Hilfe der Amplifikationskurven kontrolliert, da hier ein regelmäßiger Abstand zwischen den einzelnen Verdünnungsstufen zu erkennen sein sollte. Zum anderen gab die vom Programm ausgegebene Standard-Kurve Hinweise über die Qualität der Standards und somit auch über die Quantifizierung. Durch die Durchführung mehrerer qPCR-Tests und die anschließende Ergebnisbetrachtung wurde deutlich, dass das Herstellen von Verdünnungsreihen nur bis zu der Verdünnungsstufe  $10^1$  zu verwertbaren Ergebnissen führte. Neben dem Standard wurden Positiv- und Negativkontrollen mit Wasser sowie mit der DNA geeigneter Organismen durchgeführt. Die Auswertung der qPCR-Ergebnisse erfolgte mit der Software CFX Manager 3.1 (BioRad).

### 3.4.3 Keime und Bakteriophagen

#### Probenahme und betrachtete Betriebszustände

Die Untersuchungen zur Auswirkung der PAK auf die Reduktion von Keimen und Bakteriophagen während des Abwasserreinigungsprozesses fanden während der Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  statt. Dazu wurden Stichproben an den Abläufen der Vorklärung, der Nachklärbecken, der PAK-Stufe und des Sandfilters entnommen. Zusätzlich wurden weitere Proben aus dem Zulauf des Sandfilters und aus dem Schacht entnommen, der zwischen dem Ablauf der Nachklärung 1 und dem Zulauf der PAK-Anlage lag, da an den Stellen ein biologisches Wachstum vermutet wurde. An jedem Probenahmepunkt wurde ein Liter Probe entnommen und in einer Plastikflasche gekühlt gelagert. Die Analysen erfolgten jeweils am darauffolgenden Tag.

#### *E.coli* und Enterokokken

Für die Bestimmung der Anzahl an *Escherichia coli* und Enterokokken wurde das MUG/EC Verfahren der Firma Bio-Rad verwendet. Dafür wurden die Proben zunächst mit einer Phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) in sechs Schritten verdünnt, sodass Verdünnungen zu 1:2, 1:20, 1:200, 1:2.000, 1:20.000 und 1:200.000 für jede der zu untersuchten Proben vorlagen. Beginnend mit der kleinsten Verdünnungsstufe (1:200.000) wurden nun je zwei nebeneinanderliegende Reihen einer Mikrotiterplatte für *E. coli* und einer für Enterokokken mit einer 8er-Mehrkanal-Pipette befüllt, sodass je 16 der 96 Vertiefungen auf einer Platte mit einer Verdünnungsstufe befüllt waren. Diese Platten wurden abschließend mit einer Abdeckfolie beklebt und für mindestens 36 Stunden bei 44°C in einem Ofen bebrütet. Für die Auswertung wurden die Mikrotiterplatten unter ultraviolettem Licht betrachtet. Von der höchsten Verdünnung ausgehend wurde gezählt, wie viele der 16 Vertiefungen pro Verdünnung fluoreszierten. Dies deutete auf ein Vorhandensein von *E. coli* bzw. Enterokokken in dieser Vertiefung hin. (Abbildung 6, links). Über eine angegebene Statistiktafel konnte durch die Charakteristische Zahl (CZ) die wahrscheinlichste Anzahl an Bakterien pro 100 mL (MPN) abgelesen werden, wobei das Ergebnis einem 95 % Konfidenzintervall mit einer oberen (OG) und unteren Grenze (UG) entsprach. In dieser Arbeit wurde das Programm der Firma „AES Chemunex“ für die Auswertung verwendet, das auf der DIN EN ISO 7899-1 und DIN EN ISO 9308 basiert.

#### Bakteriophagen

Die Bestimmung der Bakteriophagen erfolgte nach DIN EN ISO 10705-1 über die Extrahierung der Phagen aus dem Abwasser und dem Animpfen der Probe mit einer sensitiven Reinkultur (u.a. *E.coli*). Die Mischung wird auf ein Nähragar aufgebracht, in dem die *E. coli* Zellen wachsen und einen Zellrasen (vollständiger Bewuchs der Agarplattenoberfläche) bilden. Im Abwasser befindliche Bakteriophagen infizieren diese Zellen, vermehren sich und infizieren weitere Nachbarzellen. Im Nähragar bilden sich klare Zonen lysierter Bakterienzellen, sog. Plaques. Die Auswertung erfolgt durch die Quantifizierung dieser Plaques (*plaque forming units* = pfu) (Abbildung 6, rechts).

## Material und Methoden

Die Elimination von Bakteriophagen über einzelne Stufen der Versuchsanlage wurden über die Verringerung von Log-Stufen bei zehn aufeinanderfolgenden Proben im Abstand von jeweils einer Woche ermittelt. Die Analyse erfolgte in Triplikaten. Dafür wurde zuerst der Mittelwert des Triplikates gebildet und im Falle der Daten der Vorklärung mit einem Faktor für die Verdünnung multipliziert. Nachdem die ersten beiden Verdünnungen der Vorklärung auf zuerst 100 % und danach auf 10 % zu keinen befriedigenden Ergebnissen führten, wurde im weiteren Verlauf vor dem sterilen Filtrieren eine Verdünnung auf 1 % durchgeführt.

Die Mittelwerte der Triplikate wurden nach der Einberechnung der Verdünnung mit dem Faktor 100 multipliziert, um die Anzahl an Phagen pro 100 mL zu erhalten. Hiervon wurden anschließend die Log-Werte errechnet.

Da sowohl der Zulauf zu der PAK-Anlage als auch der Zulauf des Sandfilters in Schächten zwischengelagert wurde, kam die Frage auf, ob biologische Prozesse in den Schächten Auswirkungen auf die Keimzahlen haben könnten. Um diese Frage zu klären, wurden im Verlauf der Arbeit zusätzliche Proben aus den Schächten genommen.

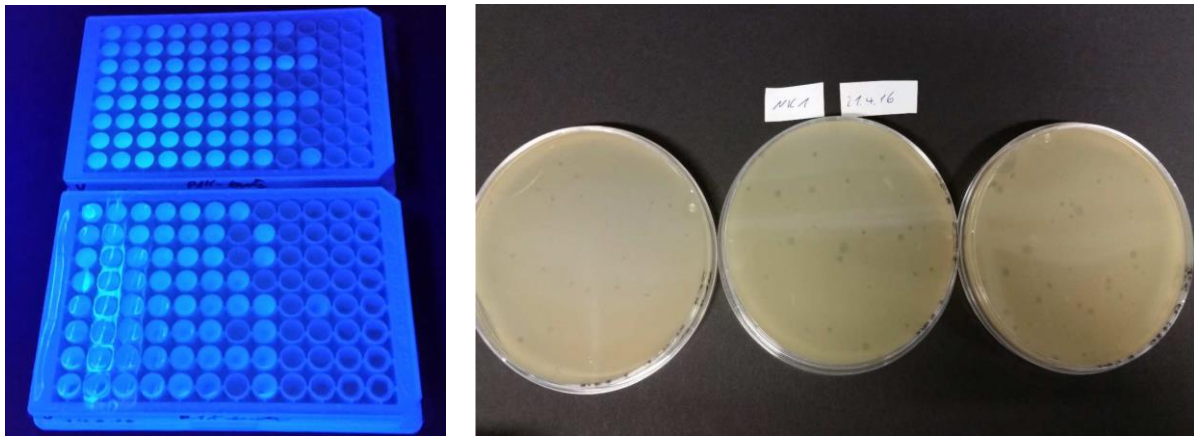


Abbildung 6 Mikrotiterplatten für Bakterientest für *E.coli* und Enterokokken (links) und Platten mit Nähragar für die Quantifizierung der Bakteriophagen (rechts)

### 3.5 Sichtfilter zur Quantifizierung der PAK im Kläranlagenablauf

Für die Ermittlung der PAK-Konzentrationen im Ablauf der auf dem Technikum betriebenen Verfahrensvarianten zur Spurenstoffelimination wurden Filter mit PAK-Konzentrationen von  $0 - 20\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  erstellt. Zuerst wurden Stichproben an unterschiedlichen Stellen im Ablauf des Nachklärbeckens der Straße 1 entnommen, um eine Abwasserprobe zu erhalten, die zuvor nicht in Kontakt mit PAK gekommen war. Für die Erstellung der Sichtfilter wurde die gleiche PAK verwendet, die in die Versuchsanlage dosiert wurde. Da die PAK angefeuchtet angeliefert wurde, wurde die PAK vor dem Erstellen der Filter bei  $105^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Dadurch konnte das Trockengewicht der PAK ermittelt werden. Die gewünschten PAK-Konzentrationen wurden in einem Glasbehälter mit einer Abwassermenge von 10 Liter angerührt. Anschließend wurde die Probe homogenisiert, sodass die vorgesehenen Konzentrationen der PAK im gesamten Glasbehälter erreicht werden konnten. Daraus wurden jeweils 150 mL mittels einer Pipette entnommen. Die Filtration der Proben erfolgte mit Hilfe einer elektrischen Vakuumpumpe durch Membranfilter mit einem Poren-

## Material und Methoden

durchmesser von 0,45 mm. Mit diesem Vorgehen wurden Filter erstellt, die PAK-Konzentrationen zwischen 0-30  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  repräsentierten. Beispielhaft sind in Abbildung 7 die Sichtfilter mit PAK-Einwaagen für Konzentrationen zwischen 0 und 1,5  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  abgebildet.

Der mit dem menschlichen Auge erkennbare Farbunterschied konnte bei einer Konzentration von 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  ermittelt werden. Bei einem filtrierten Volumen von 150 ml entspricht das einer PAK Menge von 3  $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{Filter}$ . Durch die Variation der Volumina können weitere PAK-Konzentrationen außerhalb des erstellten Rahmens zusammengestellt werden. Dafür wurden die angegebenen Konzentrationen, in dem sie mit dem Volumen multipliziert wurden, auf dem Sichtfilterkatalog zusätzlich in  $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{Filter}$  angegeben.

Für die Ermittlung der PAK-Konzentration im Ablauf der simultanen Dosierungsvariante wurden während der Dosierstufen von 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  Stichproben aus verschiedenen Stellen des Ablaufs des Nachklärbeckens entnommen. Diese wurden homogenisiert und anschließend in Form eines Sichtfilters, durch das Filtrieren von 150 ml Probe, dokumentiert. Durch den Vergleich der realen Sichtfilter und der mit definierten PAK-Mengen versetzten präparierten Sichtfilter, kann eine Einschätzung der PAK-Konzentration im Ablauf der simultanen Verfahrensvariante gemacht werden. Die realen Sichtfilter wurden mit Angabe der Ergebnisse der jeweiligen AFS-Messungen in Form eines handlichen Katalogs dargestellt. Abgesehen von der Beladung der Filter durch die PAK ist die Beladung und Färbung durch die Restorganik stark schwankend. Das heißt, dass nur durch den Vergleich der Färbung keine qualitative Aussage über die PAK-Konzentration getroffen werden kann. Damit muss der Vergleich der Sichtfilter grundsätzlich auf der Schwarzfärbung durch die PAK basieren.

## Material und Methoden

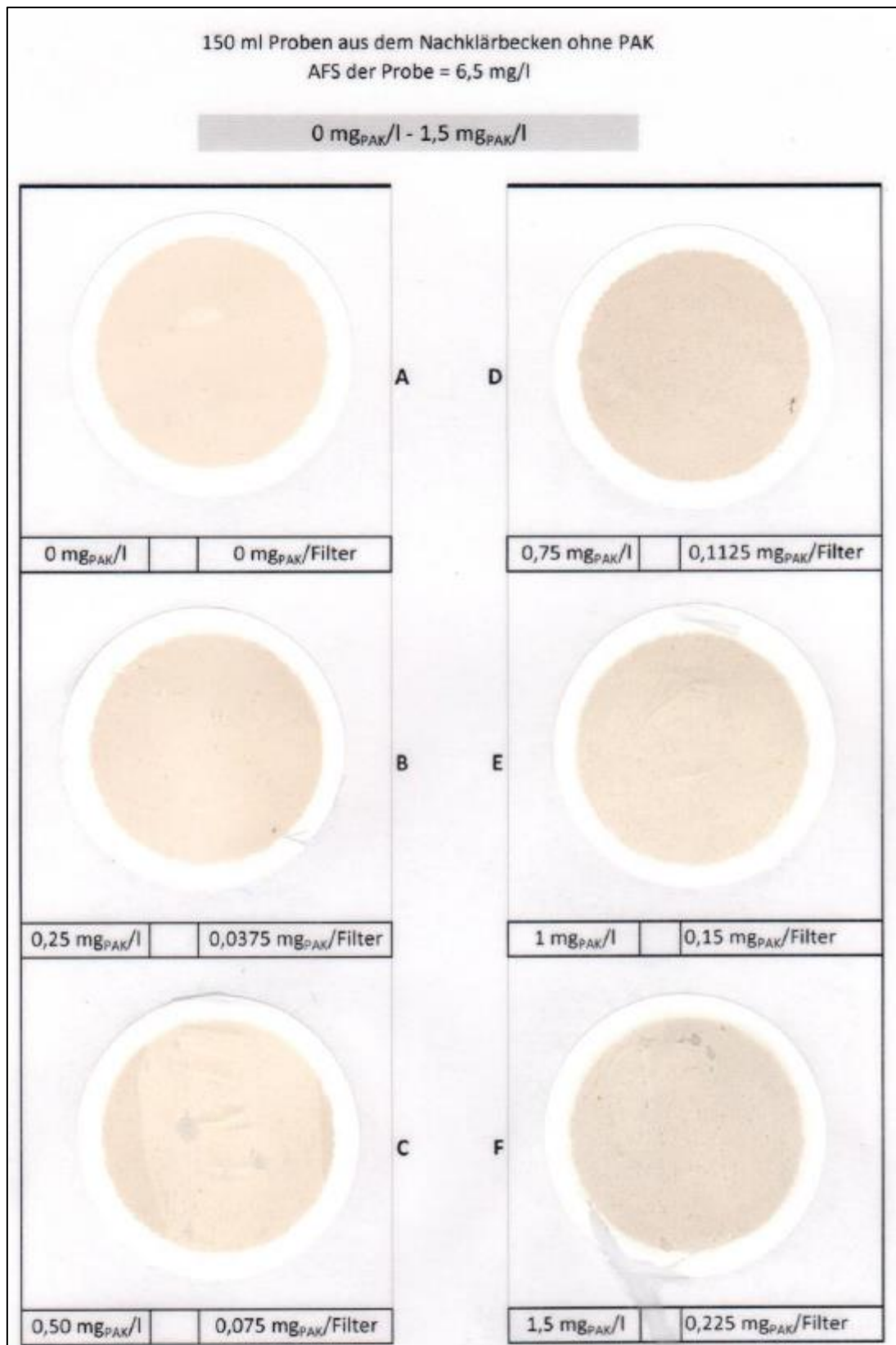


Abbildung 7 Sichtfilter mit verschiedenen Schwarzgraden für PAK-Konzentrationen zwischen 0 und 1,5 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>

### 3.6 Referenzuntersuchungen zum Einsatz der Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter

Die Versuchskläranlage wurde für die Referenzuntersuchungen mit zwei unterschiedlichen Kombinationen erweitert. Zum einen wurde der Belebtschlammstraße mit der Direktdosierung von PAK eine Ozonung nachgeschaltet. Diese Kombination wurde mit zwei unterschiedlichen PAK-Dosierungen getestet. In Tabelle 9 sind die Betriebsparameter für die Kombination aus Direktdosierung und Ozonung zusammengefasst.

Tabelle 9 Betriebsparameter für die Kombination aus Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken mit einer Ozonung

	Phase 1	Phase 2
Zulaufvolumen Belebung [ $L \cdot s^{-1}$ ]		2,3
PAK-Dosis [ $mg_{PAK} \cdot L^{-1}$ ]	5	20
Zulaufvolumen Ozonung [ $L \cdot s^{-1}$ ]		2,0
Ozondosis [ $mg_{O_3} \cdot L^{-1}$ ]	3,0	3,0
Mittlere spez. Ozon-Dosis [ $mg_{O_3} \cdot mgDOC^{-1}$ ]		0,29

Anschließend wurde die Belebtschlammstraße ohne Direktdosierung mit einer Kombination bestehend aus einer Ozonung und einem nachgeschalteten Filter mit granulierter Aktivkohle (GAK-Filter) erweitert. In Abbildung 8 ist ein Fließschema der Kombination aus Ozonung und GAK-Filter dargestellt.

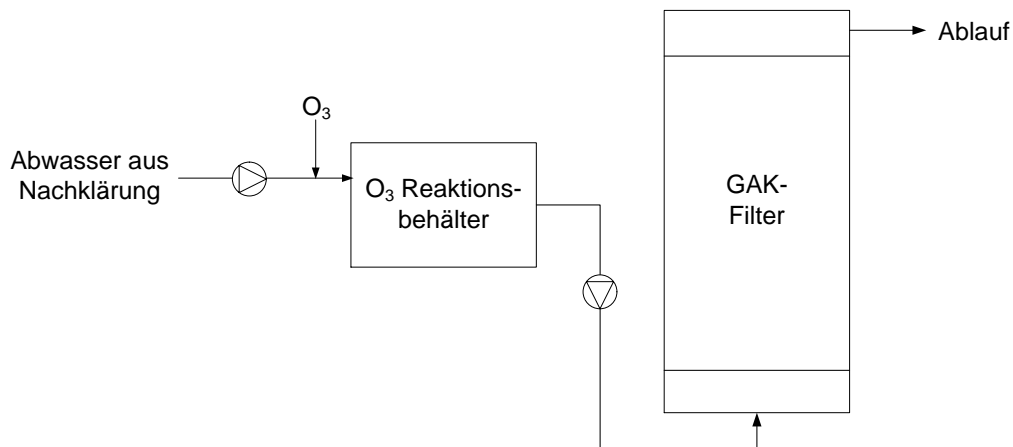


Abbildung 8 Fließschema der Kombination aus Ozonung und GAK-Filter

Das Abwasser durchläuft zuvor die standardmäßigen Reinigungsstufen der Belebtschlammstraße. An die Nachklärung angeschlossen wird das Abwasser mittels einer Zulaufpumpe zur Ozonung gefördert. Das benötigte Ozon wird vor Ort erzeugt. Hierzu wird über einen Sauerstofferzeuger der Sauerstoffgehalt erhöht und in einem Ozonerzeuger das Ozon gebildet. Als dritte Komponente ist ein Kühlaggregat an den Ozonerzeuger angeschlossen. Das produzierte Ozon wird anschließend über einen Injektor in die Zulaufleitung gegeben und mit dem Abwasser aus der Nachklärung in einem statischen Mischer in Kontakt gebracht. Das mit Ozon angereicherte Abwasser gelangt über eine Leitung in einen Kontaktbehälter, welcher neben einem Grundablass und einem Ablass in Schacht 6 (Ablauf) noch über Messinstru-

## Material und Methoden

mente wie ein Manometer und eine Apparatur zur Messung der Restozonkonzentration verfügt. In Tabelle 10 sind die Betriebsparameter der Ozonung zusammengefasst.

Tabelle 10 Betriebsparameter der Ozonung

Parameter	Einheit	Wert
Ozondosis	mg·L <sup>-1</sup>	3,0
Zulaufvolumen (Q <sub>zu</sub> )	L·s <sup>-1</sup>	2,0
Volumen Reaktionsbehälter (V)	m <sup>3</sup>	1,5
Mittlere spez. Ozon-Dosis	mg <sub>O<sub>3</sub></sub> ·mg <sub>DOC</sub> <sup>-1</sup>	0,29

Der Ozonung ist ein GAK-Filter nachgeschaltet. Der eingesetzte GAK-Filter basiert auf einer modifizierten Form des DynaSand Filters der Firma Nordic Water, welcher statt mit Sand mit granulierter Aktivkohle befüllt wurde. Es handelt sich um einen von unten durchströmten Filter. Die Betriebsparameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11 Betriebsparameter des GAK-Filters

Parameter	Einheit	Wert
Filterbetthöhe	m	1,5
Filterfläche	m <sup>2</sup>	1,5
durchströmtes Volumen	m <sup>3</sup>	2,25
Zulaufmenge Q <sub>zu</sub>	L·s <sup>-1</sup>	1,9
Filtergeschwindigkeit	m·h <sup>-1</sup>	4,6
Kontaktzeit	Min.	20
Volumen gesamt	m <sup>3</sup>	4

Bei der eingesetzten Modifikation des DynaSand Filters wurde als Filtermaterial die granulierte Aktivkohle Cyclecarb® der Firma Chemviron Carbon eingesetzt. Bei der eingesetzten Aktivkohle handelt es sich um ein Reaktivat. Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 Charakteristische Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohle Cyclecarb® der Firma Chemviron Carbon

Parameter	Einheit	Wert
Jodzahl	mg·g <sup>-1</sup>	>900
Bettdichte	Kg·m <sup>-3</sup>	450
Korndurchmesser	mm	10 Gew.% > 2,36
	mm	5 Gew.% < 0,425

Für die Beprobung der Kombination aus Ozonung und GAK-Filter wurden zeitgleiche volumenproportionale 24-Stunden-Mischproben genommen. Es wurden jeweils Proben im Ablauf der Nachklärung, im Ablauf der Ozonung sowie im Ablauf des GAK-Filters genommen. Das Intervall der Probenahme lag bisher bei etwa 1000 Bettvolumen (BV), was in diesem Fall 24,4 d entspricht.



### 3.7 Analytik der Abwasserparameter und der Spurenstoffe

Die Analytik der Abwasserparameter sowie der Spurenstoffe in den Mischproben erfolgte im Kooperationslabor von Ruhrverband, Emschergenossenschaft und Lippeverband in Essen.

#### 3.7.1 Abwasserparameter

Die Routineparameter (pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, AFS, CSB<sub>ges</sub>, DOC, TOC NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, TN<sub>b</sub>, P<sub>ges</sub>) wurden nach den gängigen DIN-Normen bestimmt (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13 Analysemethoden der physikalischen und chemischen Abwasserparameter

Parameter	Norm
pH-Wert	DIN 38404-C 5
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888-C 8
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	DIN 38409-H 2-2
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38409-H
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	DIN EN 1484-H 3.3.4
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 1484-H 3.3.3
Ammonium-N (NH <sub>4</sub> -N)	DIN 38406-E
Nitrat-N (NO <sub>3</sub> -N)	Küvettestest Hach (DIN 38405-9)
Gesamter Stickstoff (TN <sub>b</sub> )	DIN EN 12260
Phosphor (P <sub>ges</sub> )	DIN EN ISO 6878

#### 3.7.2 Spurenstoffanalytik

Die Spurenstoffanalytik bezieht sich ausschließlich auf die Wasserphase der Proben. Eine detaillierte Beschreibung der Analysemethoden befindet sich im Anhang A.

Endokrine Stoffe: Endokrine Stoffe wurden mit Hilfe eines Autotracesystem von Thermo Fischer Scientific und einem GCMSQP2010 der Firma Shimadzu analysiert. Es erfolgte eine Vorfiltration der Probe über Faltenfilter zur Entfernung von Schwebstoffen. Davon wurden 2000 mL Probe abgemessen und ein interner Standard (Bisphenol A D16, 17β-Estradiolacetat) der Probe hinzugegeben. Anschließend erfolgte eine Anreicherung im Autotracesystem. Die Festphasenextraktion wurde mittels 100 mg Lichrolut EN (40-120 μm) von Merck durchgeführt. Das Extrakt ist bei 40 °C im Stickstoffstrom eingengt worden. Die Aufnahme des Rückstandes erfolgte mit 350 μL n-Hexan. Zur Derivatisierung wurden 200 μL einer 20 %igen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 25 μL HFBA-Lösung hinzugegeben und 1 h auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend erfolgte eine Überführung in GC-Vials. Mit Hilfe einer Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) wurden die Proben analysiert und ausgewertet.

Arzneimittel und Nichtionische Röntgenkontrastmittel: Für die Analyse der Arzneimittel und der nichtionischen Röntgenkontrastmittel wurde ein IClass Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) Xevo TQ-S der Firma Waters, ein Qtrap 5500 von ABSciex sowie ein 1200 HPLC-System von Agilent Technologies verwendet. Die Probe wurde zentrifugiert und

## Material und Methoden

je nach zu erwartender Konzentration verdünnt. Davon wurde ein Volumen von 1000  $\mu\text{L}$  in Messvials gefüllt und 50  $\mu\text{L}$  IS Lösung entsprechend dem zu untersuchenden Stoff zugegeben. Die Analyse erfolgte mit einer High Performance Liquid Chromatographie, verbunden mit einem Massenspektrometer (HPLC-MS) bei einer Säulentemperatur von  $40^\circ\text{C}$  und einer Flussrate von  $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das Injektionsvolumen betrug 50  $\mu\text{L}$ .

**Süßstoffe:** Die Süßstoffe wurden mit Hilfe eines QTrap 5500 von ABSciex und einem 1200 HPLC-System der Firma Agilent analysiert. Die Proben wurden dazu zuvor zentrifugiert und 1000  $\mu\text{L}$  in Messvials gefüllt. Danach erfolgte eine Zugabe von 50  $\mu\text{L}$  IS-Lösung (Acesulfamid4, Saccharin-13C6, Cyclamat-d11, Sucralose-d6). Das HPLC-MS für die Analyse hatte eine Säulentemperatur von  $40^\circ\text{C}$  und eine Flussrate von  $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Injiziert wurde ein Volumen von 50  $\mu\text{L}$ .

**Benzotriazole:** Für die Analyse der Benzotriazole wurden ein Xevo TQ-S, I-Class UPLC von Waters, ein Qtrap 5500 der Firma ABSciex und ein 1200 HPLC System von Agilent Technologies verwendet. Für die Probenvorbereitung erfolgte zuvor eine Zentrifugation der Probe. Nachfolgend wurden 1000  $\mu\text{L}$  in Messvials gefüllt. Dazu sind 50  $\mu\text{L}$  einer IS-Lösung für das jeweilige Benzotriazol hinzugegeben worden. Die Analyse erfolgte mit einer HPLC-MS bei einer Säulentemperatur von  $20^\circ\text{C}$  und einer Flussrate von  $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das Injektionsvolumen betrug 50  $\mu\text{L}$ .

**Pestizide:** Pestizide wurden mit Hilfe eines Xevo TQ-S, I-Class UPLC der Firma Waters, eines Qtrap 5500 von ABSciex sowie eines 1200 HPLC-System von Agilent analysiert. Zuerst wurde die Probe zentrifugiert. 1000  $\mu\text{L}$  wurden nachfolgend in ein Messvial gefüllt und 50  $\mu\text{L}$  IS-Lösung entsprechend für den analysierenden Stoff zugegeben. Das HPLC-MS für die Analyse hatte eine Säulentemperatur von  $40^\circ\text{C}$  und eine Flussrate von  $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Injiziert wurde ein Volumen von 50  $\mu\text{L}$ .

### 3.8 Simulation der Ergebnisse

Für die Simulation der Spurenstoffe wurde zunächst die Versuchsanlage inklusive der PAK-Stufe im Simulationsprogramm SIMBA# water (Version 2.1, 2017) nachgebildet. Das gesamte Simulationsmodell besteht somit aus einer biologischen Stufe mit vorgeschalteter Denitrifikation und Nitrifikationsbecken, Nachklärbecken und der Pulveraktivkohlen-Stufe (Abbildung 9).

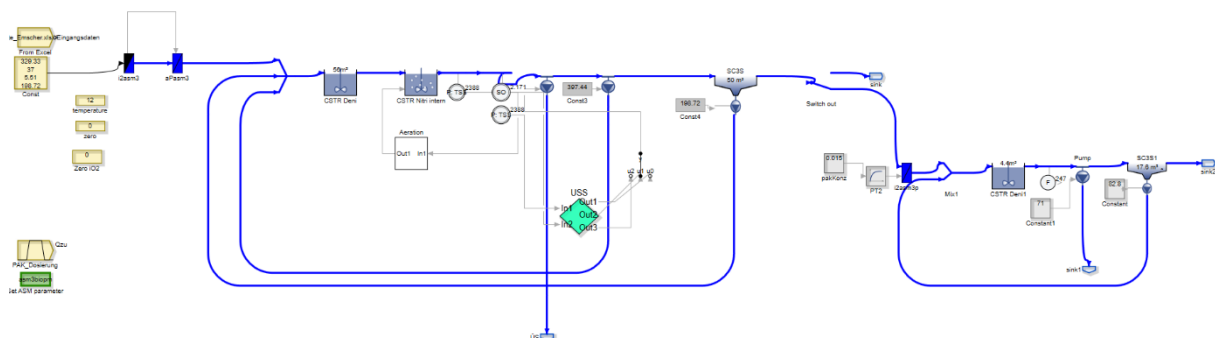


Abbildung 9 Modell der Versuchsanlage mit biologischer Stufe und nachgeschalteter PAK-Stufe in SIMBA 2.1

## Material und Methoden

Aufgrund der konstanten Beschickung der Versuchsanlage wurde auch im Simulationsmodell ein konstanter Zufluss von 198,72 m<sup>3</sup>/d, sowie eine konstante Sauerstoffkonzentration von 2 mg/L und konstante PAK-Dosierungen (5, 10 und 15 mg/L) gewählt. Die Eingangsparmeter der Abwasserparameter entsprechen den über zehn Monaten gemittelten Betriebsdaten und liegen für CSB bei 329 mg/L, für TKN bei 37 mg/L und für P bei 5,5 mg/L. Die meisten Messdaten wurden einmal wöchentlich gemessen, so dass ein detaillierter dynamischer Wochengang nicht abgebildet werden konnte. Für die mathematische Simulation der biologischen Stufe der Versuchsanlage wurde ein ASM3-Modell verwendet. Die beobachteten Abflusswerte der Abwasserparameter konnten gut im simulierten Modell abgebildet werden.

Als Grundlage für die Abbildung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse in der PAK-Stufe diente der Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen. Reinigungsverfahren“ (Gehring et al. 2011). Das neue mathematische Simulationsmodell ASM3Pak wurde auf Basis des Activated Sludge Model Nr.3 (ASM3) entwickelt.

In diesem Vorhaben wurden die kinetischen und stöchiometrischen ASM3-Parameter entsprechend des Adsorptionsmodells von Gehring et al. (2011) angepasst. Die Adsorption und Desorption von zwei Referenzspurenstoffen, Diclofenac (Dic) und Sulfamethoxazol (Smx), sowie DOC wurden exemplarisch in das Modell implementiert. Die kinetischen und stöchiometrischen Parameter für die Desorption und Adsorptionsprozesse in ASM3Pak wurden ebenfalls gemäß Gehring et al. (2011) gewählt und können Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14 Erweiterung des mathematischen Modells in Simba 2.1 durch drei neue Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse von Referenzspurenstoffen durch Zugabe von PAK

Stöchiometrische Prozesse				
Prozessbezeichnung	$S_i$	$X_{pak}$	$X_{pgk,i}$	Prozessrate p
Adsorption für den Stoff i	$-q_{max}$	-1	1	$S_i \cdot X_{pak} \cdot k_{ads,i}$
Desorption für den Stoff i	$+q_{max}$	+1	-1	$X_{pgk,i} \cdot k_{des,i}$

Mit  $S_i$ : gelöste Konzentration des Stoffes i;  $X_{pak}$ : dosierte PAK-Konzentration;  $X_{pgk,i}$ : gesättigte PAK-Konzentration mit dem Stoff i (entspricht den Langmuir-Isothermen)

In Tabelle 15 sind die angewendeten Modellparameter für Diclofenac, Sulfamethoxazol und DOC zusammengefasst.

## Material und Methoden

Tabelle 15 Modellparameter für die Adsorptions- und Desorptionsprozesse für die Stoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und DOC

<b>Modellparameter</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Wert [-]</b>	<b>Einheit</b>
$k_{ads,dic}$	Adsorptionskonstante für Diclofenac	25,8	$m^3/(g \cdot d)$
$k_{des,dic}$	Desorptionskonstante für Diclofenac	5	1/d
$q_{max,dic}$	Maximale PAK-Beladung für Diclofenac	0,25	$g_{dic}/g_{pak}$
$k_{ads,doc}$	Adsorptionskonstante für gelösten DOC	1,28	$m^3/(g \cdot d)$
$k_{des,doc}$	Desorptionskonstante für gelösten DOC	5	1/d
$q_{max,doc}$	Maximale PAK-Beladung für DOC	0,3	$g_{doc}/g_{pak}$
$k_{ads,smx}$	Adsorptionskonstante für Sulfamethoxazol	16	$m^3/(g \cdot d)$
$k_{des,smx}$	Desorptionskonstante für Sulfamethoxazol	5	1/d
$q_{max,smx}$	Maximale PAK-Beladung für Sulfamethoxazol	0,185	$g_{smx}/g_{pak}$

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung

#### 4.1.1 Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Vorklärung

Die gemessenen Konzentrationen im Ablauf der Vorklärung werden im Folgenden kurz vorgestellt, um einen Überblick über die Größenordnungen der einzelnen Spurenstoffe auf der Versuchskläranlage zu bekommen. Die Skalen sind logarithmisch gewählt, da sich die Konzentrationen der einzelnen Spurenstoffe in den Stoffgruppen stark unterscheiden können.

#### Arzneimittelwirkstoffe

Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt zwölf Arzneimittelwirkstoffe und zwei Transformationsprodukte analysiert. Die Transformationsprodukte waren Guanylharnstoff und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol. Im Ablauf der Vorklärung lagen fast alle Arzneimittelwirkstoffe in Konzentrationsbereichen oberhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor (Abbildung 10). Ausnahmen bilden Bezafibrat, Propranolol, Paracetamol und Ritalinsäure, die in einigen wenigen Proben in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vorlagen. In den höchsten Konzentrationen lagen Metformin ( $109,58 \pm 45,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Paracetamol ( $18,95 \pm 8,09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) vor. Diclofenac lag im Mittel bei  $3,09 \pm 1,06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und Metoprolol bei  $2,97 \pm 1,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Konzentrationen aller anderen Arzneimittelwirkstoffe befanden sich im Mittel unterhalb von  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ . Geringe Konzentrationen konnten für Propranolol festgestellt werden, die im Mittel bei  $0,03 \pm 0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  lagen.

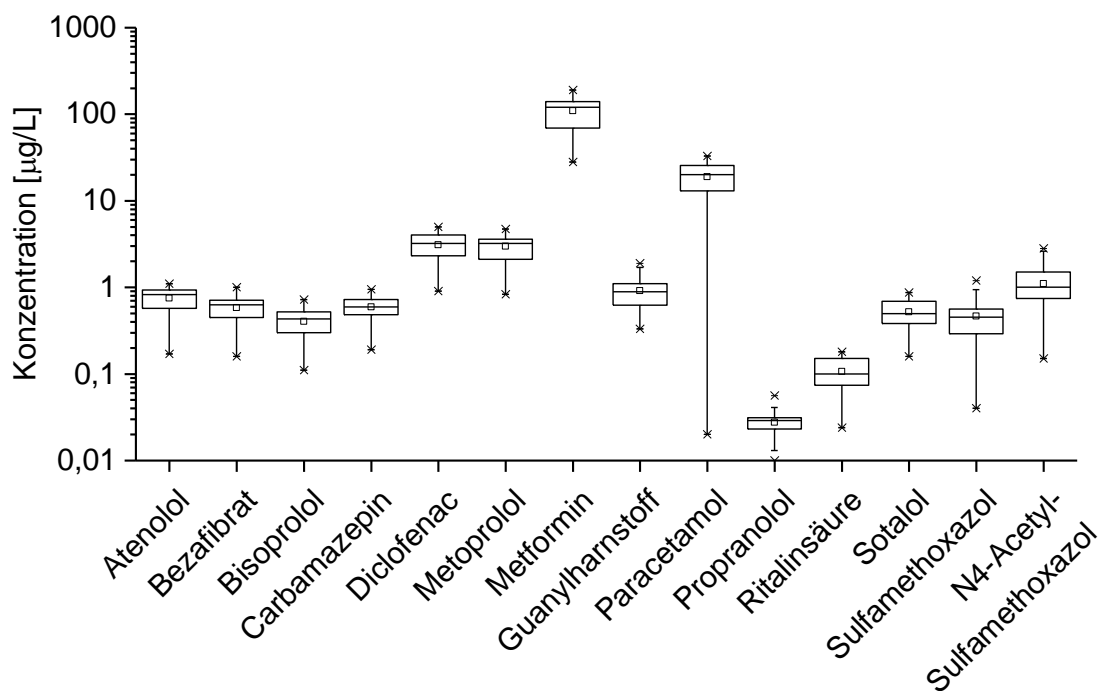


Abbildung 10 Zulaufkonzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe über den gesamten Beprobungszeitraum

## Ergebnisse

### Endokrine Stoffe

Von den vier im Messprogramm enthaltenen endokrinen Substanzen konnten nur Bisphenol A und Estron im Ablauf der Vorklärung nachgewiesen werden (Abbildung 11, links). Die Konzentrationen von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und  $17\beta$ -Estradiol lagen in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Bisphenol A-Konzentration im Ablauf der Vorklärung lag im Mittel bei  $0,54\pm 0,19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und die Estron-Konzentration bei  $0,09\pm 0,09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Röntgenkontrastmittel

Die vier Röntgenkontrastmittel konnten in der Mehrheit der Proben quantifiziert werden. Auffällig sind die hohen Standardabweichungen bei allen vier Röntgenkontrastmitteln (Abbildung 11, rechts). Die mittleren Konzentrationen lagen für Amidotrizoesäure bei  $1,47\pm 1,26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , für Iomeprol bei  $2,03\pm 2,33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , für Iopamidol bei  $5,56\pm 5,28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und für Iopromid bei  $11,44\pm 8,13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

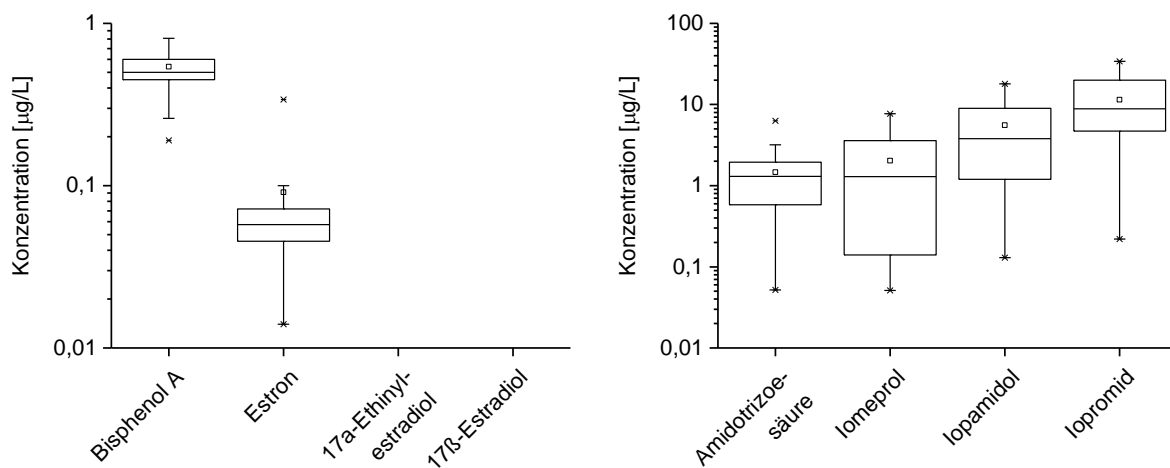


Abbildung 11 Zulaufkonzentrationen der endokrinen Stoffe (links) und der Röntgenkontrastmittel über den gesamten Beprobungszeitraum

### Süßstoffe

Die Stoffgruppe der Süßstoffe zeigte die höchsten gemessenen Konzentrationen aller Spurenstoffgruppen. Die Konzentrationen von Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose lagen in allen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze. Auch hier wurden hohe Standardabweichungen festgestellt (Abbildung 12, links). Die Konzentrationen lagen für Acesulfam bei  $37,62\pm 13,40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , für Cyclamat bei  $121,85\pm 52,70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , für Saccharin bei  $174,58\pm 137,11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und für Sucralose bei  $5,39\pm 1,80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Korrosionsschutzmittel

Die Korrosionsschutzmittel konnten in allen Proben quantifiziert werden. Die Konzentrationen wiesen keine auffällig hohen Standardabweichungen auf und lagen in konstanten Bereichen (Abbildung 12, rechts). Die Konzentration von 1H-Benzotriazol lag im Mittel bei

## Ergebnisse

10,60±3,80 µg·L<sup>-1</sup>, von 4-Methyl-1H-Benzotriazol bei 0,79±0,28 µg·L<sup>-1</sup> und von 5-Methyl-1H-Benzotriazol bei 0,92±0,35 µg·L<sup>-1</sup>.

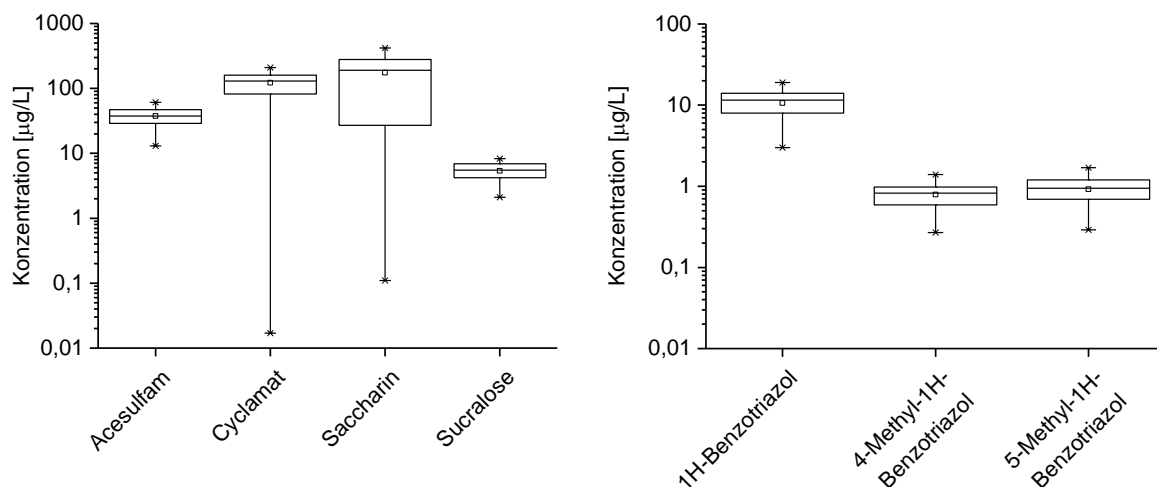


Abbildung 12 Zulaufkonzentrationen der Süßstoffe (links) und der Korrosionsschutzmittel (rechts) über den gesamten Beprobungszeitraum

## Komplexbildner

DTPA konnte nur in einer der Proben in einer Konzentration von 9,7 µg·L<sup>-1</sup> gemessen werden. EDTA und NTA lagen in allen Proben in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze vor. Im Mittel lagen die Konzentrationen für EDTA bei 20,82±9,66 µg·L<sup>-1</sup> und für NTA bei 16,05±12,66 µg·L<sup>-1</sup>.

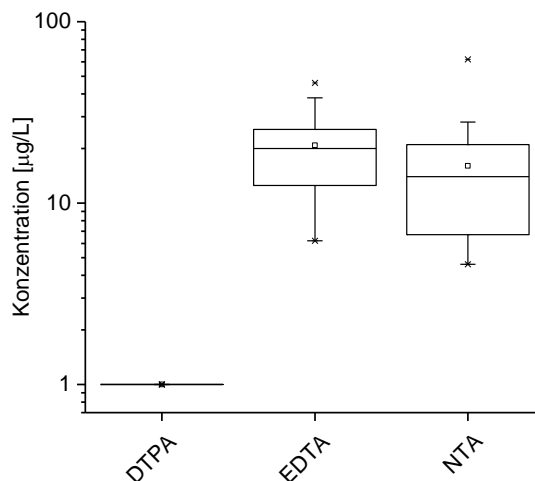


Abbildung 13 Zulaufkonzentrationen der Komplexbildner über den gesamten Beprobungszeitraum

## Pestizide

Die Spurenstoffe in der Stoffgruppe der Pestizide lagen insgesamt in sehr niedrigen Konzentrationen vor (Abbildung 14). Die Konzentrationen von Boscalid, Dimethylsulfamid und 2,6-Dichlorbenzamid lagen in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze. Oftmals konnten auch die anderen Pestizide nicht quantifiziert werden, sodass die Anzahl der Messergebnisse (n) für die Pestizide zwischen 6 und 25 lag. Nachweisbar waren Boscalid (0,08±0,10 µg·L<sup>-1</sup>), Diuron (0,03±0,02 µg·L<sup>-1</sup>), Isoproturon (0,11±0,12 µg·L<sup>-1</sup>), MCPA

## Ergebnisse

( $0,07 \pm 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Mecoprop ( $0,04 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Terbutryn ( $0,07 \pm 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Terbutylazin ( $0,09 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

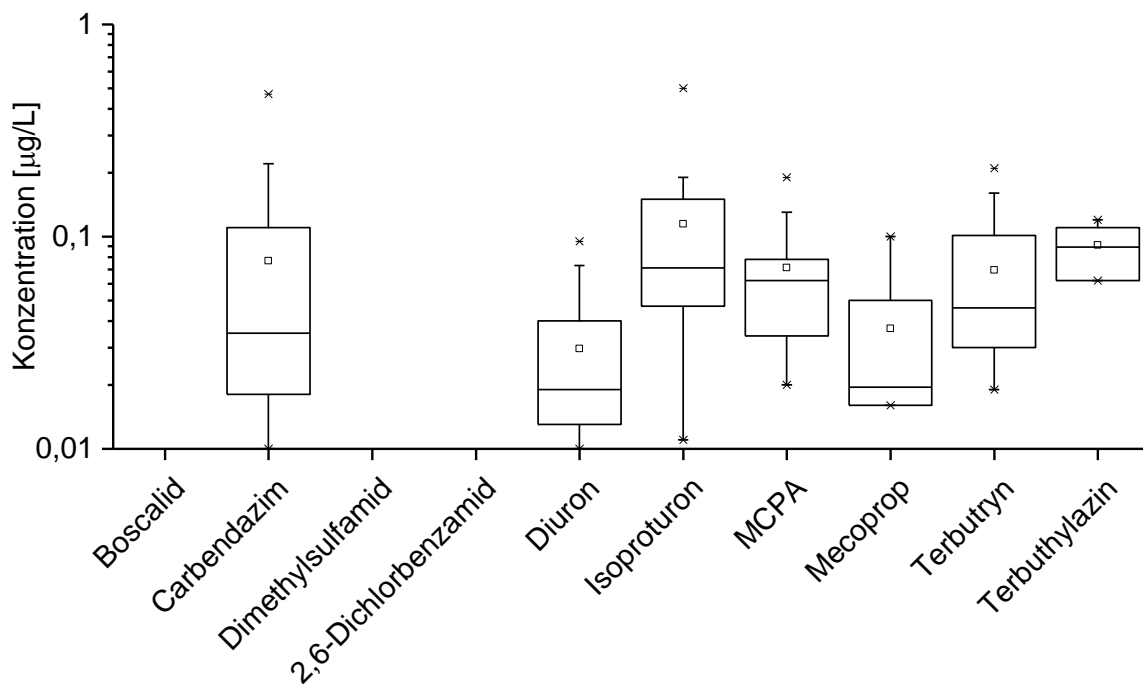


Abbildung 14 Zulaufkonzentrationen der Pestizide über den gesamten Beprobungszeitraum

### 4.1.2 Spurenstoffeliminationsraten

Nachfolgend werden die Eliminationsraten der einzelnen betrachteten Spurenstoffe dargestellt. Innerhalb der Stoffgruppen erfolgt ein Vergleich zwischen den vier PAK-Dosierstufen von 5, 10, 15 und  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  sowie zwischen den unterschiedlichen Verfahren. Bei der Darstellung der Eliminationsraten in der nachgeschalteten PAK-Stufe sind die Konzentrationsänderungen aus Belebtschlammstraße 1 immer mitberücksichtigt. Zusätzlich werden die Eliminationsraten aus Belebtschlammstraße 1, d.h. ohne den Einfluss von PAK dargestellt. Es wird eine Unterteilung in schlechte (<40%), mittlere (40-80%) und gute (>80%) Eliminationsraten unternommen.

#### Arzneimittelwirkstoffe

Die Arzneimittelwirkstoffe lassen sich teilweise gar nicht bis teilweise fast vollständig im konventionellen Belebtschlammverfahren reduzieren. In Abbildung 15 sind die Eliminationsraten in die vier Dosierphasen unterteilt, wobei die Belebtschlammstraße 1 als Referenz dient, d.h. ohne jegliche PAK Dosierung. In die Belebtschlammstraße 2 erfolgte die PAK-Dosierung entsprechend der vier Dosierphasen. Carbamazepin wies größtenteils negative Eliminationsraten auf. Schlecht reduzieren ließen sich auch Metoprolol, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ritalinsäure, Sotalol, Bezafibrat, Bisoprolol und Propanolol. Mittlere Eliminationsraten konnten nur für Atenolol erkannt werden. Gute Eliminationsraten waren bei Paracetamol und Metformin sowie beim Transformationsprodukt N4-Acetyl-Sulfamethoxazol nachweisbar. Guanlylharnstoff wurde im Belebtschlammbecken gebildet.



## Ergebnisse

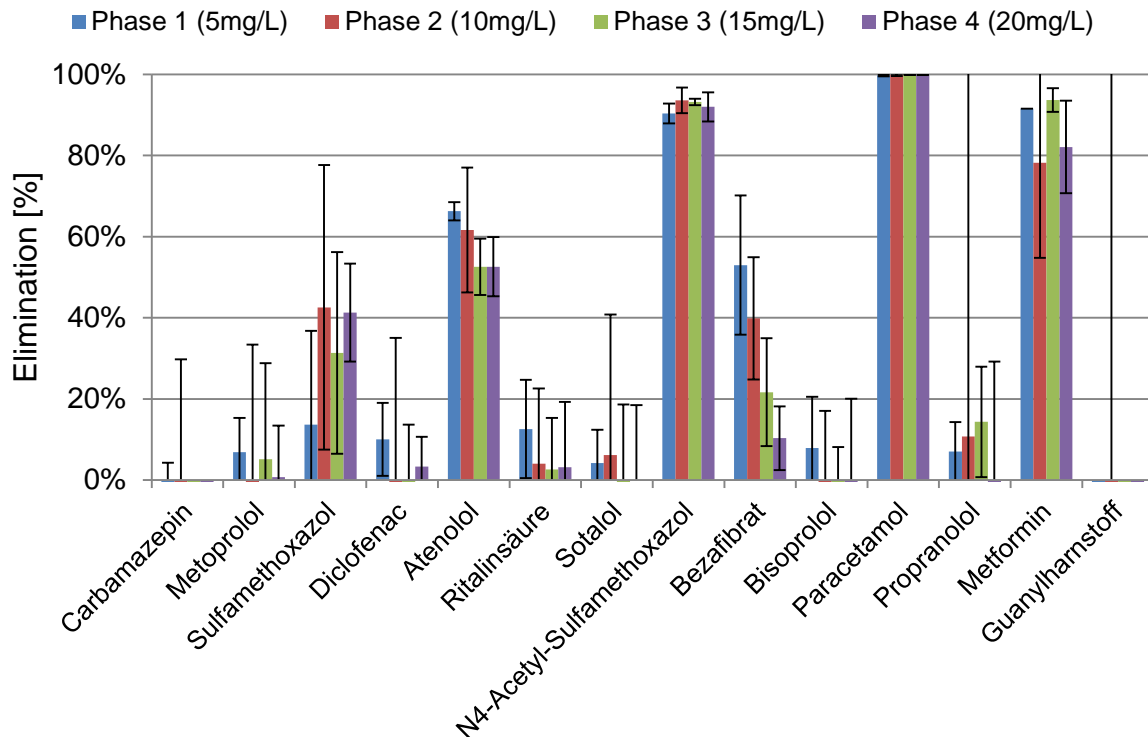


Abbildung 15 Eliminationsraten der Arzneimittelwirkstoffe in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung, Referenz). Die Farbgebung verweist auf die parallel gemessenen Eliminationsraten während der einzelnen PAK-Dosierstufen in der Belebtschlammstraße 2

In Abbildung 16 sind die Eliminationsraten bei der Direktdosierung von PAK in die Nitrifikationsstufe dargestellt. Bereits die niedrigste Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  hatte einen Effekt auf die Eliminationsraten der Arzneimittelwirkstoffe. Schlechte Eliminationsraten wurden noch für Sulfamethoxazol, Diclofenac und Ritalinsäure festgestellt. Carbamazepin, Metoprolol, Atenolol, Sotalol, Bezafibrat und Bisoprolol wiesen mittlere Eliminationsraten auf und für Propranolol konnten gute Eliminationsraten erzielt werden. Durch die Erhöhung der PAK-Dosis auf  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  wurden für alle Arzneimittelwirkstoffe, mit Ausnahme des Metformins, auch die Eliminationsraten erhöht. Die Eliminationsraten für Sulfamethoxazol und Diclofenac konnten auf ein mittleres Niveau angehoben werden. Gute Eliminationsraten konnten mit einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  für die Stoffe Metoprolol, Atenolol und Bisoprolol erzielt werden. Die Erhöhung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  auf  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  zeigte größtenteils keine Verbesserung in den Eliminationsraten. Bei einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  stiegen die Eliminationsraten zwar an, aber eine Verschiebung in den guten Eliminationsbereich konnte nur für Atenolol und Sotalol festgestellt werden (vgl. Abbildung 16).

Insgesamt zeigte sich, dass auch bei der höchsten PAK-Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  nicht alle der betrachteten Arzneimittelwirkstoffe mit Hinblick auf ein Eliminationsziel von 80 % ausreichend gut eliminiert werden konnten.

## Ergebnisse

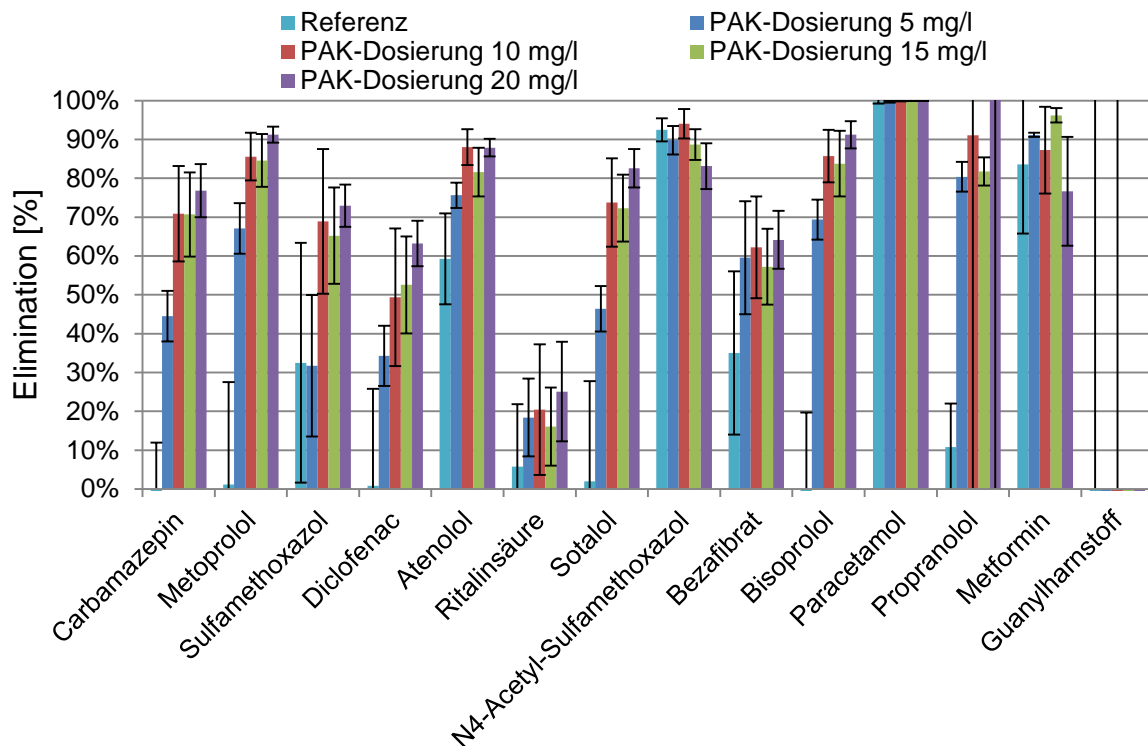


Abbildung 16 Eliminationsraten der Arzneimittel bei der Direkt dosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$

Die Eliminationsraten für die nachgeschaltete PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 sind in Abbildung 17 abgebildet. Für die geringste Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  konnten für Metoprolol, Atenolol, Bezafibrat, Bisoprolol, Propranolol und Metformin bereits gute Eliminationsraten nachgewiesen werden. Schlechte Eliminationsraten zeigten sich für Sulfamethoxazol und Ritalinsäure. Für Ritalinsäure zeigen sich auch bei den höheren PAK-Dosen keine besseren Eliminationsraten. Sulfamethoxazol konnte mit der höchsten Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  zu über 80% reduziert werden. Diclofenac hingegen konnte mit einer PAK-Dosierung von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  gut eliminiert werden. Für die anderen Arzneimittelwirkstoffe zeigten sich bereits ab einer Dosierung von größer  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  keine wesentlichen Verbesserungen in den Eliminationsraten. Guanylarnstoff konnte auch bei der nachgeschalteten Dosierung von PAK nicht eliminiert werden.

## Ergebnisse

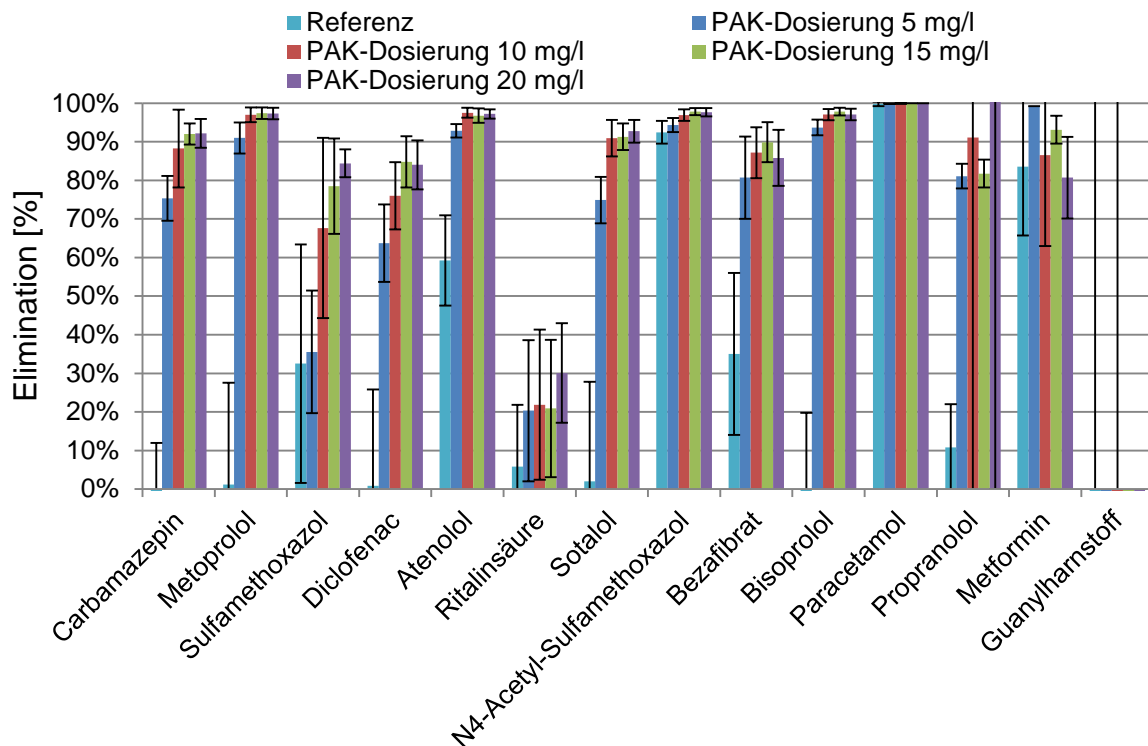


Abbildung 17 Eliminationsraten der Arzneimittel in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$

### Endokrine Stoffe

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Eliminationsraten der endokrinen Stoffe, Röntgenkontrastmittel und Süßstoffe für die Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung, Abbildung 18), die Direkt dosierung von PAK in das Belebtschlammbecken (Abbildung 19) und die nachgeschaltete PAK-Stufe (Abbildung 20) zusammengefasst.

Estron zeigte bereits während des konventionellen Belebtschlammprozesses gute Eliminationsraten, die durch den Einsatz der Direkt dosierung der nachgeschalteten PAK-Dosierung noch etwas verbessert wurden. Mittlere Eliminationsraten im Belebtschlammbecken zeigte Bisphenol A. Der Einsatz der Direkt dosierung von PAK zeigte erst bei einer Dosierung von 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  gute Eliminationsraten auf. Anders als bei der nachgeschalteten PAK-Dosierung, bei der bereits ab der geringsten PAK-Dosierung von 5  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  Eliminationsraten von >80% erzielt wurden.

### Röntgenkontrastmittel

Bei den Röntgenkontrastmitteln konnte keine Verbesserung der Eliminationsraten durch den Einsatz von PAK festgestellt werden. Zwar wurden etwas bessere Eliminationsraten für Iomeprol und Iopromid in der nachgeschalteten PAK-Stufe erzielt, jedoch zeigten die Erhöhungen der PAK-Dosen keine positive Wirkung.

### Süßstoffe

Die Süßstoffe Saccharin und Cyclamat wurden bereits im konventionellen Belebtschlammverfahren gut eliminiert. Der Einsatz von PAK zeigte bei beiden Süßstoffen keinen weiteren

## Ergebnisse

positiven Effekt auf die Eliminationsraten. Auch bei Acesulfam, das in der Belebtschlammstraße schlecht reduziert wurde, konnte durch die Dosierung von PAK keine Verbesserung in den Eliminationsraten erzielt werden. Einzig bei Sucralose, welches im konventionellen Belebtschlammprozess auch nicht eliminiert wurde, zeigte sich der Einfluss der PAK. In der Direkt dosierung wurden bei der höchsten Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  nur Eliminationsraten  $<40\%$  erzielt. Bei der nachgeschalteten PAK-Dosierung wurde Sucralose ab einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  mittelmäßig eliminiert.

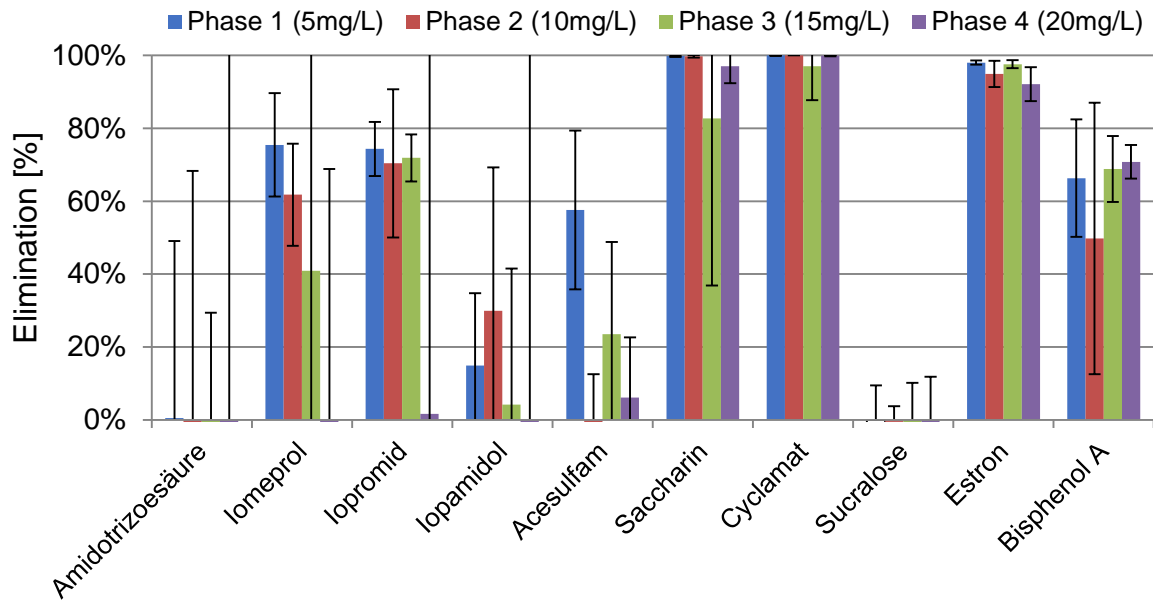


Abbildung 18 Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung)

## Ergebnisse

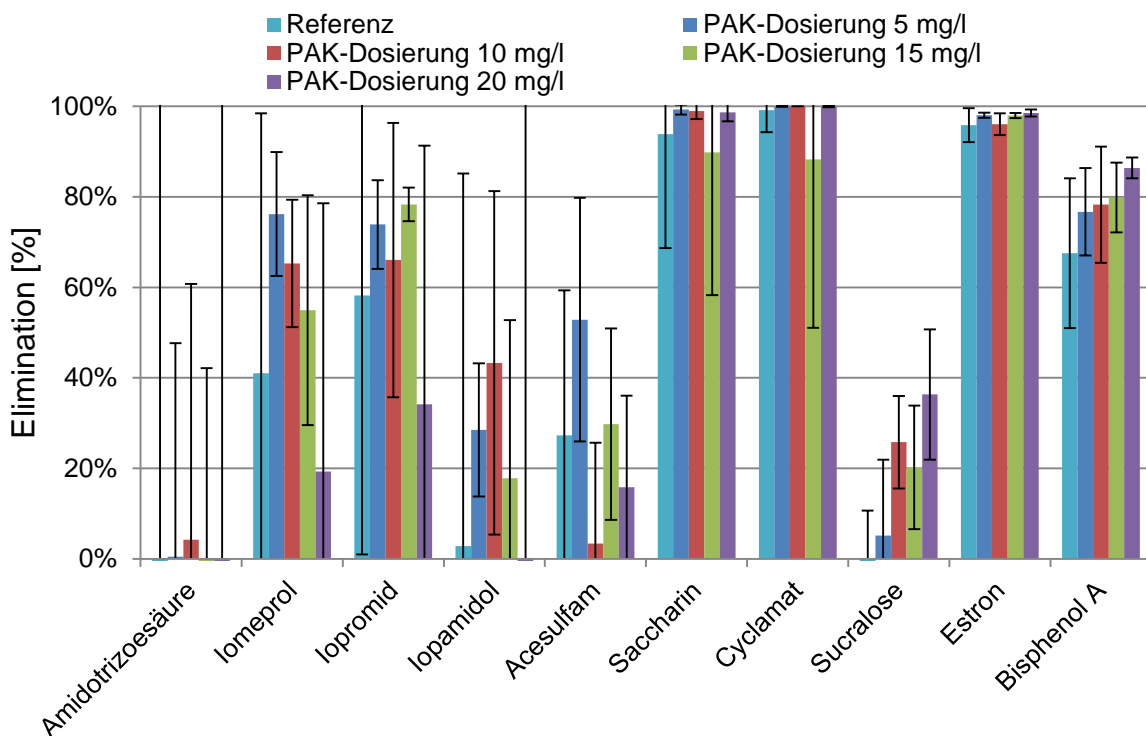


Abbildung 19 Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe bei der Direktdosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$

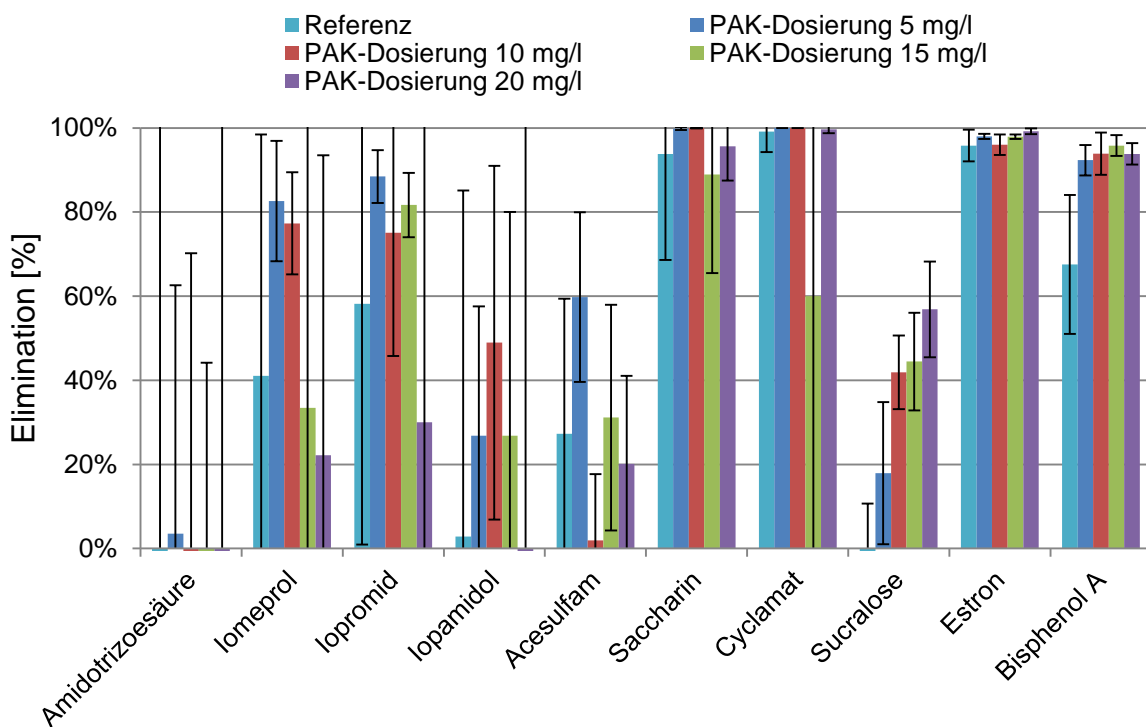


Abbildung 20 Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und endokrinen Stoffe in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$

## Ergebnisse

### **Korrosionsschutzmittel**

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide für die Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung, Abbildung 21), die Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken (Abbildung 22) und die nachgeschaltete PAK-Stufe (Abbildung 23) dargestellt.

Die drei untersuchten Korrosionsschutzmittel wurden in dem konventionellen Belebtschlammprozess nur schlecht eliminiert. Der Einsatz von PAK zeigte deutliche Einflüsse auf die Eliminationsraten. Mit der Direktdosierung von PAK konnte 1H-Benzotriazol mit einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  gut eliminiert werden. 4-Methyl-1H-Benzotriazol und 5-Methyl-1H-Benzotriazol wiesen bereits ab einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  gute Eliminationsraten auf. In der nachgeschalteten PAK-Stufe wurden alle drei Korrosionsschutzmittel bereits ab der geringsten Dosiermenge gut eliminiert.

### **Komplexbildner**

Die Komplexbildner wurden in der konventionellen Belebtschlammstraße nicht nachweislich eliminiert. Auch der Einsatz von PAK, weder bei der Direktdosierung noch bei der nachgeschalteten Dosierung, zeigte keine Wirkung auf die Eliminationsraten.

### **Pestizide**

Eine Auswertung der Eliminationsraten der Pestizide ist nur teilweise möglich, da Messergebnisse aufgrund der geringen Konzentrationen im Zulauf zur Belebtschlammstraße nur begrenzt zur Verfügung standen. Fehlende Balken in den Diagrammen weisen darauf hin, dass die Konzentrationen in der Messphase unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Terbutryn wurde im konventionellen Belebtschlammverfahren nur mittelmäßig eliminiert. Die Wirksamkeit von PAK wurde sowohl bei der Direktdosierung als auch bei der nachgeschalteten Dosierung deutlich. Bei beiden Verfahrensvarianten konnte Terbutryn ab einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  gut eliminiert werden. Auch bei Carbendazim, Isoproturon und Diuron, die in der Belebung nur schlecht eliminiert werden, wurde ein positiver Effekt von PAK deutlich. Mit dem nachgeschalteten Verfahren konnten dabei höhere Eliminationsraten erzielt werden als mit der Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken.

## Ergebnisse

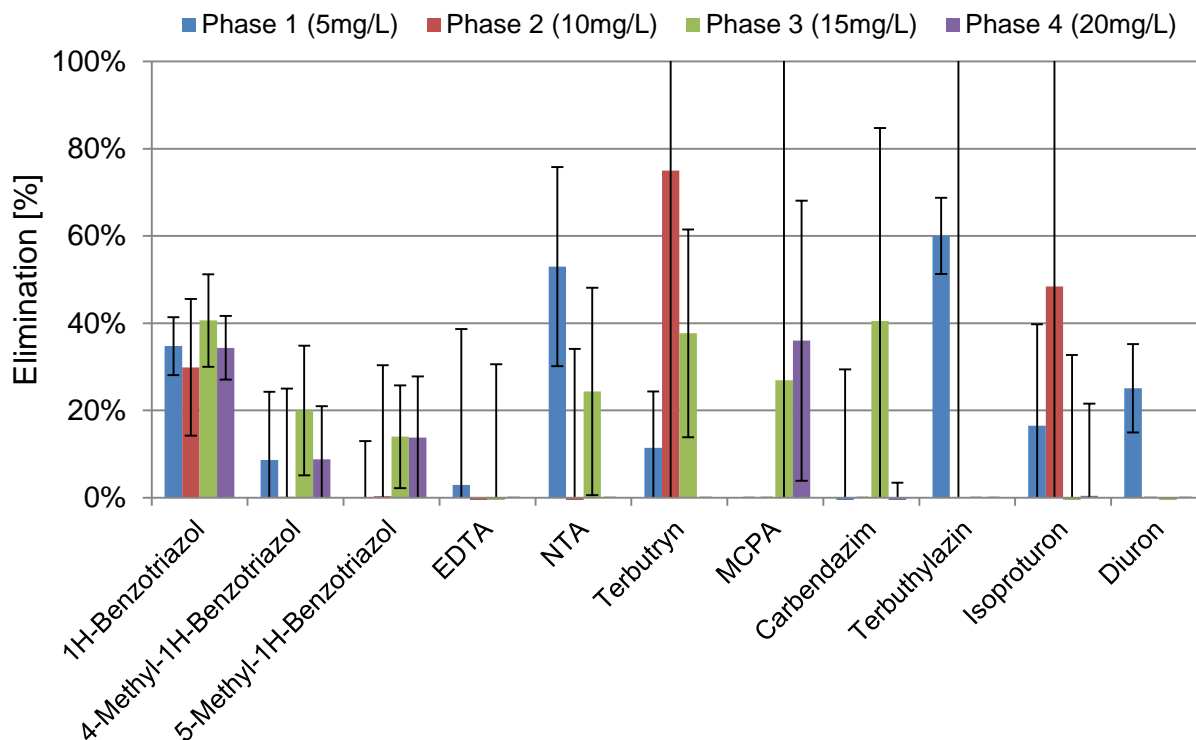


Abbildung 21 Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide in Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK-Dosierung)

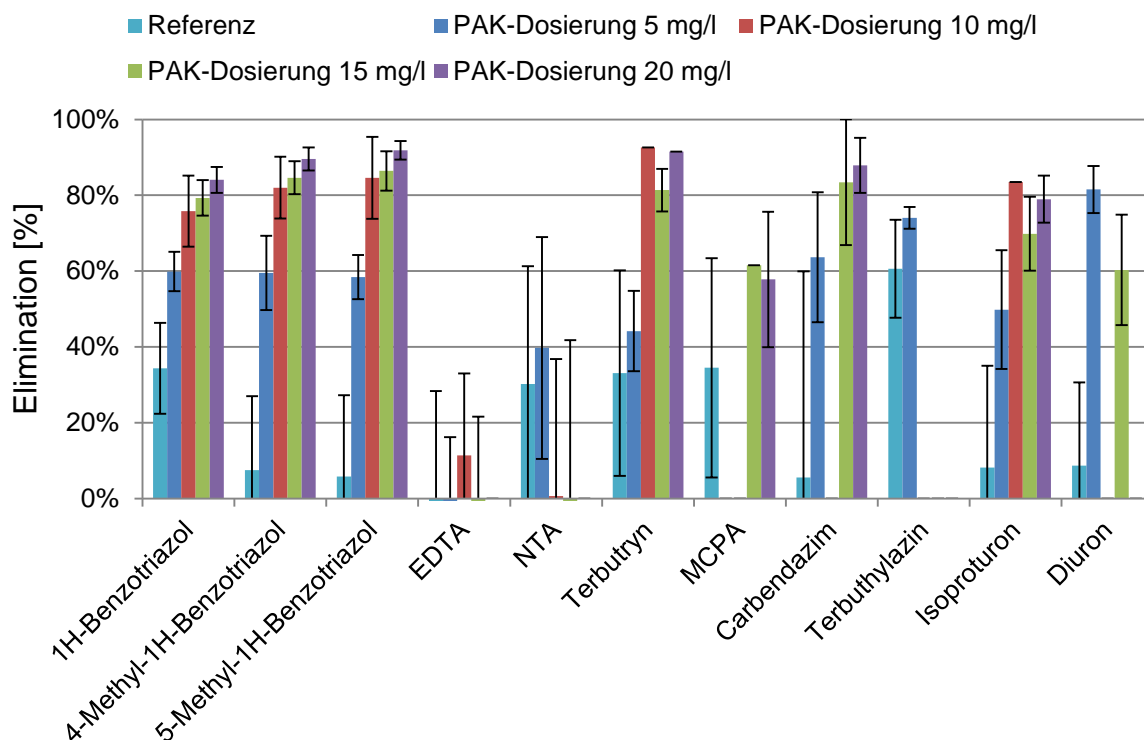


Abbildung 22 Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide bei der Direktdosierung von PAK in Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$

## Ergebnisse

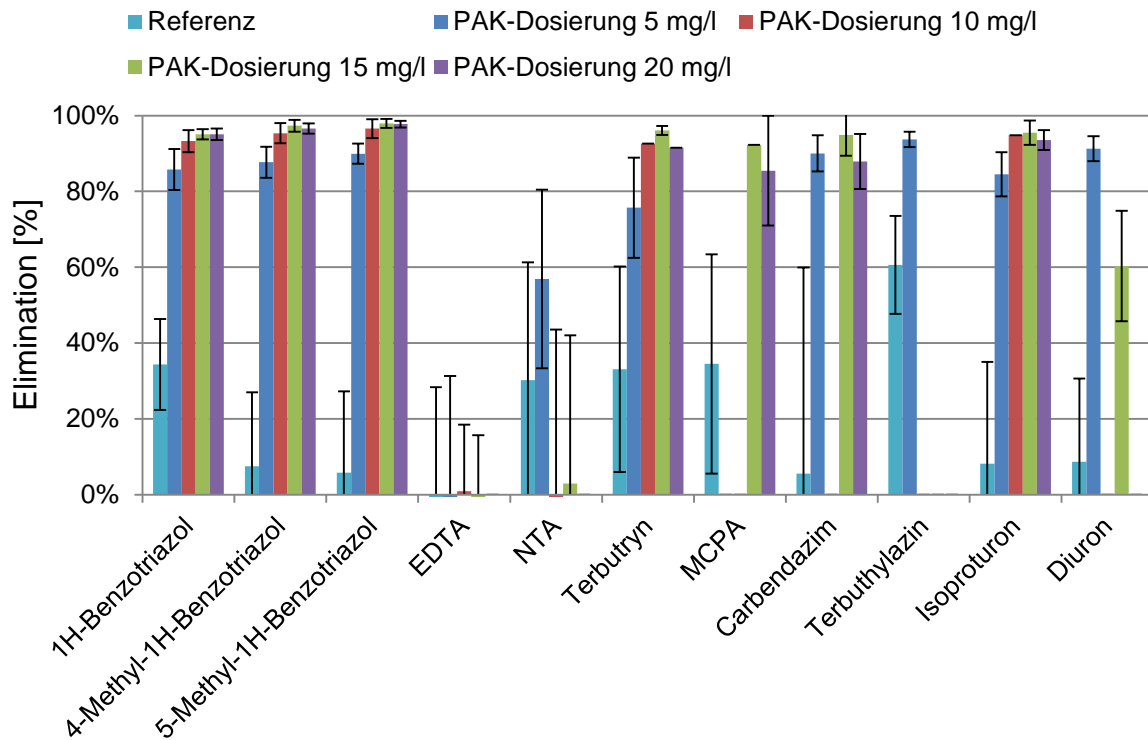


Abbildung 23 Eliminationsraten der Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner und Pestizide in der nachgeschalteten PAK-Stufe inklusive der Belebtschlammstraße 1 für die Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$

### 4.1.3 Einfluss der PAK auf chemische und physikalische Abwasserparameter

Die 72-Stunden-Mischproben wurden neben Spurenstoffen auch auf die allgemeinen chemischen Parameter untersucht, um mögliche Auswirkungen der PAK auf den Belebtschlammprozess erkennen zu können. In den folgenden Tabellen sind die mittleren Analyseergebnisse für die Abwasserparameter AFS, DOC, CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , TNb und  $\text{P}_{\text{ges}}$  in die vier PAK-Dosierphasen getrennt aufgezeigt. Für die PAK-Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  sind insgesamt gute Ablaufkonzentrationen gemessen worden. Zwischen der Referenzstraße und der Belebtschlammstraße mit PAK-Dosierung sind keine relevanten Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen erkennbar. Die Konzentrationen liegen für AFS bei 7,9 bzw. 8,3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für CSB bei 31,4 bzw. 31,3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für  $\text{NH}_4\text{-N}$  bei 0,4 bzw. 0,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und für  $\text{P}_{\text{ges}}$  bei 1,2 bzw. 0,9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Erhöhung des AFS in der PAK-Stufe ist ein Indiz für einen nicht optimal funktionierenden Absetzprozess und einen Austrag von PAK aus der PAK-Stufe. Es ist eine leichte Verbesserung der DOC-Konzentration durch die PAK-Stufe erkennbar, die auf eine Anlagerung von Organik an die Pulveraktivkohle hindeutet. Durch den Einsatz des Fällmittels in der PAK-Stufe kommt es zu einer weiteren Reduktion von  $\text{P}_{\text{ges}}$ .



## Ergebnisse

Tabelle 16 Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe

Probenahme- punkt	AFS mg/L	DOC mg/L	CSB mg/L	NH <sub>4</sub> -N mg/L	NO <sub>2</sub> -N mg/L	NO <sub>3</sub> -N mg/L	TNb mg/L	P <sub>ges</sub> mg/L
Ablauf Vorklämung	185	34,1	355,6	28,6	0,8	0,8	46,5	6,8
Ablauf Straße 1 (Referenz)	7,9	8,2	31,4	0,4	0,2	8,5	10,6	1,2
Ablauf Straße 2 ( $5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	8,3	7,9	31,3	0,5	0,4	8,7	10,4	0,9
PAK-Stufe ( $5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	16,7	6,4	32,9	0,4	<0,05	8,4	10,3	0,9

Bei der Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  wurde der Sandfilter, welcher der PAK-Stufe nachgeschaltet war, mitbeprobt. Hier ist ein deutlicher Rückhalt von AFS zu erkennen (vgl. Tabelle 17). Der Rückhalt von AFS hat direkte Auswirkungen auf die CSB- und die P<sub>ges</sub>-Konzentrationen, die ebenfalls im Sandfilter reduziert werden. Die Ammonium-Ablaufwerte sind in der Belebtschlammstraße 2 mit PAK-Dosierung besser als in der Referenzstraße. Es wurden im Mittel NH<sub>4</sub>-N-Werte von  $8,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  in der Referenzstraße und von  $4,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  in der Belebtschlammstraße mit Direkt dosierung gemessen. Dass die PAK einen positiven Einfluss auf den NH<sub>4</sub>-N-Abbau im Belebtschlammprozess hat, konnte während der Dosierstufen mit 15 und  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  jedoch nicht bestätigt werden (vgl. Tabelle 18 und Tabelle 19).

Tabelle 17 Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe

Probenahme- punkt	AFS mg/L	DOC mg/L	CSB mg/L	NH <sub>4</sub> -N mg/L	NO <sub>2</sub> -N mg/L	NO <sub>3</sub> -N mg/L	TNb mg/L	P <sub>ges</sub> mg/L
Ablauf Vorklämung	183,3	33,2	355,4	22,8	0,5	0,9	37,7	5,2
Ablauf Straße 1 (Referenz)	9,0	9,1	32,7	8,0	0,3	7,7	16,1	0,6
Ablauf Straße 2 ( $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6,7	8,3	28,5	4,1	0,4	7,9	13,7	0,6
PAK-Stufe ( $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	19,7	7,6	39,1	6,9	0,1	8,0	16,5	0,5
Sandfilter	5,7	7,0	22,0	6,8	0,1	8,8	18,2	0,3

Während der Dosierung von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  lagen die Konzentrationen für AFS bei  $11,2$  bzw.  $14,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für CSB bei  $41,2$  bzw.  $41,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für NH<sub>4</sub>-N bei  $3,6$  bzw.  $5,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und für P<sub>ges</sub> bei  $0,5$  bzw.  $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Ergebnisse

Tabelle 18 Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe

Probenahme- punkt	AFS	DOC	CSB	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TNb	P <sub>ges</sub>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ablauf Vorklärung	232,0	52,9	476,1	34,0	0,3	0,3	53,5	7,2
Ablauf Straße 1 (Referenz)	11,2	10,8	41,2	3,6	0,3	7,2	13,3	0,5
Ablauf Straße 2 ( $15 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	14,8	9,5	41,7	5,4	0,3	7,4	14,8	0,7
PAK-Stufe ( $15 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	16,4	7,3	35,8	3,9	0,4	7,1	12,7	0,3
Sandfilter	2,5	6,3	19,8	2,5	0,9	8,2	12,6	0,1

Während der Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  lagen die Konzentrationen für AFS bei 15,1 bzw.  $17,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für CSB bei 46,8 bzw.  $44,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , für NH<sub>4</sub>-N bei 18,9 bzw.  $22,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und für P<sub>ges</sub> bei 0,7 bzw.  $0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die schlechten NH<sub>4</sub>-N-Konzentrationen hängen mit den niedrigen Abwassertemperaturen zur Zeit der Probenahmen zusammen, die zwischen 9 und 12°C lagen.

Tabelle 19 Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe

Probenahme- punkt	AFS	DOC	CSB	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TNb	P <sub>ges</sub>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ablauf Vorklärung	206,7	44,9	403,4	29,2	1,3	0,4	43,1	5,8
Ablauf Straße 1 (Referenz)	15,1	10,5	46,8	18,9	0,5	2,0	22,1	0,7
Ablauf Straße 2 ( $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	17,7	8,5	44,4	22,4	0,3	1,1	25,8	0,6
PAK-Stufe ( $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	9,8	7,1	28,6	19,6	0,4	1,8	20,6	0,2

Zusätzlich zu den chemischen Abwasserparametern wurde der Belebtschlamm beider Straßen auf das Absetzverhalten untersucht, welcher über den Schlammvolumenindex (ISV) charakterisiert wurde. Die gemessenen ISV-Werte lagen während der gesamten Versuche in einem guten bis sehr guten Bereich (vgl. Tabelle 20). Der Belebtschlamm aus Straße 2 mit der PAK-Dosierung zeigt meistens leicht bessere Absetzeigenschaften. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede zwischen den ISV-Referenzwerten und den ISV-Werten für die jeweiligen PAK-Dosierungen, kann der Effekt nicht eindeutig mit einer Erhöhung der PAK-Dosierung begründet werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

## Ergebnisse

Tabelle 20 Schlammindizes der Belebtschlämme aus Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK) und Belebtschlammstraße 2 mit unterschiedlichen PAK-Dosierungen

Zeitraum	Belebtschlamm	ISV [mL/g]
Aug. 2015 – Nov. 2015	Straße 1 (Referenz)	98
	Straße 2 (5 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> )	93
Jan. 2016 – Juni 2016	Straße 1 (Referenz)	84
	Straße 2 (10 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> )	77
Okt. 2016 – Dez. 2016	Straße 1 (Referenz)	78
	Straße 2 (15 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> )	81
Jan. 2017 – Mrz. 2017	Straße 1 (Referenz)	67
	Straße 2 (20 mg <sub>PAK</sub> ·L <sup>-1</sup> )	62

### 4.1.4 Quantifizierung der PAK im Kläranlagenablauf mit Sichtfiltern

Die Sichtfilter-Ergebnisse der Nachklärung 2 wurden in Abhängigkeit des Schwärzungsgrads mit den präparierten Sichtfiltern verglichen. Dabei erfolgte die Analyse hauptsächlich durch den Vergleich der Änderung der Luminanz infolge der Beladung mit PAK-Partikeln. Die Untersuchungen zeigten zudem, dass durch Verwendung des Filters mit einer PAK-Einwaage von 0 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> als Referenzfilter, die Färbung durch die Restorganik in den meisten Fällen differenzierbar ist. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Sichtfilterauswertung dargestellt. Für die PAK-Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> konnte eine mittlere PAK-Ablaufkonzentration von 0,8 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> ermittelt werden. Für die Dosierstufen von 15 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> lagen die PAK-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung im Mittel bei 0,9 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> bzw. 1,2 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>.

Für einen konstanten Zufluss von 2,3 L·s<sup>-1</sup> resultieren daraus PAK-Frachten im Ablauf der Nachklärung von 0,159 kg·d<sup>-1</sup> für die Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>, 0,19 kg·d<sup>-1</sup> für die Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> und 0,238 kg·d<sup>-1</sup> für die Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> in die Belebung. Das bedeutet auch, dass mit dieser Menge an PAK gleichzeitig eine unbekannte Menge an Spurenstoffen in adsorbierter Form das Technikum verlassen. Inwieweit die mit Spurenstoffen beladene PAK der aquatischen Umwelt schadet, ist bisher noch nicht publiziert worden.

Die Eignung des entwickelten Nachweisverfahrens wurde mit Hilfe von Probanden untersucht, d.h. die Sichtfilter wurden von mehreren Personen bewertet, die mit dem Thema mehr oder weniger vertraut waren. Anhand der Ergebnisse wurden Abweichungen von bis zu 40 % zu den Ergebnissen aus Abbildung 24 festgestellt. Es lässt sich daher sagen, dass die visuelle Auswertung der Sichtfilter mit dem menschlichen Auge möglich ist, dies jedoch eine stark subjektive Bewertung ist.

## Ergebnisse

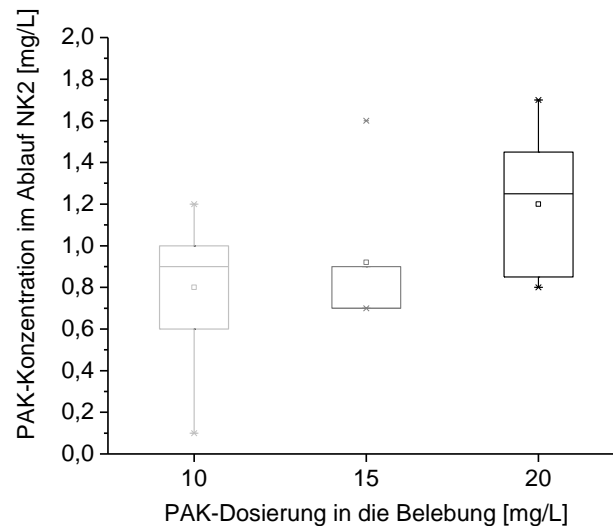


Abbildung 24 Anhand von Sichtfiltern identifizierte PAK-Konzentrationen im Ablauf der Belebtschlammstraße 2 für die PAK-Dosierungen von 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in die Belebung

### 4.1.5 Einfluss der PAK auf biologische Abwasserparameter

#### Mikroskopische Aufnahmen

Das mikroskopische Bild beider Schlämme ergab keine signifikanten Unterschiede. In Belebungsbecken 2 wurden lediglich vermehrt Flagellaten vorgefunden. Die häufig auftretenden *Aspidiscacicada* sind ein typischer Weidegänger, der in großen Häufigkeiten in Belebungsbecken vorkommt und auf eine gute Sauerstoffversorgung im Belebungsbecken hindeutet (Grossmann, 1999; Mudrack und Kunst, 2010). Andere typische Organismen in Belebungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation wurden in gewohnten Häufigkeiten vorgefunden. Die beiden Belebungsstraßen zeigen nach dem mikroskopischen Bild von Grossmann (1999) sowie Mudrack und Kunst (2010) die Charakteristik einer normalbelasteten Anlage mit ausreichender Sauerstoffversorgung auf. Eine Verödung der Biozönose des belebten Schlammes durch die Zudosierung von Pulveraktivkohle in Straße 2 konnte nicht festgestellt werden. Der Schlamm wies durchgehend eine unregelmäßige Form mit unterschiedlichen Flockengrößen auf. Die Struktur konnte als locker und unregelmäßig charakterisiert werden. Für den Schlamm ist ein durchschnittlicher Fädigkeitsindex von 2 nach Eikelboom und Buijsen, H. J. J. van (1992) beobachtet worden. Es waren lange und kurze Fäden vorhanden, die aus der Schlammflocke herausragten. Flockendurchmesser lagen dabei in Größenordnungen von  $<100$  bis  $500 \mu\text{m}$  vor. In Belebungsstraße 2 wurde der Schlamm durch die Zudosierung von Pulveraktivkohle schwarz gefärbt, was allerdings im mikroskopischen Bild aufgrund des flächigen Auftrags der Probe nicht zu erkennen war.

Abbildung 25 (links) zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Belebtschlammes aus Belebungsstraße 2 mit Pulveraktivkohle-Partikeln. Auf dem Bild ist deutlich zu erkennen, wie die Pulveraktivkohle in die Flocken des Belebtschlammes eingebaut wurde. In den dichteren Zentren der Flocken waren die Pulveraktivkohle-Partikel in allen fokussierbaren Ebenen erkennbar. Teilweise schwammen Partikel frei in der Wasserphase, wobei es sich dabei wahr-

## Ergebnisse

scheinlich um frisch dosierte Pulveraktivkohle handelte. In Abbildung 25 (rechts) ist eine Aufnahme der Pulveraktivkohle aus dem Reaktionsbehälter der nachgeschalteten PAK-Stufe dargestellt. Der Anteil an Biomasse im Verhältnis zur PAK ist deutlich geringer als in der Belebtschlammstraße 2. Zudem sind die PAK-Partikel weniger stark in die Biomasse eingebaut.

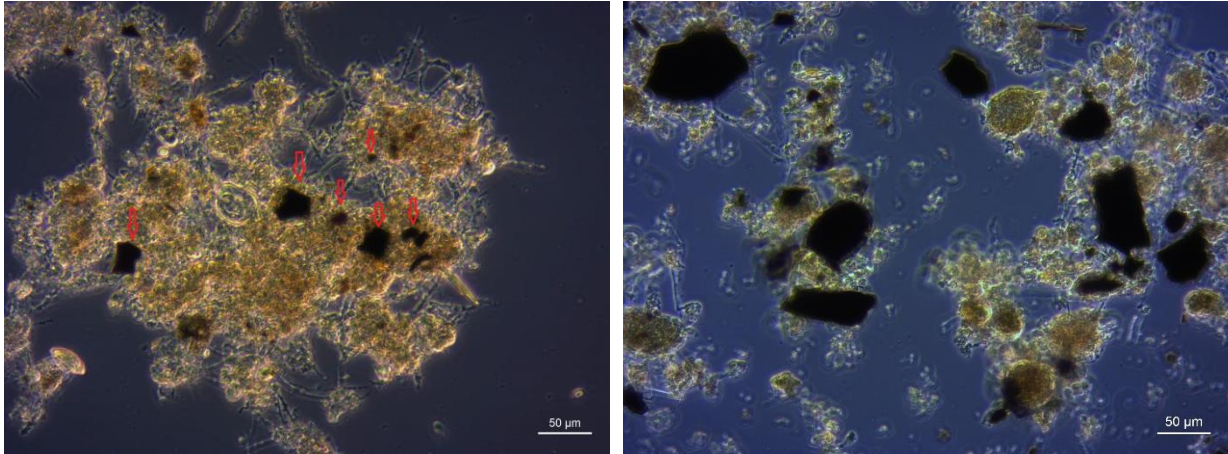


Abbildung 25 Mikroskopische Aufnahme des Schlammes aus Belebungsstraße 2 mit Einschlüssen von Pulveraktivkohle (rote Pfeile linkes Bild) und der PAK aus dem Reaktionsbehälter der nachgeschalteten PAK-Stufe (rechts)

Insbesondere der Aufnahme des Belebtschlammes aus Belebtschlammstraße 2 nach lässt sich vermuten, dass die Pulveraktivkohle-Partikel von einem festsitzenden Biofilm überzogen waren. Es bleibt zu hinterfragen, ob durch den Einbau der Partikel in die Schlammflocke, eine ausreichende Diffusion der Spurenstoffe erfolgen kann oder die Poren der Aktivkohle durch Biofilm verblockt sind. Auch Brendel (1997) vermutet ein Verblocken der Aktivkohleporen, wenn ein Biofilm größer als eine Organismendichte auf der Kohle sitzt. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie lässt sich der Bewuchs auf der Kohle jedoch nicht beobachten, sodass weitere rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie Aufnahmen (REM) mit einem konfokalen Laser Scanning Mikroskop durchgeführt wurden. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Pulveraktivkohle keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausbildung der Struktur der Schlammflocken sowie auf die Biozönose des Belebtschlammes aufwies.

Am Lehrstuhl für Evolution und Biodiversität der Pflanzen an der Ruhr-Universität Bochum wurden REM Aufnahmen des Schlammes aus dem Belebungsbecken 2 sowie der PAK-Anlage aufgenommen. Dafür wurden am 13.10.2015 jeweils eine Probe aus dem Belebungsbecken 2 sowie der PAK-Anlage entnommen und direkt im Anschluss mikroskopiert. In Abbildung 26 ist eine Aufnahme der Pulveraktivkohle im Roh-Zustand ohne jegliche Behandlung dargestellt (links) und eine Aufnahme aus dem Belebungsbecken 2 (rechts).

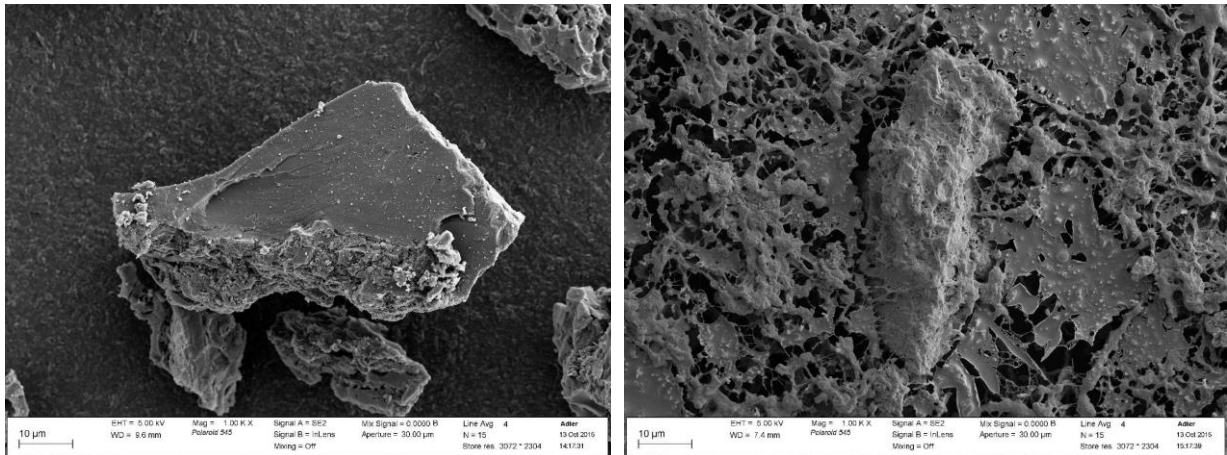


Abbildung 26 REM-Aufnahme der Kohle im Roh-Zustand und des Belebtschlammes aus Straße 2

Die Oberfläche der unbenutzten Kohle weist eine große glatte Bruchkante auf. Kleine Vertiefungen auf der Bruchkante deuten auf Porenräume hin. Auf der Seite der Pulveraktivkohle ist die poröse Struktur mit vielen beginnenden Porenräumen zu erkennen. Die REM-Aufnahme der Pulveraktivkohle im Belebungsbecken 2 zeigte, wie bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen, dass die Pulveraktivkohle in die Belebtschlammflocke eingebaut worden ist. Der abgebildete Partikel weist einen deutlichen Überwuchs von Biofilm auf. Es bleibt jedoch fraglich, ob der zu erkennende Biofilm-Überzug bei der Probenvorbereitung durch den Zusammenfall der Flocke bei der Sublimation der Probe entstand, oder ob die Aktivkohle wirklich vollständig mit Biofilm überzogen ist. Ein vollständiger Überzug, wie in Belebungsbecken 2 zu erkennen, hätte zur Folge, dass die Poren blockieren und die Spurenstoffe schwerer an die Pulveraktivkohle adsorbieren können. Eine Veränderung der Pulveraktivkohle, welche beispielsweise durch Abrasion in Pumpen entstehen könnte, wurde nicht beobachtet.

Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie (cLSM) wurde am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Dazu sind in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Belebungsbecken 2 und der PAK-Anlage während der Dosierung von  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PAK}$  genommen und im direkten Anschluss mikroskopiert worden. Abbildung 27 zeigt die Aufnahme eines Pulveraktivkohle-Partikels im Belebungsbecken 2 (links) und eines Partikels aus der PAK-Anlage (rechts). Die Probe wurde zuvor mit dem Fluoreszenzfarbstoff DAPI angefärbt, welcher zur Markierung der DNA eingesetzt wird. Markierte DNA (Biofilm) ist im Bild als türkise Farbe dargestellt. Die Bilder stellen eine Überlagerung aus allen fokussierbaren Ebenen des Pulveraktivkohle Partikels mit einer Überlagerung aus der aufgenommenen Transmission und Reflexion dar.

## Ergebnisse

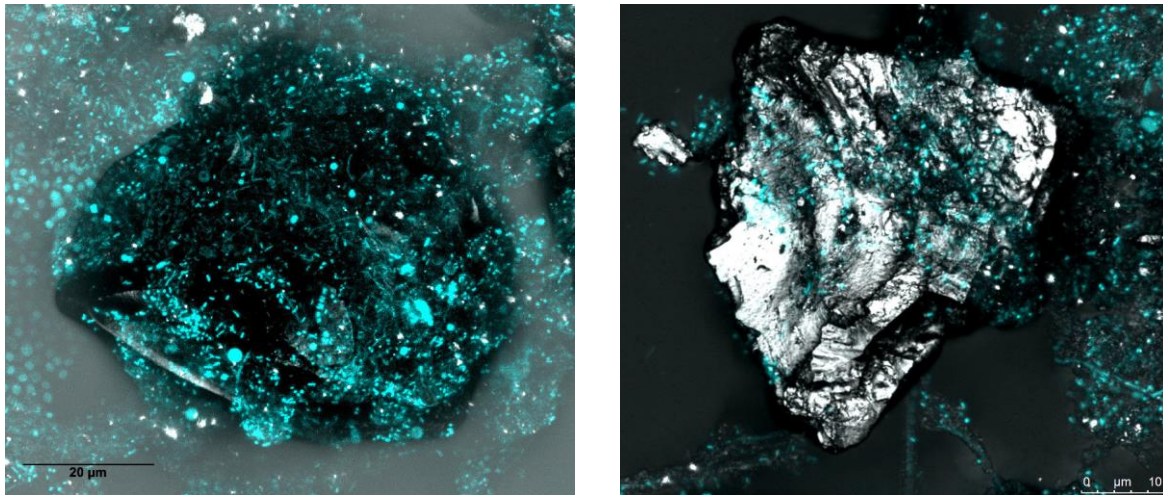


Abbildung 27 cLSM Aufnahme des Belebtschlammes aus der Straße 2 (links). Dunkles Objekt in der Mitte stellt einen Pulveraktivkohle-Partikel dar. cLSM Aufnahme des Pulveraktivkohle-Schlammes aus der PAK-Anlage (rechts). Blaue Bereiche kennzeichnen Biofilm-Organismen (DAPI).

Auf beiden Abbildungen sind deutliche Anzeichen von Biofilmwachstum zu erkennen. Die Dicke des Biofilms ist jedoch nicht sehr ausgeprägt und flächendeckend auf der Pulveraktivkohle vorhanden. Es scheint, als wäre die Pulveraktivkohle in die Schlammflocke mit eingebaut und wird leicht von der Flockenstruktur "überzogen". Teilweise können einzelne Zellstrukturen durch die Anfärbung direkt auf dem Partikel erkannt werden. Da die cLSM Mikroskopie in Situ durchgeführt worden ist, kann von keiner groben Veränderung der Probe ausgegangen werden, wie es bei der Probenvorbereitung für die Rasterelektronenmikroskopie möglich ist. Die Pulveraktivkohle, welche in Belebungsbecken 2 und in der PAK-Anlage zudosiert wurde, war von einem dünnen, nicht flächendeckenden Biofilm überzogen. Auf Grundlage dieser Beobachtung kann von keiner vollständigen Verstopfung der Poren durch biologischen Bewuchs ausgegangen werden. Brendel (1997) fand in seinen Versuchen mit Aktivkohlefiltern heraus, dass die verwendete granulierten Aktivkohle ebenfalls mit nur einer dünnen Organismenschicht während der Filtration überzogen wurde, welche keinen Einfluss auf die Adsorptionsprozesse aufzeigte. Auch Metzger (2010) stellt in seinen Versuchen keinen Einfluss von Biofilm oder Belebtschlamm auf den Adsorptionsprozess fest. Ein direkter Einfluss der Pulveraktivkohle auf den Belebtschlamm und der Biozönose konnte mit Hilfe der Mikroskopie innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht beobachtet werden.

### qPCR

Das Ziel der Durchführung von qPCR-Analysen war es, einen Einfluss der direkten Pulveraktivkohledosierung in das Belebtschlammbecken der Straße 2 auf die Reinigungsleistung feststellen zu können. Während der Versuchsdurchführung mit der Direktodosierung von PAK in das Belebtschlammbecken wurden während der Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  Proben für die qPCR-Analytik genommen.

Die Ergebnisse der  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  Dosierung zeigen keine Unterschiede in den Log-Stufen der Werte von Straße 1 (Referenzstraße) im Vergleich zu denen von Straße 2 (Pulveraktivkohle-

## Ergebnisse

dosierung). Es kann ein Bezug der Ergebnisse aus DNA-Proben auf das Ausgangsprobematerial Belebtschlamm hergestellt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind nach einer Mittelwertbildung der Verdünnungsergebnisse in Tabelle 21 aufgeführt und zeigen keinen Einfluss der Pulveraktivkohle auf die Ammonium-Oxidierer, die Nitrit-Oxidierer und die Gesamtbakterienzahl in Straße 2.

Tabelle 21 Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse amoA, nxrA und Bac pro 100 mL Belebtschlamm bei einer Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in Straße 2

Organismengruppe	Zielgen	Tag	Kopien pro 100 mL Belebtschlamm	
		Nr.	Straße 1	Straße 2
Ammonium-Oxidierer (AMO)	amoA	1	$8,42 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^8$
		7	$1,65 \cdot 10^8$	$1,94 \cdot 10^8$
		14	$1,44 \cdot 10^8$	$1,49 \cdot 10^8$
Nitrit-Oxidierer (NOB)	nxrA	1	$3,50 \cdot 10^5$	$3,04 \cdot 10^5$
		7	$2,60 \cdot 10^5$	$2,68 \cdot 10^5$
		14	$2,58 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^5$
Bacteria	16S rRNA	1	$5,30 \cdot 10^{10}$	$7,06 \cdot 10^{10}$
		7	$7,60 \cdot 10^{10}$	$1,05 \cdot 10^{11}$
		14	$1,12 \cdot 10^{11}$	$9,98 \cdot 10^{10}$

Neben den Quantifizierungen mit amoA und nxrA wurde durch die qPCR mit dem universellen Primer Bac eine Gesamtbakterienzahl ermittelt, die eine prozentuale Betrachtung der jeweiligen Gruppen ermöglicht. Nachdem die Werte der qPCR-Analysen auf einen Milliliter Belebtschlammprobe bezogen wurden, wurde eine Berechnung der prozentualen Anteile durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 22 aufgelistet sind. Während als Anteile der amoA-Kopien Werte zwischen 0,13 % und 0,22 % zu nennen sind, zeigen die nxrA-Ergebnisse sehr geringe Anteile an den Bac-Kopien. Das bedeutet, dass die Zahl der Ammonium-Oxidierer im Belebtschlamm um ein Vielfaches höher ist als die der Nitrit-Oxidierer.

Tabelle 22 Prozentuale Anteile der amoA- und nxrA-Ergebnisse an Bac-Ergebnissen bei einer Dosierung von  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in Straße 2

Anteil an der Bac-Kopienzahl				
Tag	Ammonium-Oxidierer (amoA)		Nitrit-Oxidierer (nxrA)	
	Straße 1 ohne PAK	Straße 2 mit PAK	Straße 1 ohne PAK	Straße 2 mit PAK
	%	%	%	%
1	0,16	0,17	0,0007	0,0004
7	0,22	0,18	0,0003	0,0003
14	0,13	0,15	0,0002	0,0001

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus der Phase, in der  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  dosiert wurde, ist in den Gesamtbakterienzahlen kein wesentlicher Unterschied erkennbar. Die Bac-Kopien liegen in Straße 1 und Straße 2 zwischen  $10^9$  und  $10^{11}$  Kopien/100mL. In Abbildung 28 sind



## Ergebnisse

neben den Bac-Kopien die Kopien von amoA der analysierten Proben dargestellt. Die amoA-Kopien liegen in beiden Straßen größtenteils zwischen  $10^4$  und  $10^5$  Kopien/100mL. Da kein eindeutiger Unterschied zwischen den amoA Kopien in den Straßen erkennbar ist, kann ein Einfluss der Pulveraktivkohle nicht aufgezeigt werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen der  $5 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ -Phase liegen die Werte in beiden Straßen um 3-4 Log-Stufen niedriger. Zu begründen ist das mit den niedrigeren Abwassertemperaturen in den Wintermonaten, was sich nachweislich auf die Ammoniumablaufwerte auswirkt (vgl. Kapitel 4.1.2).

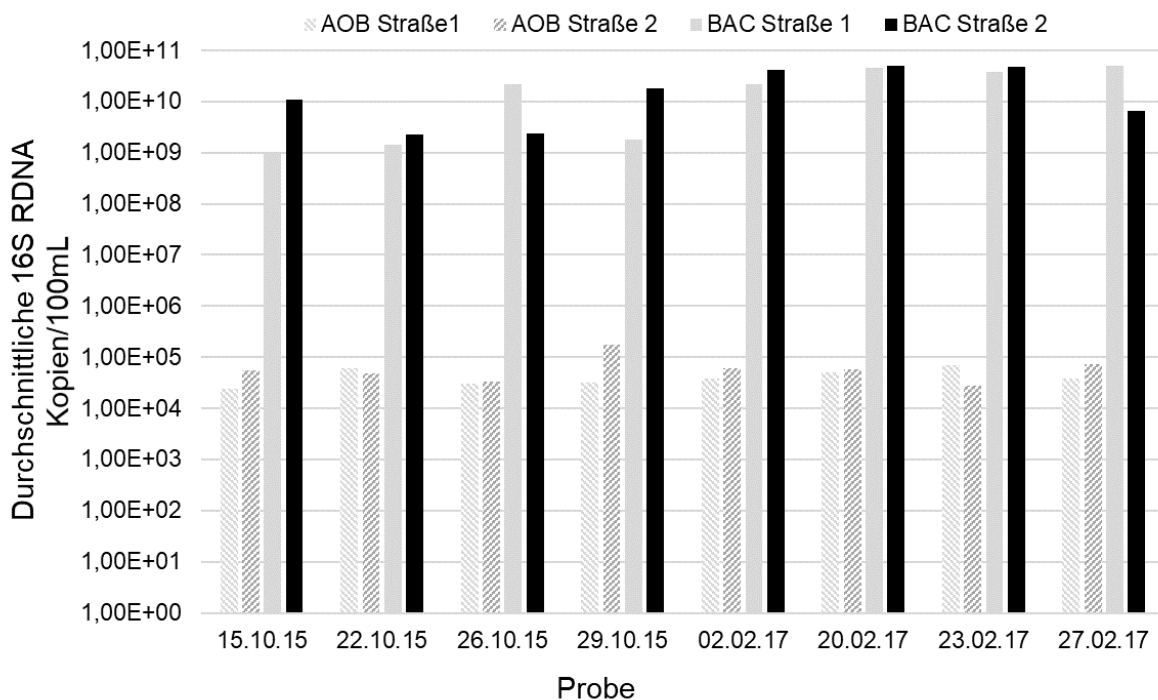


Abbildung 28 Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse von amoA und Bac pro 100 ml Belebtschlamm in den Belebtschlammproben aus Straße 1 (ohne PAK) und Straße 2 (mit einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )

In Gegensatz zu den amoA-Kopien liegen die nxrA-Kopien in einer vergleichbaren Menge vor wie bei der geringeren PAK-Dosierung. Sie betragen zwischen  $10^4$  und  $10^6$  Kopien/100 mL in beiden Straßen (Abbildung 29). Auch hier ist kein wesentlicher Unterschied zwischen der Straße 1 ohne PAK und der Straße 2 mit PAK erkennbar.

## Ergebnisse

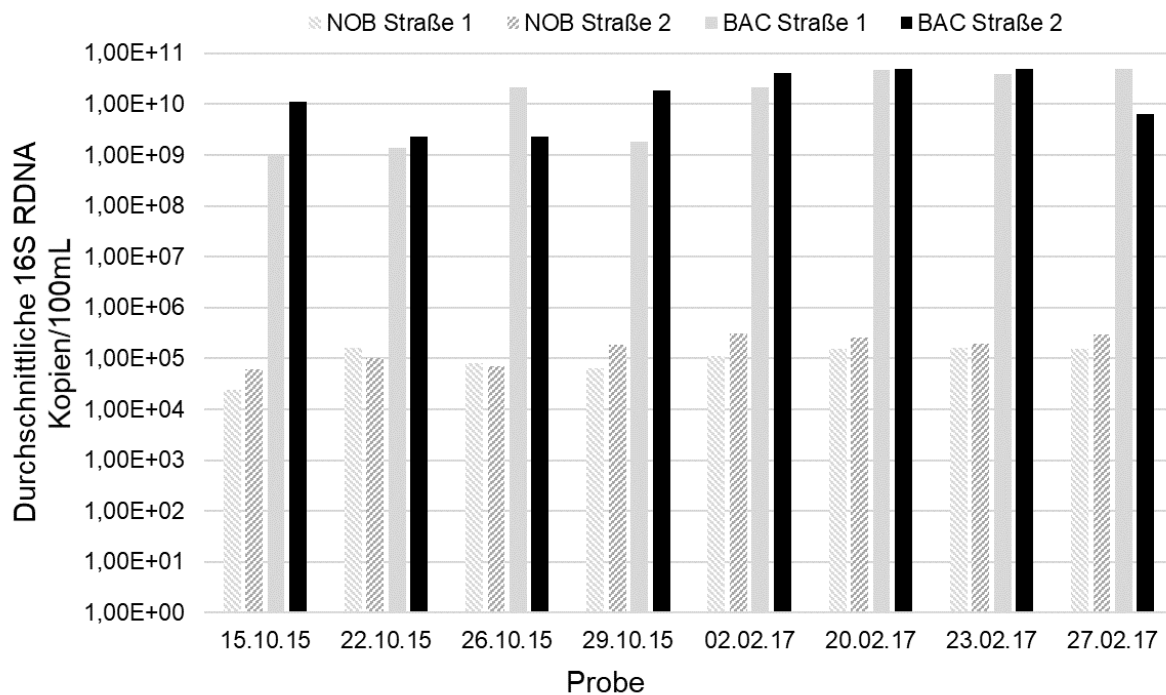


Abbildung 29 Kopienzahl der qPCR-Ergebnisse von nrxA und Bac pro 100 ml Belebtschlamm in den Belebtschlammproben aus Straße 1 (ohne PAK) und Straße 2 (mit einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit den Ergebnissen der qPCR-Analysen kein Einfluss der Pulveraktivkohle nachgewiesen kann, da die amoA, nrxA und Bac-Kopien keine wesentlichen Unterschiede zwischen Straße 1 ohne Pulveraktivkohle und Straße 2 mit Pulveraktivkohle zeigen. Die Differenzen in den amoA-Kopien zwischen den beiden Dosierungsstufen von  $5$  und  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  lassen sich durch die geringeren Abwassertemperaturen in der letzten Untersuchungsphase, bei der  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 dosiert wurde, erklären und sind auch in den Ammoniumablaufwerten erkennbar.

### Keime und Bakteriophagen

Im Ablauf der Vorklärung wurden  $10^7$  MPN pro 100 ml an *E. coli* gemessen, die im unteren Bereich der nach Henze et al. (2008) genannten  $10^7$ - $10^9$  MPN pro 100 mL lagen. An Enterokokken wurden  $10^6$  MPN pro 100 ml gemessen. Die an Bakteriophagen beobachteten  $10^5$  pfu pro 100 mL lagen innerhalb des in der Literatur genannten Intervalls von  $10^3$ - $10^6$  pfu pro 100 mL (Rose et al., 2004). Um den Einfluss der Direktdosierung von PAK in die Belebungsphase zu untersuchen, wurden der Ablauf der Vorklärung mit den Abläufen der Nachklärung der Straßen 1 (ohne PAK) und 2 (mit PAK) verglichen und die Differenz der Log-Werte gebildet (Abbildung 30). Die durchschnittliche Elimination von *E. coli* ohne PAK-Zugabe betrug 2,8 Log-Stufen. Durch die Zugabe von PAK wurde die Eliminationsleistung von *E. coli* in Straße 2 nicht erhöht. Bei den Enterokokken war die größere Eliminationsleistung mit 2,73 Log-Stufen in der Straße 1. Auch bei den Phagen war kein positiver Einfluss einer PAK-Dosierung zu erkennen, da hier die Reduktion in Straße 1 (2,19 Log-Stufen) in einem ähnlichen Bereich lag wie in Straße 2 (2,14 Log-Stufen).

## Ergebnisse

Um nun die Reduktion der Keime und Bakteriophagen in der PAK-Stufe und des nachgeschalteten Sandfilters zu untersuchen, wurden die Belastungen in den Abläufen der Nachklärung 1, der PAK-Anlage und des Sandfilters verglichen (Abbildung 30). Die durchschnittliche Elimination an *E. coli* durch die PAK-Anlage betrug weniger als 0,5 Log-Stufen. Durch den Sandfilter wurden die Keimzahlen zusätzlich um 0,3 Log-Stufen gesenkt. Die durchschnittliche Elimination von Enterokokken in der PAK-Stufe betrug etwa 0,5 Log-Stufen und bei den Phagen 0,9 Log-Stufen. Durchschnittlich brachte der Betrieb der PAK-Anlage eine zusätzliche Keimelimination von einer halben bis einer ganzen Log-Stufe.

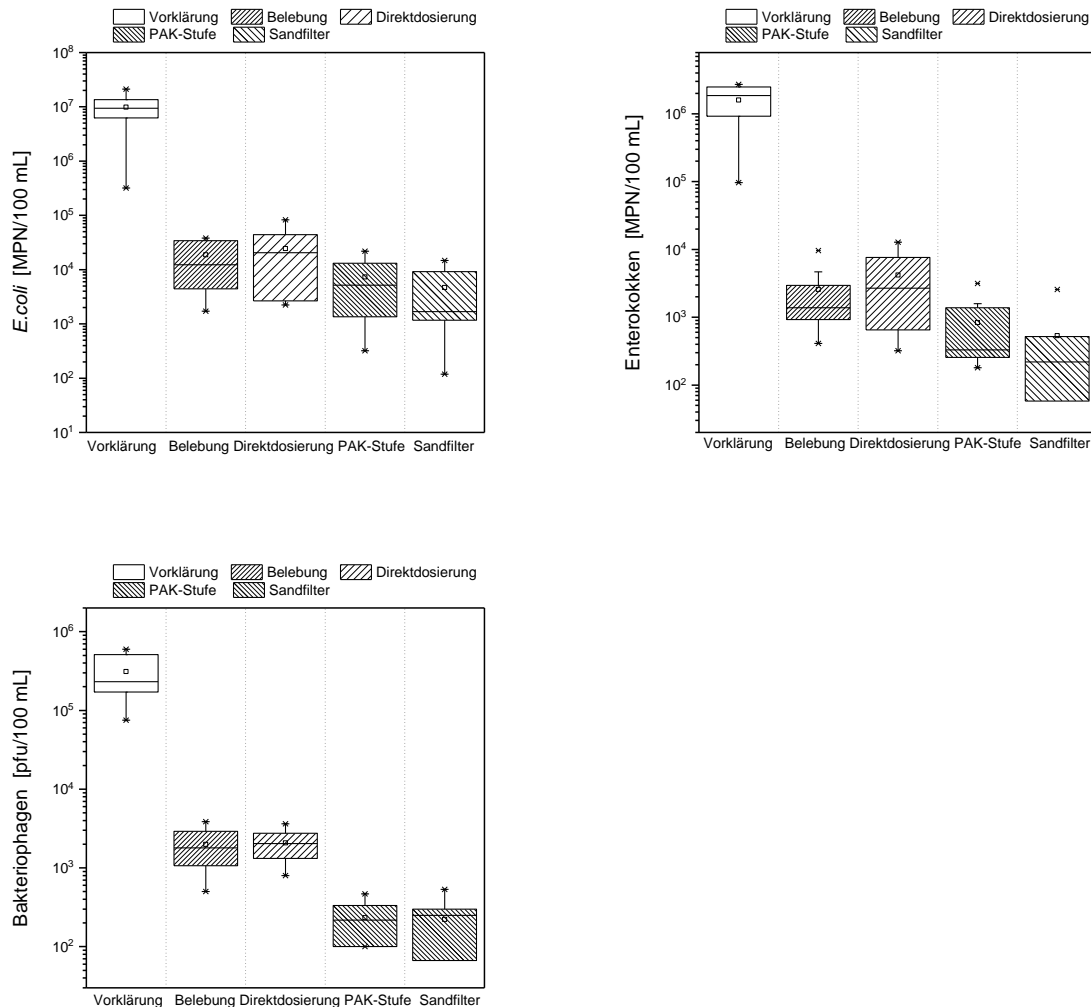


Abbildung 30 Reduktion von *E. coli* (oben links), Enterokokken (oben rechts) und Bakteriophagen (unten links) in den verschiedenen Verfahrensstufen

## 4.2 Auswirkungen der PAK auf die Schlammbehandlung

### 4.2.1 Einfluss der PAK auf die Faulgasmenge

Der Einfluss der PAK wurde sowohl bei der Durchführung der halbtechnischen Faulversuche auf dem Technikum beobachtet als auch während der Batch-Versuche aufgezeichnet.

## Ergebnisse

### Halbtechnische Faulversuche

Die halbtechnischen Faulversuche liefen während der PAK-Dosierung von 10, 15 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>. Um den Abbau der organischen Trockensubstanz (oTR) während des Faulprozesses beobachten und die spezifische Gasproduktion berechnen zu können, wurden der oTR<sub>zu</sub> und oTR<sub>ab</sub> zweimal wöchentlich in Zulauf und im Ablauf der Faulbehälter analysiert. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte in Tabelle 23 zusammengefasst. Der TR<sub>zu</sub>, der den eingedickten Überschussschlamm (ÜSS) repräsentiert, weist höhere Werte für den ÜSS 2 mit PAK aus als für den ÜSS 1 ohne PAK. Das lässt sich durch die erhöhte ÜS-Produktion, welche aus der Zugabe von PAK resultiert, erklären. Die höheren oTR-Werte in ÜSS 2 lassen sich auch über die Zugabe der PAK erklären, da diese organisch ist und bei der Messung einfließt. Die PAK wird im Faulprozess nicht abgebaut und fließt daher auch in den oTR des ausgefaulten Schlamms ein. Ein Einfluss der PAK auf die Gasproduktion ist nicht zu verzeichnen. Diese liegt bei beiden Faulbehältern zwischen 0,9 und 1,0 L/g<sub>oTR,abgebaut</sub>.

Tabelle 23 Mittlere Zu- und Ablaufwerte von Faulbehälter 1 (ohne PAK) und Faulbehälter 2 (mit PAK) sowie die spezifische Gasproduktionen

Substrat	PAK-Dosis Belebung 2 [mg/L]	TR <sub>zu</sub> [g/L]	oTR <sub>zu</sub> [g/L]	TR <sub>ab</sub> [g/L]	oTR <sub>ab</sub> [g/L]	spez. Gaspro- duktion [L/g <sub>oTR,abgebaut</sub> ]
ÜSS 1 (ohne PAK)	-	32,2/ 37,7/ 36,6	23,8/ 29,1/ 28,7	24,7/ 26,4/ 24,6	15,9/ 17,4/ 16,2	0,9/ 1,0/ 0,9
	10	35,8	27,3	27,4	18,4	0,9
	15	39,7	31,1	26,6	18,1	0,9
ÜSS 2 (mit PAK)	20	42,5	30,9	31,9	21,2	0,9

### Batch Versuche

Die Batch-Versuche zur Kontrolle der Gasproduktion beider ÜSS wurde während der PAK-Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> durchgeführt. In Abbildung 31 ist das produzierte, normierte, trockene Biogasvolumen des Impfschlammes und der beiden Versuchsreihen jeweils im Doppelansatz dargestellt. Es handelt sich um die Batchansätze, die über die gesamte Versuchsdauer von 21 d betrieben wurden. Die Berechnung des Biogasvolumens erfolgt anhand der Gleichungen in Kap. 3.3.3. Das produzierte Biogasvolumen verläuft in allen vier Ansätzen parallel in der gleichen Größenordnung. Dabei ist zunächst ein starker Anstieg zu erkennen, der mit vorlaufender Versuchsdauer stagniert. Nach VDI4630 handelt es sich um einen typischen Verlauf bei der Biogasproduktion, da zunächst eine stärkere Biogasproduktion durch den schnellen Umsatz leicht abbaubarer Verbindungen stattfindet und später die schwer abbaubaren Verbindungen umgesetzt werden. Bei Substrat 1 liegt dieses nach 21 d bei 1,45 und 1,39 L. Bei Substrat 2 beträgt das produzierte Biogasvolumen zu diesem Zeitpunkt 1,37 und 1,42 L. Es kann kein Einfluss der PAK im Schlamm auf die Faulgasmenge festgestellt werden. Im Batchansatz der nur mit Impfschlamm gefüllt ist, ist eine deutlich geringere Biogasproduktion von 0,68 L festzustellen.

## Ergebnisse

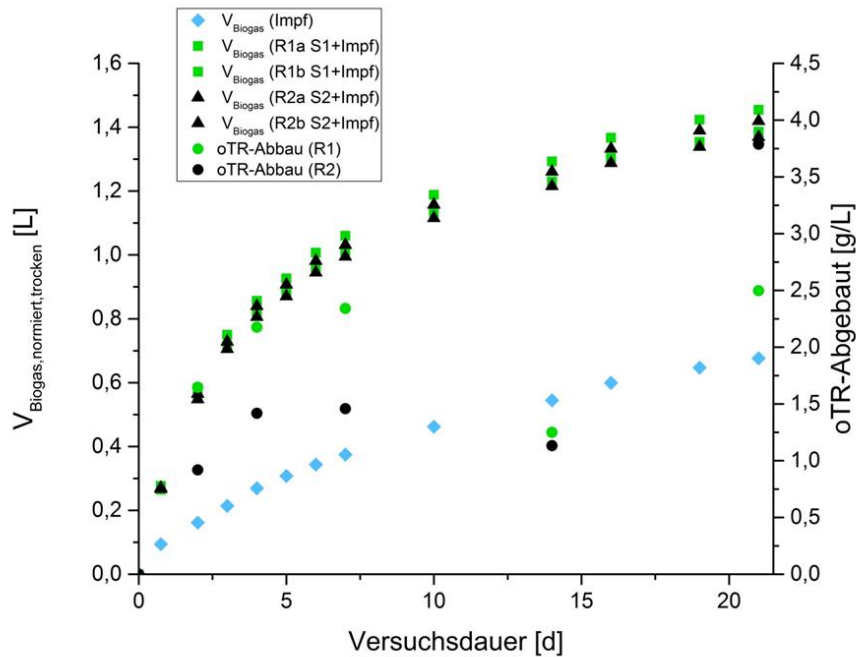


Abbildung 31 Normiertes, trockenes Biogasvolumen des Impfschlammes und der beiden Versuchsserien jeweils im Doppelansatz

### 4.2.2 Einfluss der PAK auf die Entwässerbarkeit der Faulschlämme

Die Entwässerungseigenschaften der Schlämme aus FB1 und FB2 wurden durch das Entwässerungsverfahren mit Hilfe einer Kammerfilterpresse untersucht. Die Produktion des Filtratwassers wurde über den Versuch dokumentiert, um einen zeitlichen Verlauf des erreichten Feststoffgehaltes der Filterkuchen zu beschreiben. Der Feststoffgehalt im Filterkuchen ist in Gewichtsprozent über einen Versuchszeitraum von 75 min dargestellt.

Abbildung 32 zeigt die mittleren Entwässerungskurven des konventionellen und des PAK-Schlammes während der Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in das Belebungsbecken. Durch die Differenz der Filtratwassermengen und des TR-Gehaltes des Filterkuchens lässt sich der zeitliche Verlauf des Feststoffgehaltes in einem Graphen ähnlich einer Exponentialfunktion darstellen. Es fällt auf, dass die Trockenrückstände der Filterkuchen von Faulbehälter 2 meist höher sind als die von Faulbehälter 1. Der Mittelwert der Filterkuchen von Faulbehälter 1 liegt bei 18,35 % und von Faulbehälter 2 liegt dieser bei 19,30 %.

## Ergebnisse

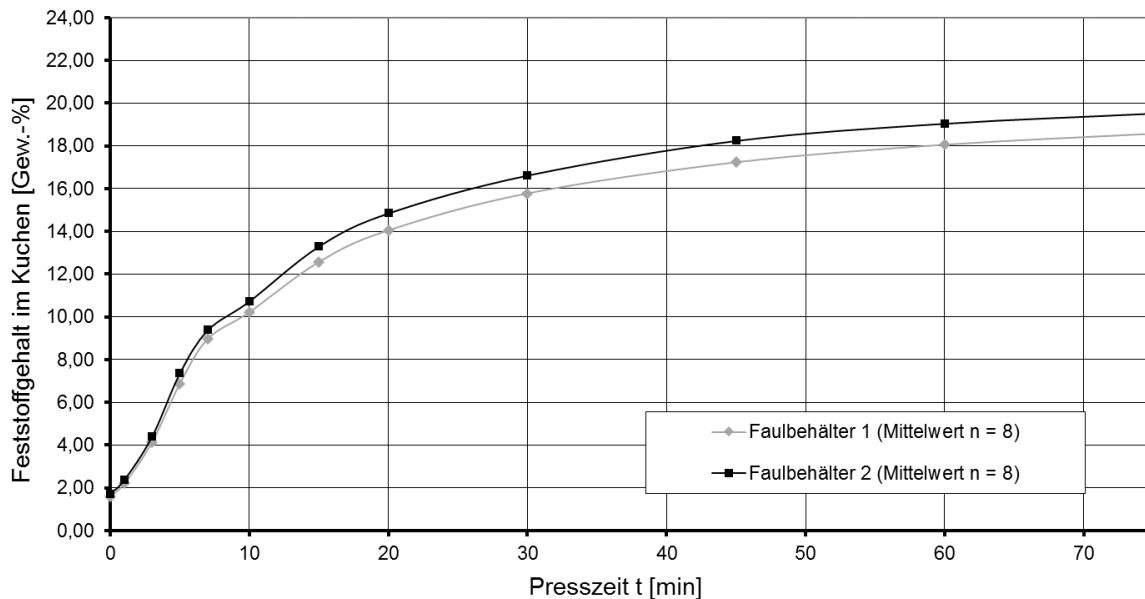


Abbildung 32 Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefaultem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefaultem Schlamm mit PAK während der Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  (FB2)

Viele Faktoren beeinflussen das Entwässerungsverhalten von Faulschlämmen. Der wohl ausschlaggebendste Faktor ist die Menge der Trockenmasse im Ausgangsmaterial. Ist schon ein hoher Anteil an Trockenmasse im Faulschlamm vorhanden, so spiegelt sich dieser im Filterkuchen wieder. Der organische Anteil der Trockenmasse ist jedoch ebenfalls von Bedeutung, da sich das Entwässerungsverhalten mit steigender Menge der Organik verschlechtert (Knopp 2010). Grund dafür sind die höheren Oberflächenladungen organischer Verbindungen, die Wasser besser binden können. Die ersten Entwässerungsversuche bestätigen, dass bei einem höheren Anteil an Trockensubstanz im Faulschlamm, bessere Entwässerungsergebnisse erzielt werden. Der Glühverlust von Faulbehälter 2 ist im Schnitt um 3,3 % höher, als der des 1. Faulbehälters. Die These der schlechteren Entwässerbarkeit mit steigender Menge Organik kann dadurch nicht bestätigt werden, da die TR-Gehalte des Filterkuchens von FB2 um 0,93 % höher sind. Auch die Ergebnisse der Filterwiderstände belegen ein besseres Entwässerungsverhalten von FB2. Die erreichten Feststoffgehalte der Filterkuchen sind geringer als die Resultate aus Literaturwerten, entsprechen aber grundsätzlich einem Endfeststoffgehalt von 18-25% von entwässertem Überschussschlamm (Denkert, 1988).

Während der PAK-Dosierungen von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  wurden die Entwässerungsversuche weitergeführt. Die Ergebnisse der TR-Gehalte über die Entwässerungszeit sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt. Bereits bei einer Dosierung von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  zeigt sich, dass sich die Feststoffgehalte der Filterkuchen beider ausgefaulten Schlämme anpassen und auf dem gleichen Niveau liegen. Bei der Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  ist sogar eine leichte Verschlechterung der Entwässerbarkeit beim Schlamm mit PAK erkennbar.

## Ergebnisse

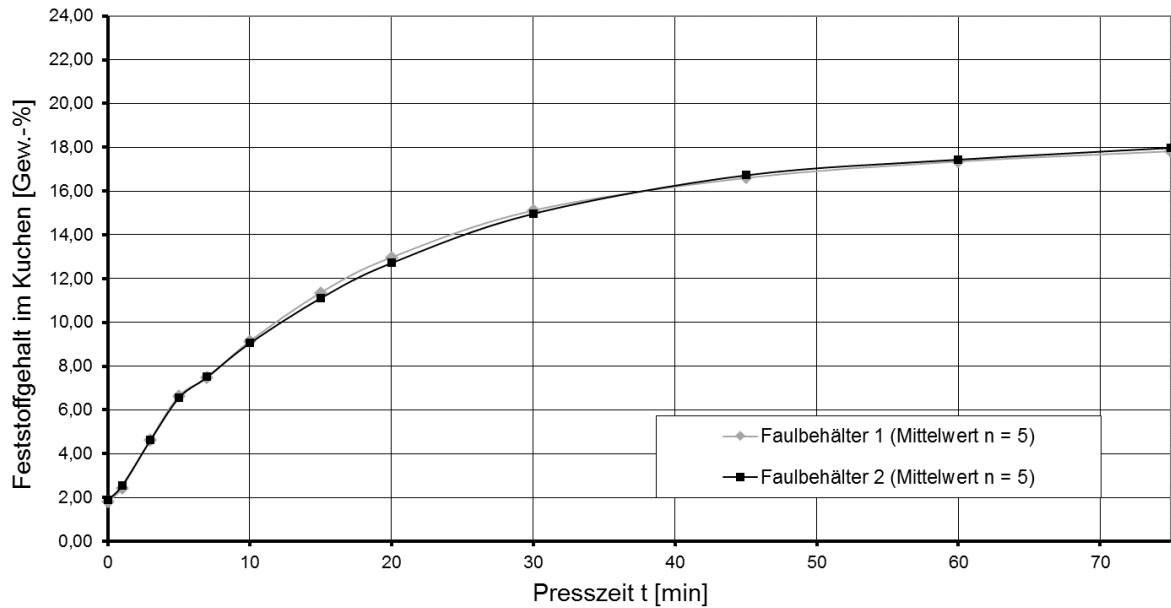


Abbildung 33 Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefaultem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefaultem Schlamm mit PAK während der Dosierung von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  (FB2)

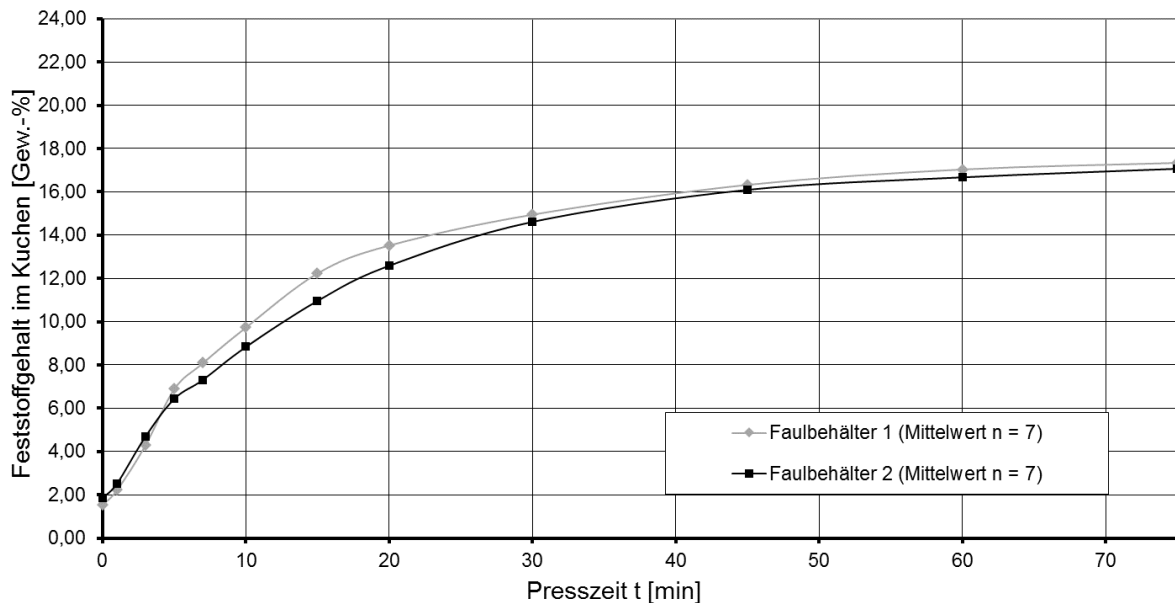


Abbildung 34 Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Entwässerungszeit bei den Pressversuchen mit ausgefaultem Schlamm ohne PAK (FB1) und ausgefaultem Schlamm mit PAK während der Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  (FB2)

In Abbildung 35 sind die einzelnen erreichten TR-Gehalte im Vergleich über alle Dosierungsstufen dargestellt. Ist bei einer Dosierung von  $10 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  noch eine Verbesserung der Entwässerungseigenschaften zu erkennen, zeigen die höheren Mengen an PAK eine Verschlechterung der Entwässerbarkeit der ausgefaulten Schlämme. Gleichzeitig ist bei den Schlämmen ohne PAK eine Verschlechterung über die drei Versuchszeiträume zu verzeichnen. In der ersten Versuchsreihe lagen die TR-Gehalte im Mittel noch bei 18,4 % und in der letzten durchgeführten Versuchsreihe im Mittel bei 17 %.

## Ergebnisse

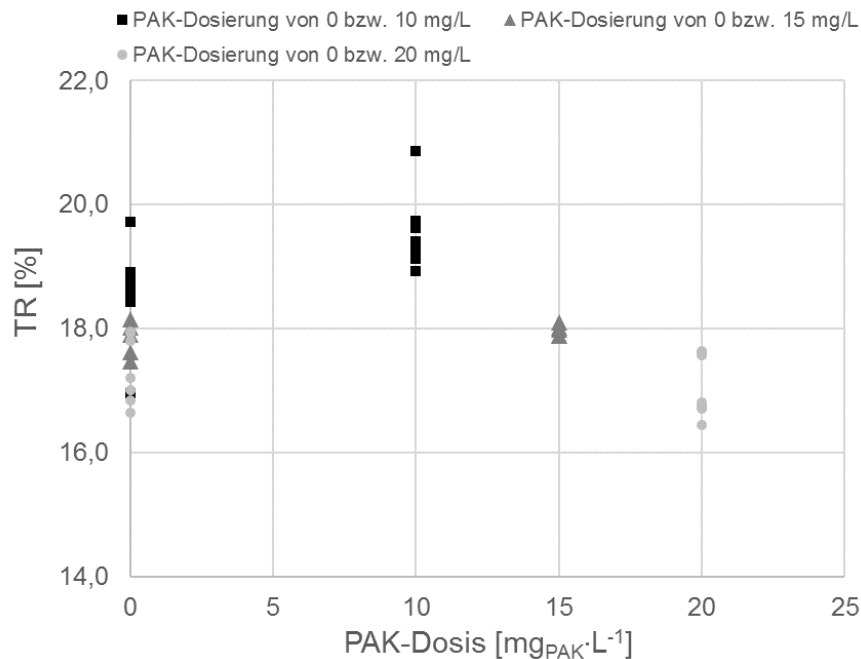


Abbildung 35 Feststoffgehalt im Filterkuchen über die PAK Dosen von 10, 15 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> bei den Entwässerungsversuchen

Durch den kleineren Maßstab der halbtechnischen Versuche sind die meisten erreichten Messergebnisse zwar vergleichbar mit denen aus Großbetrieben, unterscheiden sich jedoch in ihrer Spannweite stark. Anzumerken ist zudem, dass die Versuche ohne Primärschlamm durchgeführt wurden, welcher einen positiven Einfluss auf die Entwässerbarkeit hat. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kleinere Unterschiede beim Vergleich der Entwässerbarkeit beider Faulschlämme auftreten. Diese lassen sich auf die Dosierung von Pulveraktivkohle zurückführen sowie auf den unterschiedlichen Gehalt an TR im Ausgangsmaterial.

### 4.2.3 Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu

#### Arzneimittel

In Abbildung 36 sind die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen in der Flüssigphase der anaeroben Batchversuche für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Paracetamol, Metoprolol und Sulfamethoxazol über die Versuchsdauer dargestellt. Für jeden Spurenstoff sind die Ergebnisse aus Reihe 1 (ohne PAK) und aus Reihe 2 (mit PAK) gegenübergestellt. Des Weiteren sind die Ausgangskonzentrationen des Impfschlammes (IS), sowie der beiden Substrate (S1 und S2) dargestellt.

Bei Carbamazepin liegt die Konzentration in der Flüssigphase des Impfschlammes vor dem Mischen bei 0,87 µg·L<sup>-1</sup>. Das Substrat 1 weist eine Konzentration von 0,74 µg·L<sup>-1</sup> auf. Die Konzentration im Substrat 2 liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze von < 0,1 µg·L<sup>-1</sup> und wird zu 0,05 µg·L<sup>-1</sup> angenommen.

Bei Diclofenac weist das Substrat 1 eine Konzentration von 3,7 µg·L<sup>-1</sup> und das Substrat 2 eine Konzentration von 1,6 µg·L<sup>-1</sup> auf. Die Konzentration im Impfschlamm, welcher aus den halbtechnischen Faulversuchen stammt, liegt mit 13 µg·L<sup>-1</sup> um ein Vielfaches höher als in



## Ergebnisse

den Substraten. In der Literatur werden für den Abbau von Diclofenac im anaeroben Milieu unterschiedliche Aussagen von keiner Reduktion (Stasinakis 2012) bis zu einer Reduktion größer 80 % (Samaras et al. 2014) gemacht. Es wird jedoch meist nicht zwischen den einzelnen Reduktionsprozessen differenziert.

Für Paracetamol liegt im Impfschlamm zu Beginn sowie am Ende des Versuchs die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Substrat 1 liegt eine Konzentration von  $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und in Substrat 2 eine Konzentration von  $2,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor. Nach dem Mischen mit dem Impfschlamm in Versuchsreihe 1 zum Versuchsbeginn und nach acht Stunden Versuchsdauer liegen die Paracetamol-Konzentrationen in der Flüssigphase unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bis zu einer Versuchsdauer von 24 Stunden steigt die Konzentration auf  $0,88 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  an. Anschließend sinkt die Konzentration auf  $0,51\text{-}0,56 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 14 Tagen. Nach 21 Tagen liegt die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Versuchsreihe 2 liegt die Paracetamol-Konzentration nach dem Mischen ebenfalls unterhalb der Bestimmungsgrenze. Nach acht Stunden ist ein Anstieg auf  $1,4\text{-}1,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  zu beobachten. Anschließend sinkt die Konzentration auf  $0,36\text{-}0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 14 Tagen und liegt nach 21 Tagen wieder unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Bei Metoprolol liegt die Konzentration im Substrat 1 mit  $5,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  deutlich über der des Substrats 2 mit  $0,58 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dies bestätigt die guten Sorptionseigenschaften von Metoprolol an PAK. Die Konzentration im Impfschlamm liegt zu Beginn bei  $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und nach 21 Tagen zwischen  $2,6\text{-}2,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dies lässt den Schluss zu, dass im Impfschlamm kein biologischer Abbau stattfindet. Musson et al. (2010) beschreiben für Metoprolol eine Gesamtreduktion von 42 % als eine Mischung aus abiotischem und biologischem Abbau. In dieser Größenordnung liegt die Reduktion zwischen Substrat 1 und der Konzentration in Reihe 1 zum Ende der Versuchsdauer. Jedoch wiesen die größten Konzentrationsgradienten in den ersten vier Tagen auf Sorptions- und Desorptionsprozesse hin. Insbesondere der Anstieg zwischen Tag sieben und Tag 21 spricht gegen biologischen Abbau. Jedoch können keine Aussagen über simultane Sorptions- und Abbauprozesse gemacht werden. In Reihe 2 kommt es zunächst zu einem Konzentrationsanstieg durch das Mischen von Substrat und Impfschlamm. Anschließend sinkt die Konzentration und es kommt zur Sorption bis am Tag vier ein Gleichgewicht erreicht wird.

Im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen weist Sulfamethoxazol die geringsten Konzentrationen auf. Im Impfschlamm liegt die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze  $<0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und wird zu  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  angenommen. Da Sulfamethoxazol in Substrat 1 ( $0,28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Substrat 2 ( $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nachweisbar ist, findet eine Reduktion während der anaeroben Faulung statt. Nach Carballa et al. (2007) und Narumiya et al. (2013) wird Sulfamethoxazol fast vollständig reduziert. Dabei werden dem biologischen Abbau 50 % der Reduktion zugeschrieben. Es kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Ausmaß der biologische Abbau und die Sorption die Verringerung der Konzentration in der Flüssigphase beeinflussen.

## Ergebnisse

In Reihe 1 liegt die Konzentration direkt nach dem Mischen aufgrund der Verdünnung durch den Impfschlamm unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Reihe 2 finden vermutlich direkt nach dem Mischen Rücklösungen statt, da zu Beginn des Versuchs eine Konzentration von  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nachweisbar ist. Somit ist die Rücklösung größer als die Verdünnung durch den Impfschlamm. Innerhalb der ersten acht Stunden findet anschließend ein weiterer Konzentrationsanstieg auf einen Wert von  $0,38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  statt. Die Desorption liegt wahrscheinlich an den schlechten Sorptionseigenschaften von Sulfamethoxazol an PAK. Anschließend sinkt die Konzentration wieder, bis der Wert nach einem Tag unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Es erfolgt kein Anstieg im weiteren Verlauf der Versuchsdauer.

# Ergebnisse

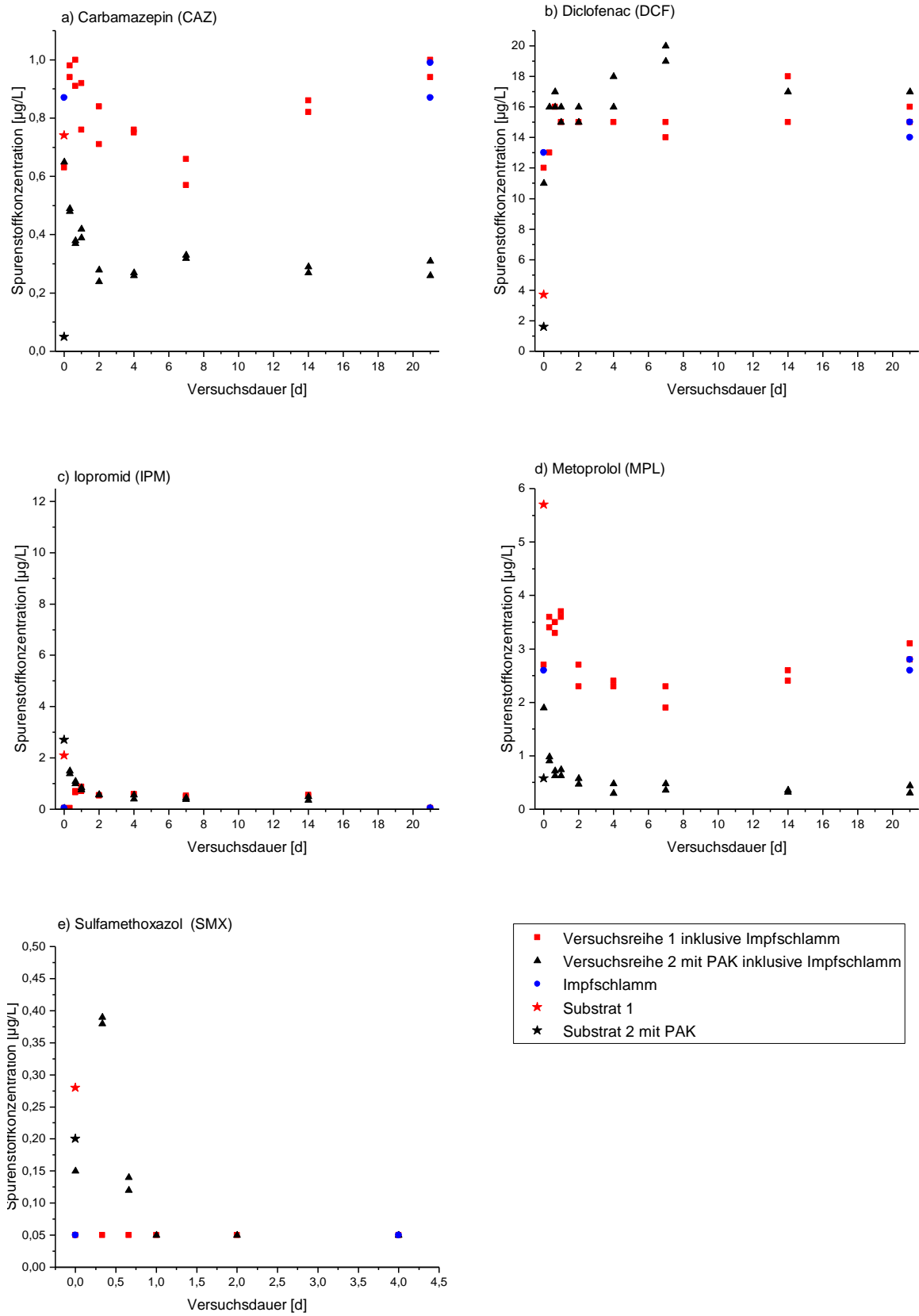


Abbildung 36 Gemessene Spurenstoffkonzentrationen in der Flüssigphase der anaeroben Batchversuche für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Paracetamol, Metoprolol und Sulfamethoxazol über die Versuchsdauer

## Ergebnisse

Weitere Arzneimittel, die analysiert wurden, sind Ritalinsäure, Sotalol, Bezafibrat, Atenolol und Bisoprolol (Abbildung 37). Zu Beginn liegt die Ritalinsäure-Konzentration im Impfschlamm bei  $0,11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und nach 21 Tagen bei  $0,1-0,11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Konzentration in den Substraten liegt in einer vergleichbaren Größenordnung von  $0,16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  bei Substrat 1 und  $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  bei Substrat 2. In Versuchsreihe 1 liegt die Ritalinsäure-Konzentration über die gesamte Versuchsdauer konstant zwischen  $0,10$  und  $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dies ist vergleichbar mit der Konzentration im Impfschlamm. In Versuchsreihe 2 hingegen ist ein Anstieg der Ritalinsäure-Konzentration  $0,21-0,22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 12 Tagen zu beobachten.

Die Sotalol-Konzentration in der Flüssigphase des Impfschlammes liegt zu Beginn bei  $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und nach 21 Tagen bei  $0,61-0,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Konzentration in Substrat 1 ist mit  $0,83 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  deutlich größer als in Substrat 2 mit  $0,31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Versuchsreihe 1 sinkt die Sotalol-Konzentration zunächst bis zum Tag sieben auf  $0,58-0,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und steigt anschließend auf  $0,60-0,70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 21 Tagen an. In Versuchsreihe 2 steigt die Konzentration zunächst in den ersten acht Stunden auf  $0,57-0,74 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Anschließend ist das Absinken der Sotalol-Konzentration auf  $0,45-0,48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 21 Tagen zu beobachten.

Im Impfschlamm liegt die Bezafibrat-Konzentration zu Beginn bei  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und liegt nach 21 Tagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Substrat 1 liegt Bezafibrat in einer Konzentration von  $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor und sinkt nach dem Vermischen mit dem Impfschlamm auf  $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  zum Beginn des Versuchs. Anschließend sinkt die Bezafibrat-Konzentration in der Flüssigphase, sodass sie nach sieben Tagen unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. In Versuchsreihe 2 ist ein Anstieg von  $0,40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  im Substrat 2 auf  $0,97-1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 24 Stunden. Anschließend sinkt die Konzentration auf  $0,67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 21 Tagen.

Bei Atenolol liegen sowohl die Konzentrationen des Impfschlammes, als auch alle Messwerte aus Versuchsreihe 1 unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Substrat 2 liegt eine Atenolol-Konzentration von  $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vor. Zunächst kommt es zu einem Anstieg auf  $0,22-0,27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach acht Stunden Versuchsdauer. Nach sieben Tagen liegt die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die Bisoprolol-Konzentration im Impfschlamm liegt zu Beginn bei  $0,20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und am Ende bei  $0,16-0,21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Versuchsreihe 1 sinkt die Konzentration aus Substrat 1 von  $0,73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  durch das Mischen mit dem Impfschlamm auf  $0,21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  zum Versuchsbeginn. In den ersten acht Stunden findet ein Konzentrationsanstieg auf  $0,32-0,37 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  statt. Anschließend sinkt die Bisoprolol-Konzentration auf das Niveau des Impfschlammes und liegt nach 21 Tagen bei  $0,19-0,21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Versuchsreihe 2 liegt die Konzentration im Substrat 2 unterhalb der Bestimmungsgrenze. Durch das Vermischen mit dem Impfschlamm findet ein Konzentrationsanstieg auf  $0,16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  statt. Anschließend sinkt die Konzentration, sodass nach 8 Stunden  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  gemessen werden und alle folgenden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

# Ergebnisse

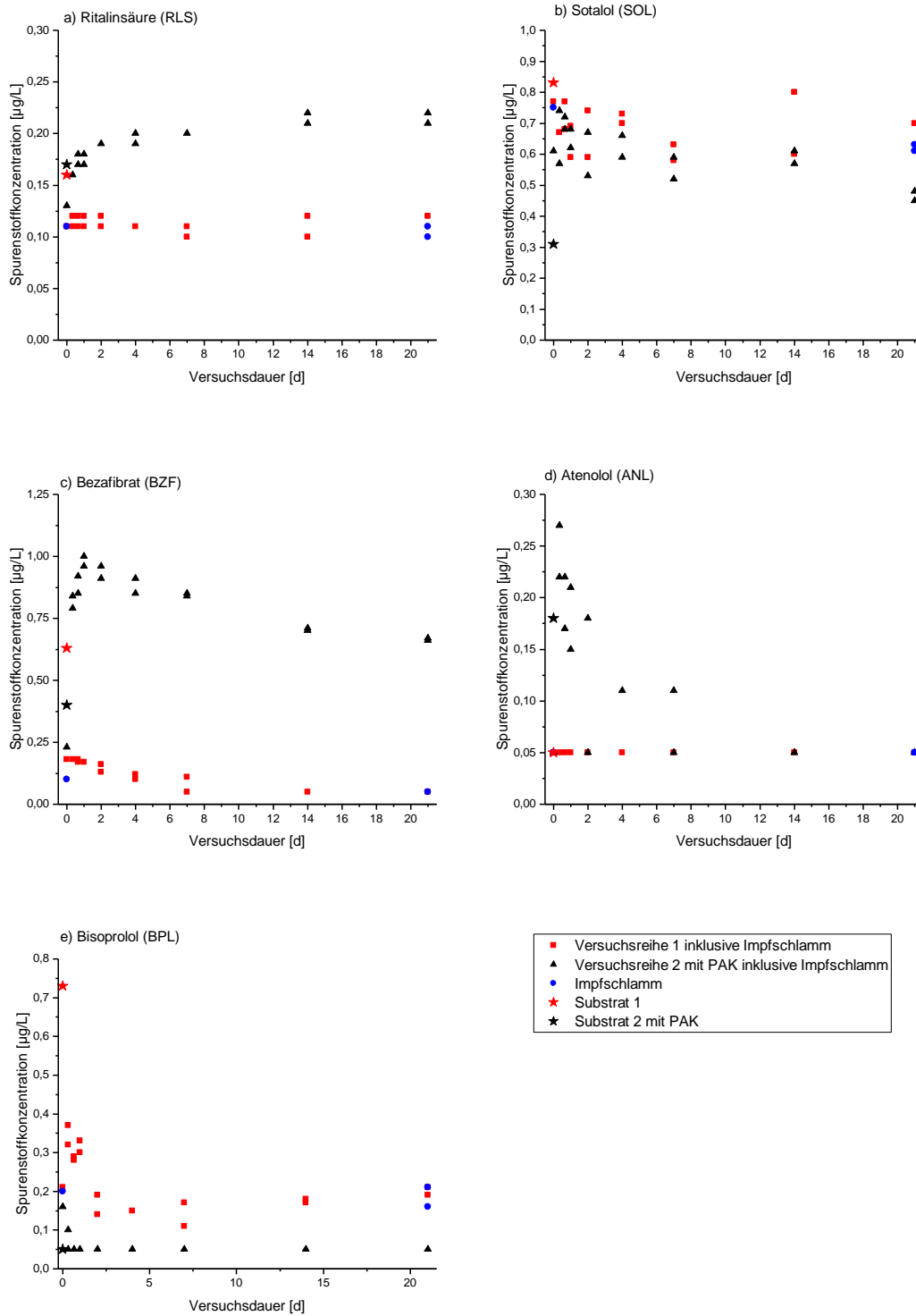


Abbildung 37 Gemessenen Spurenstoffkonzentrationen in der Flüssigphase der anaeroben Batchversuche für die Spurenstoffe Ritalinsäure, Sotalol, Bezafibrat, Atenolol und Bisoprolol über die Versuchsdauer

## Ergebnisse

### Röntgenkontrastmittel

Bei Iopromid ist in beiden Reihen eine Verringerung der Konzentration zwischen Substraten und ausgefaulten Schlämmen zu erkennen. Dabei liegt die Konzentration im Impfschlamm mit  $1,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  deutlich unter der der Substrate 1 mit  $8,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und 2 mit  $12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Daraus resultiert eine Verdünnung der Konzentration nach dem Mischen. Anschließend findet ein Konzentrationsanstieg in beiden Reihen statt bis am Versuchstag vier ein Gleichgewicht erreicht wird. Des Weiteren weist eine höhere Substratkonzentration in Reihe 2 darauf hin, dass Rücklösungen von der PAK im Schlammweg stattfinden. Auch die niedrigere Konzentration im Impfschlamm und der geringere Konzentrationsanstieg in Reihe 1 lassen den Schluss zu, dass der Konzentrationsanstieg nach dem Mischen von der PAK ausgeht.

Im ausgefaulten Impfschlamm liegt die Iopamidol-Konzentration nach 21 Tagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Zu Beginn des Versuchs liegt die Konzentration in der Flüssigphase des Impfschlammes bei  $4,1 \mu\text{g}/\text{L}$ . In Versuchsreihe 1 sinkt die Konzentration durch das Vermischen von Substrat 1 mit dem Impfschlamm von  $14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $4\text{-}5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Über die gesamte Versuchsdauer liegen die Konzentrationen zwischen  $4,4$  und  $5,4 \mu\text{g}/\text{L}$ . Das Substrat 2 mit PAK weist eine Konzentration von  $18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  auf. Durch die Vermischung mit dem Impfschlamm sinkt diese auf  $5,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Anschließend findet eine Rücklösung bis zu einer Versuchsdauer von sieben Tagen auf  $10\text{-}11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  statt. Auf diesem Niveau stagniert die Iopamidol-Konzentration bis zum Versuchsende nach 21 Tagen.

Für Iomeprol liegt die Konzentration in der Flüssigphase des Impfschlammes sowohl zu Beginn als auch zum Ende des Versuchs unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Konzentration in Substrat 1 liegt bei  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  und in Substrat 2 bei  $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Versuchsreihe 1 liegen bis auf jeweils einen Messwert an den Tagen zwei und vier alle Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Versuchsreihe 2 steigt die Konzentration in der Flüssigphase bis zum Tag vier auf  $1,8\text{-}2,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  an. Anschließend sinkt diese auf  $1,3\text{-}1,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 14 Tagen. Nach 21 Tagen liegen die Messwerte für Iomeprol unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Bei Amidotrizoesäure sinkt die Konzentration im Impfschlamm von  $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  zu Beginn auf unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 21 Tagen. Die Konzentrationen in den Substraten liegen bei  $4,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  bei Substrat 1 und bei  $3,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  bei Substrat 2. Beide Versuchsreihen nehmen einen vergleichbaren Verlauf. Bis zu einer Versuchsdauer von vier Tagen kommt es zu einem Konzentrationsanstieg in der Flüssigphase. Anschließend sinkt die Amidotrizoesäure-Konzentration auf  $1,0\text{-}1,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Reihe 1) und  $1,5\text{-}1,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Reihe 2).

### Abbau der organischen Säuren

In Abbildung 38 ist neben den Spurenstoffkonzentrationen der Konzentrationsverlauf der wasserdampfvlüchtigen, organischen Säuren abgebildet. In beiden Versuchsreihen findet der Abbau der organischen Säuren innerhalb der ersten vier Tage statt. In diesem Zeitraum treten auch die größten Konzentrationsgradienten der Spurenstoffe und somit die größten Än-

## Ergebnisse

derungen in der Flüssigphase auf. Der Abbau organischer Säuren ist auf die Acetogenese und Methanogenese zurückzuführen und hat einen Anstieg des pH-Wertes zur Folge.

In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Sorption von Spurenstoffen beschrieben. So bewirkt eine Verschiebung des pH-Wertes eine Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes der Spurenstoffe und somit eine Änderung des Sorptionspotenzials an Schlamm (Narumiya et al. 2013; Urase und Kikuta 2005). Die Änderung des pH-Wertes hat somit direkten Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ -Wert) eines Spurenstoffes (Yang et al. 2016; Narumiya et al. 2013).

In Versuchsreihe 2 (Schlamm mit PAK) ist eine deutliche Abhängigkeit des Konzentrationsverlaufs von Carbamazepin, Diclofenac, Iopromid und Metoprolol von der Konzentration der wasserdampfvlüchtigen, organischen Säuren zu erkennen (Abbildung 38). So stellt sich bei diesen Spurenstoffen ein Gleichgewicht zwischen der Feststoff- und der Flüssigphase mit der Stagnation des Abbaus organischer Säuren unter der Annahme, dass kein biologischer Abbau stattfindet, ein. Ob es sich bei Diclofenac und Iopromid um eine Rücklösung von der PAK oder aus dem Impfschlamm handelt, kann nicht abschließend gesagt werden. Bei Carbamazepin und Metoprolol findet eine weitere Sorption von Spurenstoffen aus der Flüssigphase des Impfschlammes statt. Auch diese stagniert mit dem Ende des Abbaus der organischen Säuren. Bei Sulfamethoxazol liegt die Konzentration bereits nach einem Tag unterhalb der Bestimmungsgrenze, was ein Hinweis auf eine Desorption mit anschließendem biologischem Abbau sein kann. Möglicherweise findet auch eine erneute Sorption mit der Abnahme der organischen Säuren statt, obwohl diese zu dem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgebaut sind.

# Ergebnisse

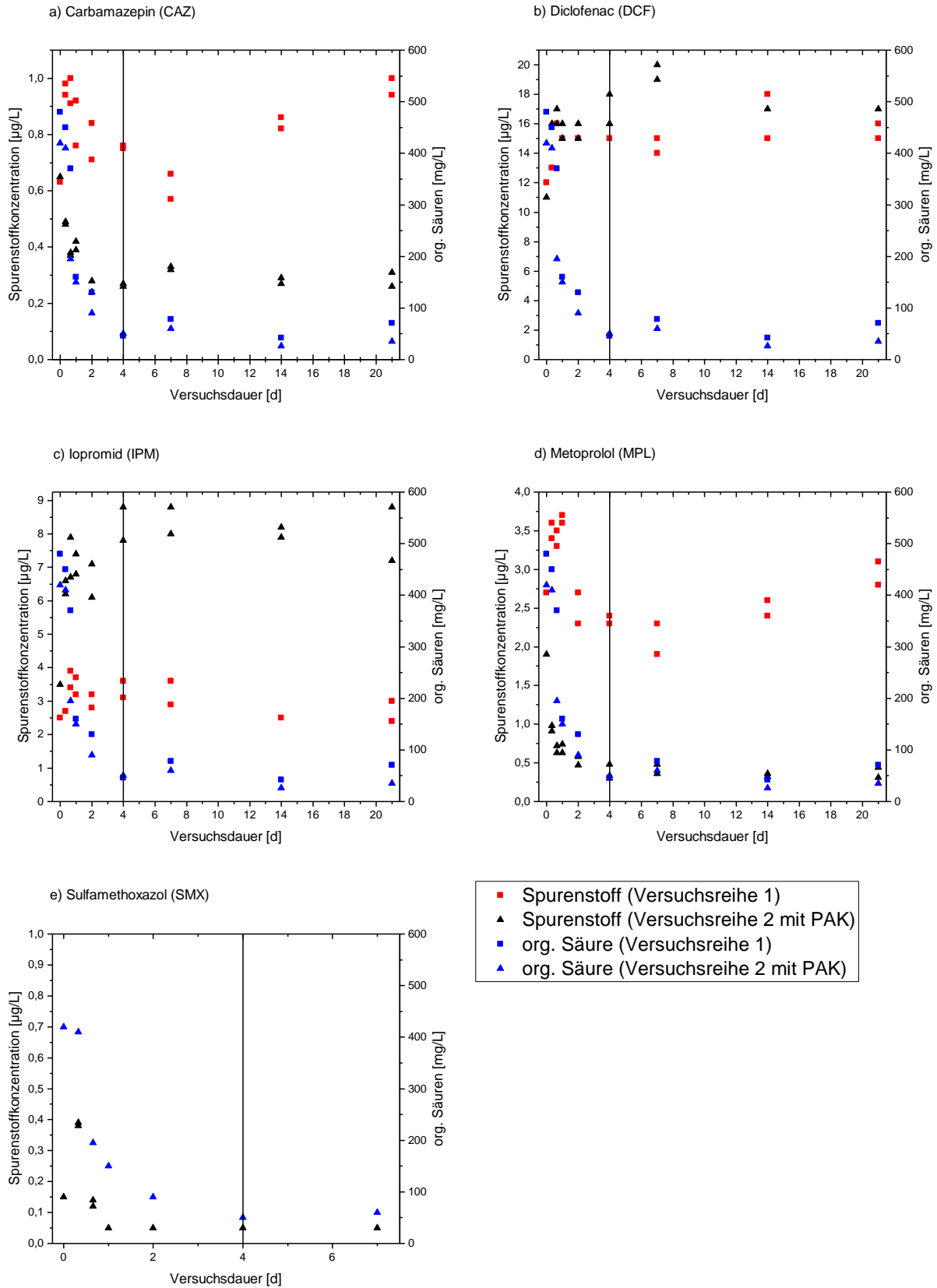


Abbildung 38 Konzentrationsverläufe der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Iopromid, Metoprolol und Sulfamethoxazol sowie der wasserdampfächtigen, organischen Säuren über die Versuchsdauer



### 4.3 Eliminationsraten bei den Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter

#### Kombination aus PAK-Dosierung und Ozonung

In diesem Versuchsaufbau wurde auf der Versuchsanlage eine Kombination der PAK-Dosierung in die Nitrifikationszone und einer Ozonung erprobt. Es wurden PAK-Dosierungen von 5 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> getestet. Die Ozonung war dem Nachklärbecken nachgeschaltet und die Ozondosis wurde konstant auf 3,0 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>·L<sup>-1</sup> eingestellt. Als Indikatorstoffe dienten Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol und Metoprolol. In Abbildung 39 sind die Eliminationsraten der ausgewählten Spurenstoffe in Bezug zu den einzelnen Verfahrensstufen und für die Kombination aus PAK und Ozonung aufgetragen.

Es ist festzustellen, dass durch den Einsatz der Kombination aus PAK und Ozonung die Spurenstoffe etwa in gleichen Größenordnungen eliminiert wurden, wobei zu beachten ist, dass die Startkonzentrationen der Spurenstoffe unterschiedlich waren. Betrachtet man die Verfahrensstufen einzeln, waren die Unterschiede bei den Eliminationsraten der einzelnen Spurenstoffe größer. Metoprolol und 1H-Benzotriazol ließen sich beispielsweise mit PAK besser entfernen. Hingegen konnten Diclofenac und Carbamazepin mit der Ozonung besser eliminiert werden.

Es wurde auch deutlich, dass die höhere PAK-Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> einen Einfluss auf die Gesamteliminationsleistung der Verfahrenskombination hat. Die fünf Indikatorstoffe konnten bei einer PAK-Dosierung von 5 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> im Mittel zu 78% eliminiert werden. Bei einer PAK-Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> lag der Wert bei 96%.

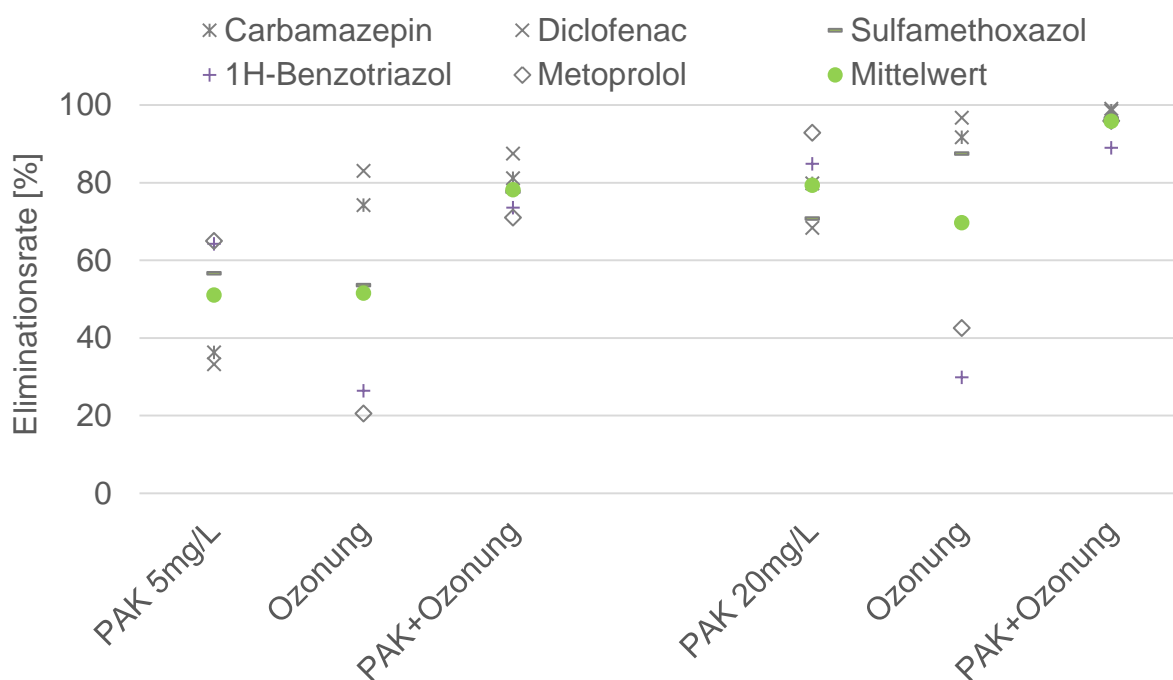


Abbildung 39 Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei der Kombination aus PAK-Dosierung in das Belebtschlammbecken und einer nachgeschalteten Ozonung

## Ergebnisse

In Abbildung 40 ist der Einfluss der spezifischen Ozon-Dosis auf die Eliminationsrate dargestellt. Eine höhere Ozondosis führte tendenziell zu gesteigerten Eliminationsraten. Weiterhin wird deutlich, dass die betrachteten Stoffe sich unterschiedlich gut durch Ozon eliminieren lassen. Besonders Diclofenac und Carbamazepin ließen sich schon bei einer relativ geringen Ozon-Dosis gut reduzieren. Am wenigsten effektiv wirkte sich der Einsatz von Ozon auf die Stoffe 1H-Benzotriazol und Metoprolol aus.

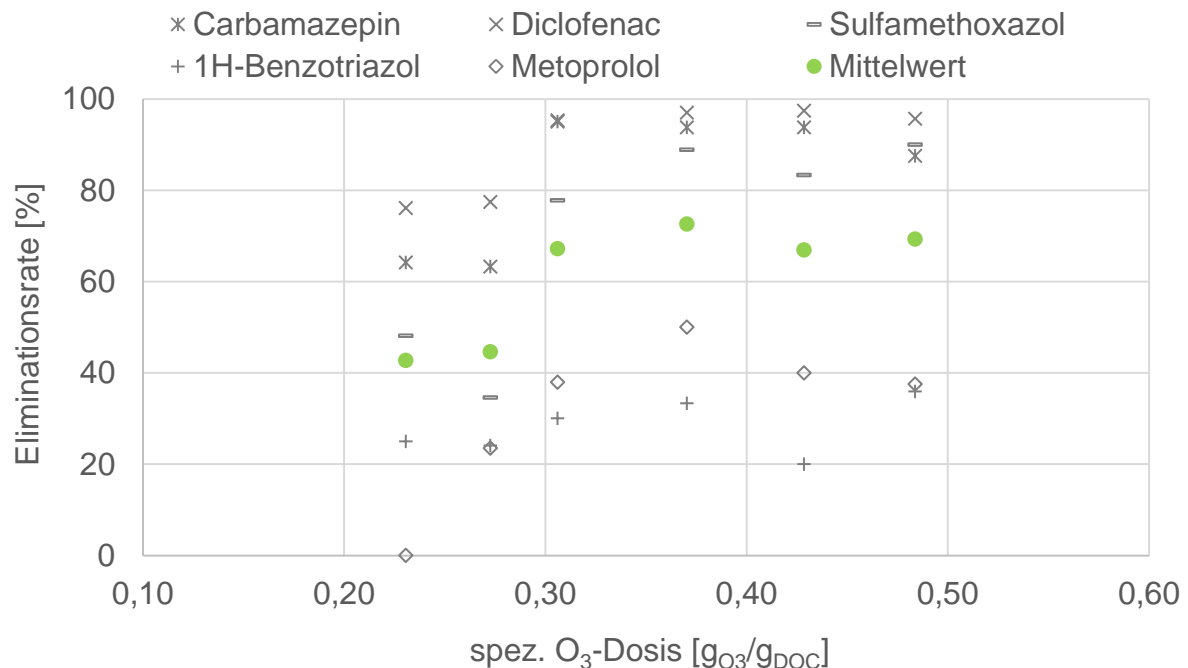


Abbildung 40 Einfluss der Ozondosis auf die Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe

Zusammenfassend wird deutlich, dass durch die Kombination von PAK und Ozon zur Spurenstoffelimination gute Ergebnisse erzielt werden konnten, da nicht alle Stoffe gleich gut mit nur einem Reinigungsverfahren zu entfernen sind. Außerdem zeigt sich der positive Einfluss sowohl einer höheren Ozon- als auch PAK-Dosis auf die Eliminationsraten.

### Kombination aus Ozonung und GAK-Filter

In Abbildung 41 sind die mittleren errechneten Eliminationsraten der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol und Metoprolol für die Ozonung, den GAK-Filter und die Kombination aus Ozonung und GAK-Filter dargestellt. Als Ausgangskonzentrationen wurden für die Ozonung und die Kombination die Konzentration in Nachklärung 2 herangezogen, sodass die Veränderung im Belebtschlammbecken nicht mitbetrachtet wird. Die Eliminationsleistungen im GAK-Filter beziehen sich auf die Konzentrationen im Ablauf der Ozonung. Dargestellt sind die Ergebnisse aus dem Beprobungszeitraum vom 06.06.2017 bis zum 26.10.2017.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass es bei allen betrachteten Spurenstoffen zu einem Abbau durch die Ozonung kommt, der allerdings für jeden betrachteten Spurenstoff sehr unterschiedlich ausfällt. An der Messstelle im Ablauf des GAK-Filters sind alle Spurenstoffe zu über 90% eliminiert.

## Ergebnisse

Auffällig ist, dass Metoprolol und 1H-Benzotriazol durch die Behandlung mit Ozon nur schlecht (zu unter 30 %) reduziert werden. Die Eliminationsraten für Metoprolol decken sich mit den Ergebnissen von Reungoat et al. (2012), die eine Eliminationsrate von etwa 40 % bei einer vergleichbaren spezifischen Ozondosis von  $0,3 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{g}_{\text{DOC}}$  aufzeigten. Die Forschungsgruppe um Reungoat et al. (2012) fand zudem heraus, dass eine Erhöhung der spezifischen Ozondosis auf  $0,8 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{g}_{\text{DOC}}$  zu einer Eliminationsrate von Metoprolol von 50 – 60 % führt. Jekel und Dott (2013) gaben an, dass sich Metoprolol nur mittelmäßig durch eine Ozonung entfernen lässt. Allerdings gaben Jekel und Dott (2013) eine gute Elimination von Metoprolol durch GAK an. Dies ist auch an den Eliminationsraten von über 95 % deutlich zu erkennen. Vergleichbare Eliminationsraten für Metoprolol mit einem GAK-Filter erreichten auch Bornemann et al. (2015) und Nahrstedt et al. (2014). Die Eliminationsraten für 1H-Benzotriazol decken sich mit den angegebenen Eliminationsraten von Jekel und Dott (2013). Abweichend dazu erreichten Knopp et al. (2016) durch den Einsatz von Ozon eine Elimination von 88 % des 1H-Benzotriazols.

Nach Jekel und Dott (2013) lassen sich Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol durch eine Ozonung sehr gut eliminieren. Mit der hier eingesetzten gemittelten spezifischen Ozondosis von  $0,29 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{g}_{\text{DOC}}$  lässt sich allerdings nur Diclofenac um etwa 85 % reduzieren. Die mittlere Eliminationsrate für Carbamazepin lag bei etwa 75 %. Sulfamethoxazol ließ sich nur zu unter 40 % mit der Ozonung reduzieren. Reungoat et al. (2012) erreichte bei einer vergleichbaren Ozondosis für Carbamazepin einen ähnlichen Wert, lag bei Sulfamethoxazol allerdings bei einer Eliminationsrate von 95%. Ursache für diese Unterschiede könnten eine andere Ausgangskonzentration des Sulfamethoxazols oder eine längere Kontaktzeit zwischen Ozon und den Spurenstoffen sein.

Es ist festzustellen, dass die untersuchten Stoffe nach der Behandlung in der Kombination aus Ozonung und GAK-Filter alle um mindestens 90 % reduziert wurden. Diese Eliminationsleistung wurde auch von Knopp et al. (2016) bestätigt. Zu erklären ist dies durch die Tatsache, dass sich durch die Ozonung die Inhaltsstoffe teilweise sehr gut eliminieren lassen. Die Restkonzentrationen der Spurenstoffe bzw. die Spurenstoffe, die mit Adsorption besser zurückgehalten werden können, werden in dem GAK-Filter reduziert.

## Ergebnisse

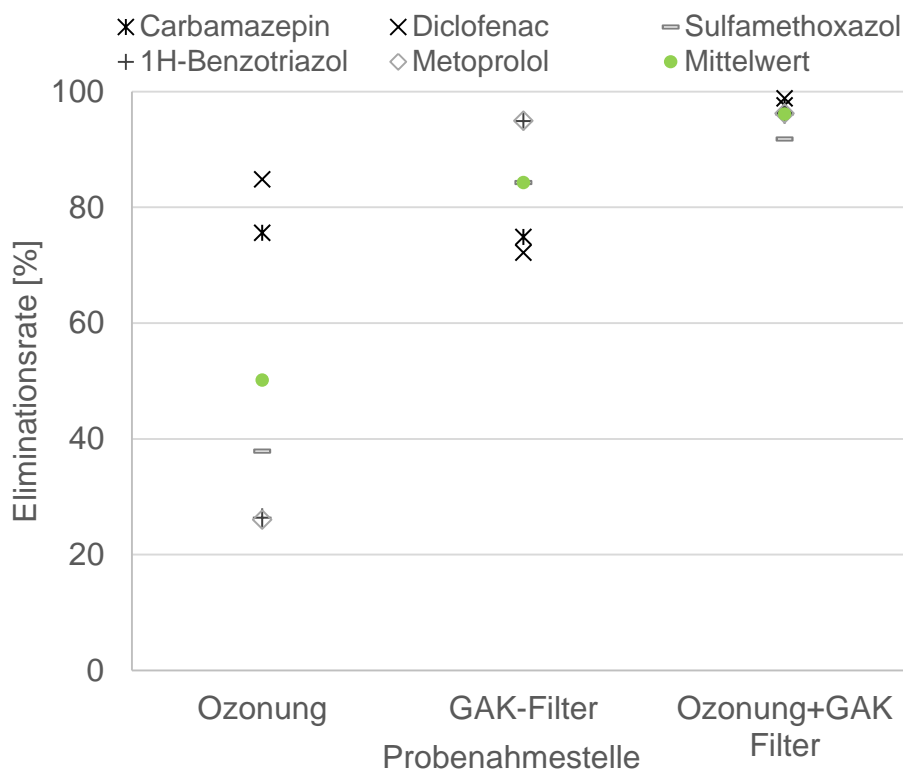


Abbildung 41 Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe in der Ozonung und in dem GAK-Filter

In Abbildung 42 sind für jeden der fünf Spurenstoffe sowie für den Mittelwert die Eliminationsraten in Bezug zu der in jeder Messung zugegebenen spezifischen Ozondosis ( $g_{O_3}/g_{DOC}$ ) aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch eine höhere spezifische Ozondosis die Eliminationsrate für alle betrachteten Stoffe erhöht wird. Allerdings muss zwischen den Stoffen differenziert werden. So wird beispielsweise Diclofenac bereits ab einer spezifischen Ozondosis von  $0,25 g_{O_3}/g_{DOC}$  zu über 80 % abgebaut. Bei Carbamazepin ist dieser Punkt bei einer Dosis von  $0,38 g_{O_3}/g_{DOC}$  erreicht. Für das 1H-Benzotriazol und Metoprolol steigt die Abbauleistung auch bei höheren spezifischen Ozondosen nicht über 44 %. Dies bestätigt die Aussage von Jekel und Dott (2013) über die eingeschränkte Eliminationsleistung von Ozon auf diese beiden Stoffe.

Ergebnisse

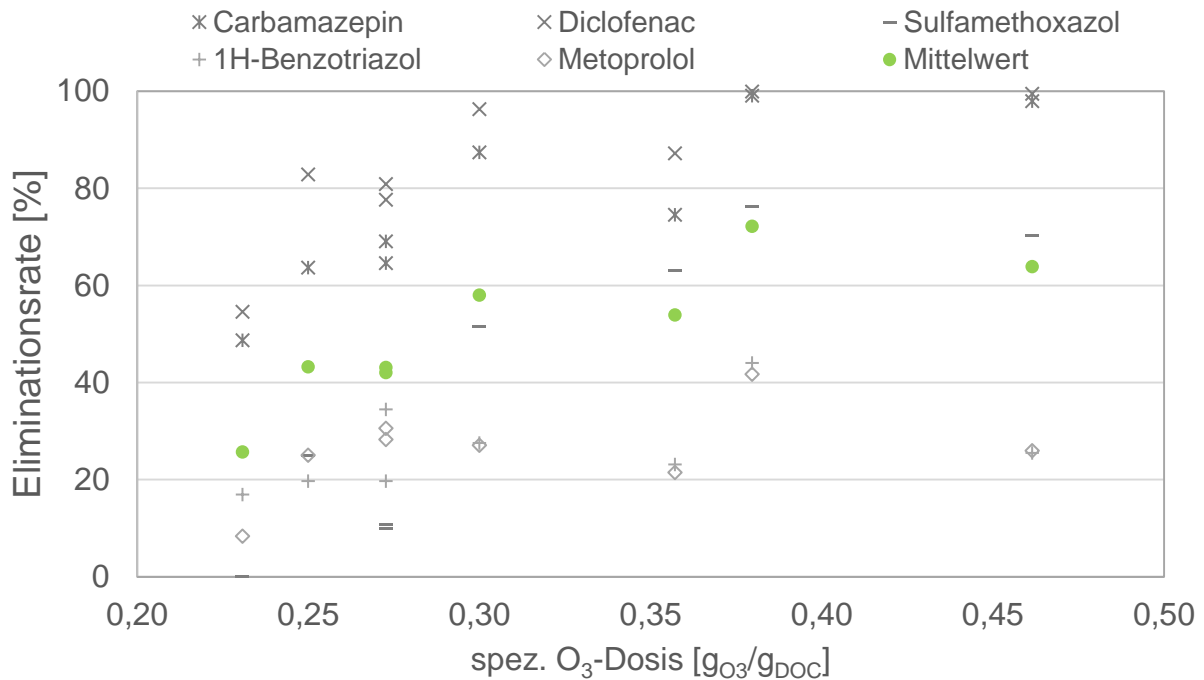


Abbildung 42 Eliminationsraten der fünf Indikatorstoffe für unterschiedliche spezifische Ozondosen

Die einzelnen Eliminationsraten der fünf Indikatursubstanzen sowie deren Mittelwert in Bezug zu den durchgesetzten Bettvolumina sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Eliminationsraten lagen bis zu einem durchgesetzten Bettvolumen von 9200 BV für alle Indikatorstoffe bei über 90 %. Auffällig sind die Ergebnisse bei einem durchgesetzten Bettvolumen von 1750 BV, die deutlich unter den anderen Eliminationsraten liegen. Der Grund dafür konnte nicht genau ermittelt werden. Es ist anzunehmen, dass die schlechteren Eliminationsraten durch Kurzschlussströmungen im GAK-Bett verursacht wurden. Auffällig ist, dass die Eliminationsraten für Sulfamethoxazol ab etwa 7.000 Bettvolumina nur noch 30-50 % betragen und dadurch auch die mittlere Eliminationsrate von 80 % kaum noch erreicht wurde.

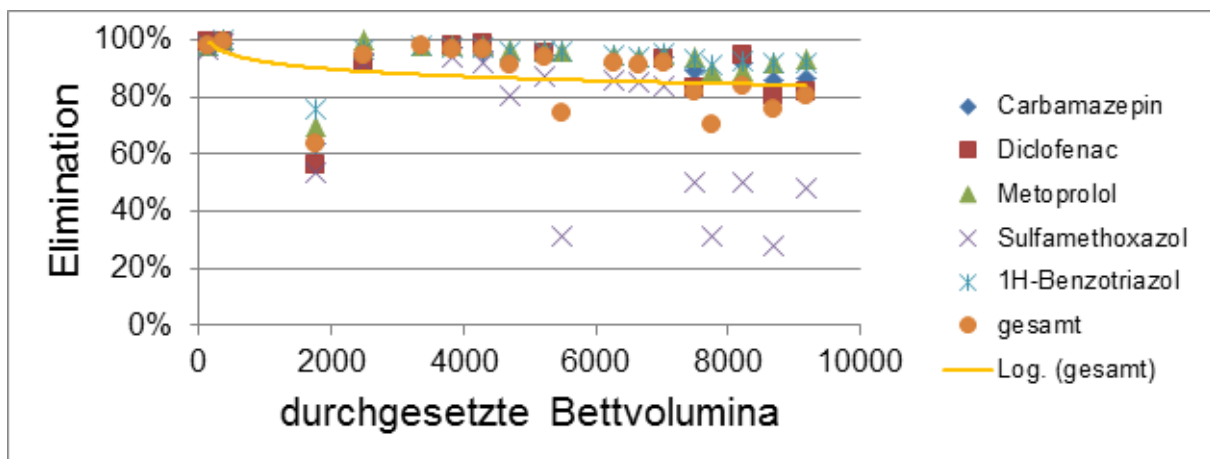


Abbildung 43 Berechnete Eliminationsraten im GAK-Filter nach der Ozonvorbehandlung für die Indikatorstoffe bezogen auf die durchgesetzten Bettvolumina

#### **4.4 Bilanzierung der Spurenstoffe bei der Direktdosierung von PAK**

Für die Spurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin wurden für die Direkt-dosierung von PAK exemplarisch Bilanzen über den Kläranlagenverlauf erstellt. Dazu wurde ein Modell der Versuchsanlage aufgestellt, welches um den Schlammfad (Eindickung, Schlammfäulung, Entwässerung) erweitert wurde (Abbildung 44 und Abbildung 45). Die Daten für die Bilanzen wurden sowohl aus den Versuchen mit PAK von der Versuchsanlage als auch aus den Ergebnissen der Batch-Versuchen zusammengestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Rückbelastung mit Spurenstoffen aus der Schlammfäulung für die betrachteten Stoffe sowohl ohne auch als mit Einsatz von PAK unter 10% liegt. Die Rückbelastung durch das Überstandswasser aus dem Eindicker stellt beim Einsatz von PAK den höheren Teil dar. Insgesamt liegen die Rückbelastungen beim konventionellen Kläranlagenbetrieb bei <5% und beim Einsatz von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  bei <10%.

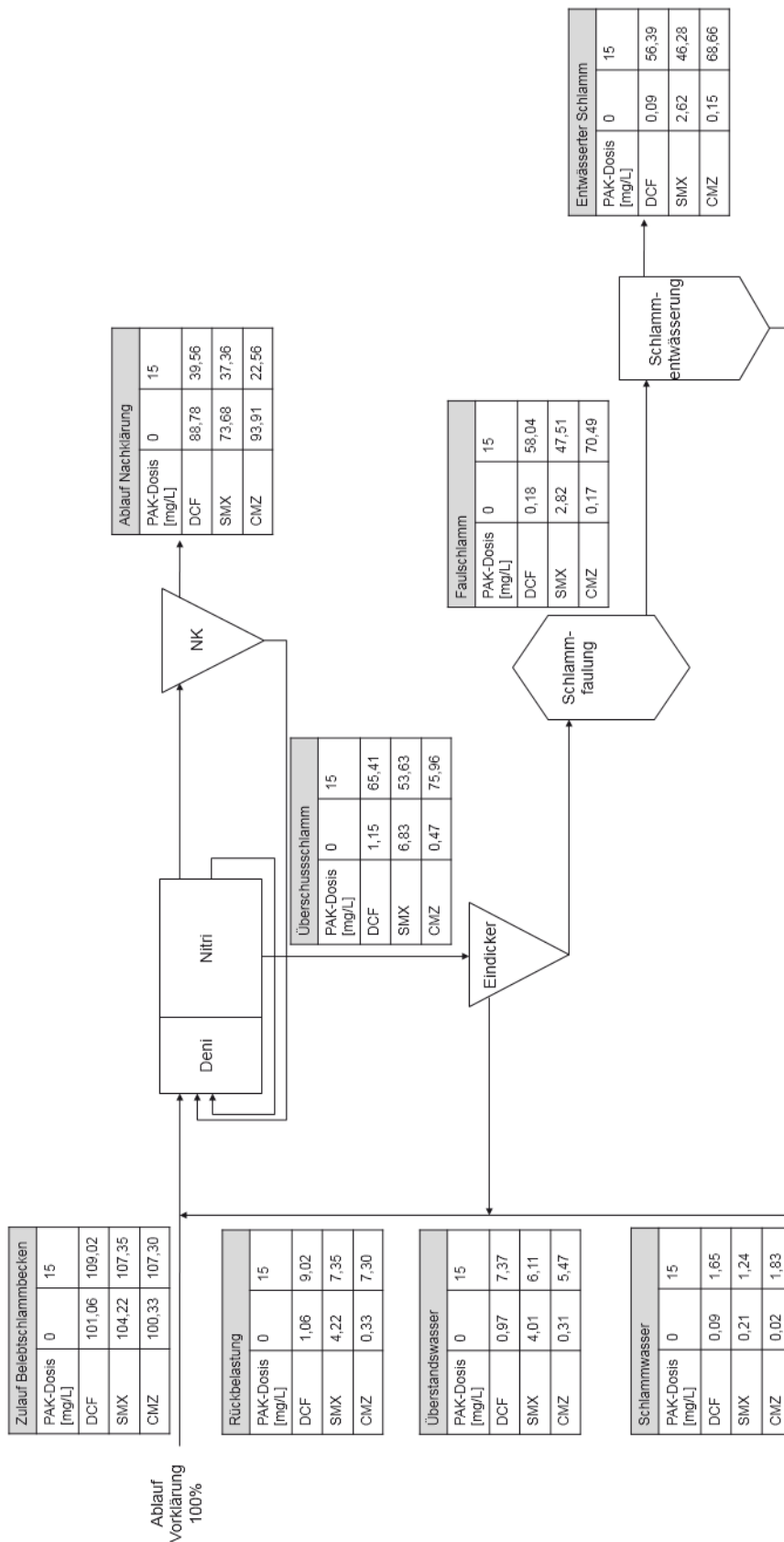


Abbildung 44 Bilanzen der Spurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin über den Kläranlagenverlauf inkl. Schlammppfad ohne PAK und beim Einsatz von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  bei der Direktdosierung (alle Angaben in %)

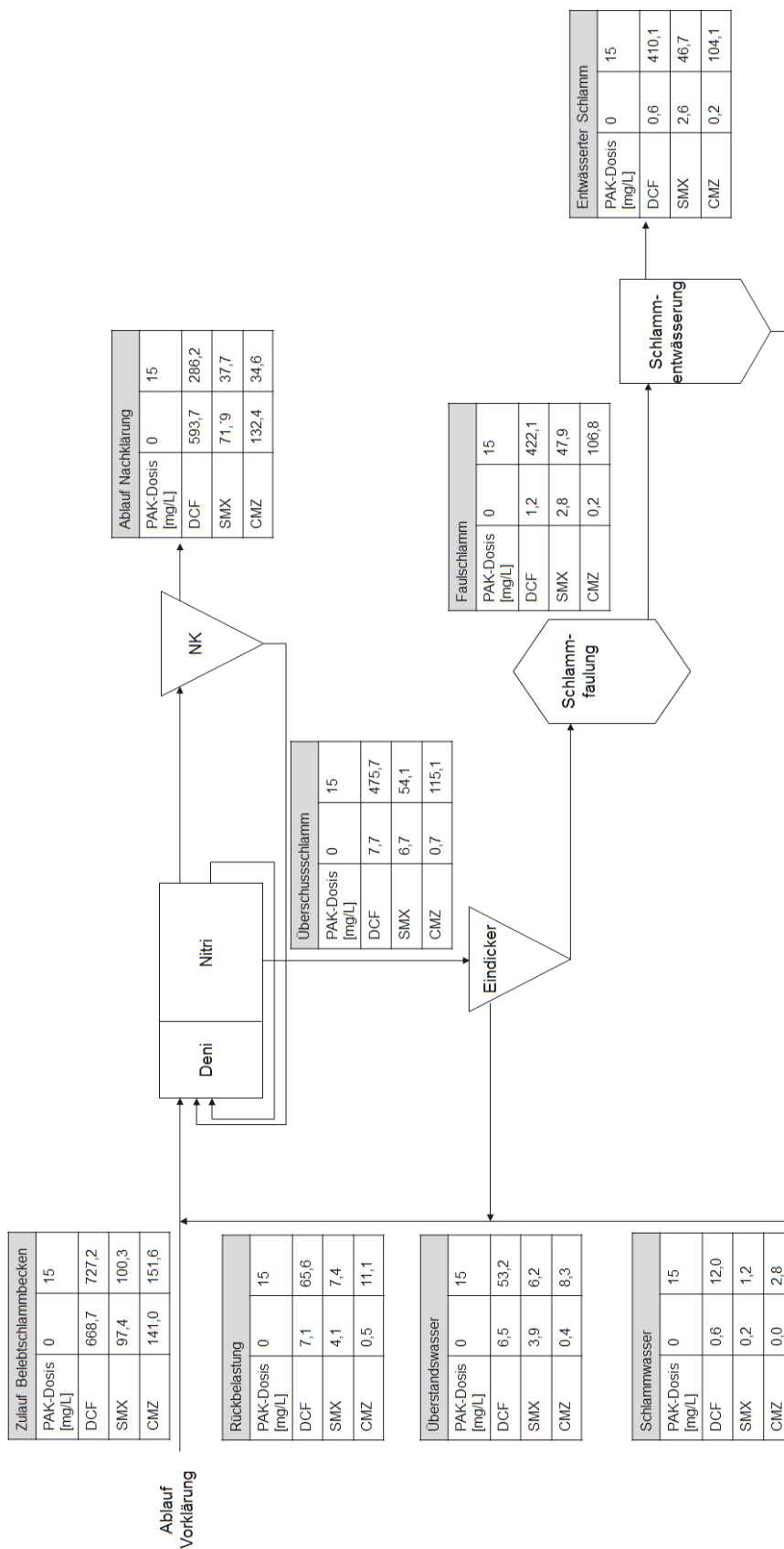


Abbildung 45 Bilanzen der Spurenstofffrachten für die Spurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin über den Kläranlagenverlauf inkl. Schlammfad ohne PAK und beim Einsatz von  $15 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  bei der Direktdosierung (alle Angaben in mg/d)



#### 4.5 Simulation der Spurenstoffe in der PAK-Stufe

Die Ergebnisse werden nach einem 30-tägigen Simulationsdurchlauf jeweils für die Dosierungen von 5, 10 und 15 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> in die PAK-Stufe dargestellt. Die mathematische Simulation erfolgte für die drei beschriebenen Referenzstoffe Diclofenac (Dic), Sulfamethoxazol (Smx) und DOC. Die PAK wurde konstant in den Kontaktreaktor zudosiert und später im Nachklärbecken sedimentiert. Die Zugaben des Flockungshilfsmittels (Praestol E150, Solenis) sowie des Fällmittels (Ferrifloc, Kronos International) wurden in diesem Modell vernachlässigt, sodass nur ein vereinfachtes Simulationsmodell zur Veranschaulichung der Eliminationsleistungen sowie die Validierung der Prozessparameter abgebildet wird. Es werden nur die gemessenen Monatsmittel des Versuchsbetriebes den 30-Tage Simulationsergebnissen gegenübergestellt (Tabelle 24).

Tabelle 24 Simulierte und gemessene Mittelwerte der Konzentrationen der Referenzstoffe im Zulauf und Ablauf der PAK-Stufe

PAK-Dosierung	Dic_zu	Dic_ab_simuliert	Dic_ab_gemessen	Smx_zu	Smx_ab_simuliert	Smx_ab_gemessen
mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
5	3,11	1,01	1,31	0,479	0,108	0,374
10	2,62	0,7	0,637	0,164	0,084	0,098
15	3,84	0,58	0,59	0,396	0,070	0,118

Zusammenfassend zeigte sich, dass mit dem Modell die Abnahme der Spurenstoffkonzentration bei steigender PAK-Dosierung erfolgreich abgebildet werden konnte. Diese Ergebnisse beziehen sich nur auf eine exemplarische Darstellung der mathematischen Simulation von Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen in der PAK-Stufe und bestätigen die Tauglichkeit des von Gehring et al. (2011) entwickelten Modells.

## 5 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen des diesem Bericht zugrundeliegenden Forschungsvorhabens lag auf dem Vergleich der Direktdosierung von Pulveraktivkohle (PAK) in das Belebtschlammbecken mit der Dosierung von PAK in eine nachgeschaltete Stufe, bestehend aus Reaktions- und Sedimentationsbecken sowie einem Sandfilter. Die Versuche wurden auf dem Technikum der Emschergenossenschaft, einer zweistraßigen Versuchskläranlage mit PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> durchgeführt.

Dabei zeigte sich, dass aus einer Erhöhung der PAK-Dosis erwartungsgemäß eine höhere Spurenstoffelimination resultiert. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht linear, sondern der positive Effekt einer Erhöhung der PAK-Dosis auf die Spurenstoffelimination verringert sich mit zunehmender PAK-Dosierung. Hinsichtlich der beiden untersuchten Verfahrensvarianten konnte nachgewiesen werden, dass das nachgeschaltete Verfahren deutlich effizienter ist und hier für die Elimination der meisten Spurenstoffe deutlich weniger Pulveraktivkohle erforderlich ist als bei der Direktdosierung. Um bspw. für die in diesem Forschungsvorhaben als Indikatorstoffe verwendeten Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol das Ziel von im Mittel 80 % Elimination zu erreichen, waren auf dem Technikum in der nachgeschalteten Adsorptionsstufe 5-10 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> (interpoliert 8,5 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>) erforderlich, während bei der Direktdosierung für die gleiche Reinigungsleistung 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> dosiert werden mussten.

Hinsichtlich der Ursachen dieser Beobachtung kann aktuell nur gemutmaßt werden, denkbar sind bspw. eine höhere Konkurrenz um Adsorptionsplätze durch höhere Hintergrundbelastung im Belebtschlamm, eine bessere Ausnutzung der Adsorptionskapazität aufgrund höherer PAK-Dichte im PAK-Reaktor sowie eine Verschlechterung des Stoffübergangs durch die Einbindung der Kohle in den Belebtschlamm.

Dass die Pulveraktivkohle grundsätzlich in den Belebtschlamm eingebunden wird konnte durch regelmäßige Untersuchungen mittels Lichtmikroskop und konfokalem Laser-Scanning-Mikroskop (cLSM) nachgewiesen werden, inwiefern Biofilm auf der Aktivkohle die Adsorption beeinflusst bleibt allerdings unklar. Immerhin konnten umgekehrt keine negativen Einflüsse der PAK auf den Abwasserreinigungsprozess festgestellt werden. Die biologische Abbauleistung und auch die Schlammeigenschaften (Schlammindex etc.) waren sowohl für die Straße mit PAK-Direktdosierung als auch für die Referenzstraße ohne Aktivkohle annähernd identisch.

Auch bei der Behandlung des Überschussschlammes beider Straßen der Versuchsanlage zeigte sich kein signifikanter Einfluss der Pulveraktivkohle. Die mit den Überschussschlämmen in halbtechnischen Faulbehältern ermittelte spezifische Gasproduktion betrug unabhängig von der dosierten PAK-Menge 0,9 L·g<sub>oTR,abgebaut</sub><sup>-1</sup>. Auch die Entwässerungsversuche der ausgefaulten Schlämme mit einer halbtechnischen Kammerfilterpresse zeigten keinen Zusammenhang mit der PAK-Dosis. Vermutlich ist die Pulveraktivkohle viel zu fein, um bspw. als Strukturmaterial die Entwässerung begünstigen zu können.

## Zusammenfassung

Eigentlicher Grund für die Durchführung der Faulversuche war die Untersuchung des Rücklöseverhalten der Spurenstoffe im anaeroben Milieu. Dazu wurden neben den halbtechnischen Faulversuchen auch Batch-Versuche an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Bei mit PAK beladenem Klärschlamm kommt es bei einzelnen Stoffen (bspw. Diclofenac und Iopromid) in der anaeroben Faulung zu Rücklösungen, die auf eine Änderung des pH-Wertes durch den Abbau organischer Säuren in den ersten 4 Tagen zurückzuführen sind. Auch beim Klärschlamm ohne PAK traten in den ersten 4 Tagen die größten Änderungen der Spurenstoffkonzentration in der Flüssigphase auf. Jedoch fanden hier im weiteren Versuchsverlauf weitere Sorptions- und Desorptionsprozesse statt, wohingegen bei der PAK nach 4 Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird und sich die Spurenstoffkonzentration in der Flüssigphase nicht mehr ändert. Ein späterer Anstieg (bspw. von Carbamazepin) im PAK freien Schlamm ist wahrscheinlich der Desorption durch den oTR-Abbau (Hydrolyse) zuzuschreiben. Auch wenn eine umfassende Bilanzierung der Spurenstoffe im Faulbehälter dadurch erschwert wurde, dass die Analyse der Spurenstoffe nur in der gelösten Phase erfolgen konnte, zeigte sich, dass Spurenstoffe im anaeroben Milieu nur in sehr geringem Maße von der Aktivkohle desorbieren und die Rückbelastungen bspw. mit Diclofenac, Sulfamethoxazol oder Carbamazepin im niedrigen einstelligen Prozentbereich liegen.

Ergänzend zum Vergleich der Direktdosierung mit einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe wurden Untersuchungen mit den Verfahrenskombinationen der Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken mit einer Ozonung sowie einer Ozonung mit einem nachgeschalteten GAK-Filter durchgeführt. Diese zeigten gute Ergebnisse im Hinblick auf die Reduktion der fünf betrachteten Indikatorenspurenstoffe 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, und Sulfamethoxazol. Bei einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in das Belebtschlammbecken und einer nachgeschalteten Ozonung mit einer Ozondosis von  $3,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$  konnten alle Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert werden. Auch die Kombination der Ozonung ( $3,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ ) mit einem GAK-Filter zeigte Eliminationsraten für die fünf Referenzstoffe von >80 % bis zu dem betrachteten durchgesetzten Bettvolumen von 9200 BV.

Ein Thema, welches nicht Gegenstand des Projektantrags, jedoch Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein sollte, ist die Problematik des Aktivkohleschlupfs. Sowohl im Ablauf der Nachklärung der Straße mit Direktdosierung als auch im Ablauf des Sandfilters wurden schwarze Partikel gefunden, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um Pulveraktivkohle handelt, deren Menge aber leider nicht genauer quantifiziert werden konnte. Da beladene Pulveraktivkohle möglicherweise auf verschiedene Weise (Desorption von Spurenstoffe, Kolmation der Gewässersohle etc.) die aquatische Umwelt beeinflusst, sollten Größenordnung und Wirkung des Aktivkohleschlupfs aus Kläranlagen näher untersucht werden.

Mit Blick auf zukünftige Machbarkeitsstudien zur Umsetzung einer vierten Reinigungsstufe bleibt festzuhalten, dass für die Direktdosierung mit deutlich höheren PAK-Dosierungen gerechnet werden muss, als dies bei einer nachgeschalteten Anlage nach dem Ulmer Verfahren der Fall wäre. Dennoch kann die Direktdosierung je nach Randbedingung das Verfahren der Wahl sein, da ihre Umsetzung mit deutlich geringerem baulichen Aufwand und entsprechend niedrigeren Investitionskosten verbunden ist. Kombinationen von Aktivkohle und Ozon

## Zusammenfassung

ermöglichen eine sehr gute Spurenstoffelimination, bedeuten allerdings sehr hohe Investitionen und „doppelten“ Betriebsaufwand. Sowohl für Ozonung als auch für Pulveraktivkohle ist stets zu prüfen, inwiefern eine Nachbehandlung erforderlich ist, um den positiven Effekt nicht durch Transformationsprodukte oder Aktivkohleschlupf zu schmälern.

## **Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten**

### **Veröffentlichungen**

Evers, M., Lange, R.-L., Jagemann, P., Teichgräber, B., Heinz, E., Lübken, M., Wichern, M. (2017): Vergleichende Untersuchungen zur Direktdosierung und nachgeschalteten Dosierung von Pulveraktivkohle. Korrespondenz Abwasser, Abfall, 64, 12.

Lange, R.-L., Teichgräber, B. (2017): Spurenstoffelimination aus Abwasser mittels Pulveraktivkohle. GWF – Wasser, Abwasser, 11.

Teichgräber, B., Jagemann, P., Lange, R.-L., Phan, L.-C., Evers, M., Wichern, M., Baumgarten, S., Klocke, J. (2017): Technischer Vergleich unterschiedlicher Konzepte zur Spurenstoffelimination mittels Pulveraktivkohleadsorption. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Band 245. Hrsg. Pinnekamp, J., Aachen.

Wichern, M., Evers, M. (2018): Removal of Micropollutants and Effects on River Water Quality. Vortrag im Rahmen der Ruhr lecture: River-Ecosystems in Transformation – Conversion of the Emscher. Universität Duisburg-Essen, Ruhr-Universität Bochum, TU Dortmund, Emschergenossenschaft.

### **Bachelor- und Masterarbeiten**

Alfes, Karsten (2016): Halbtechnische Untersuchungen zum Vergleich direkter und nachgeschalteter Pulveraktivkohledosierung hinsichtlich ihres Einflusses auf Belebtschlamm und Spurenstoffadsorption. Masterarbeit. Emschergenossenschaft und Ruhr-Universität Bochum.

Barfeld, Fabian (2016): Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland und Verbleib in der aquatischen Umwelt. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Brandenburg, Julia (2017): Temperaturabhängigkeit bei der Elimination organischer Spurenstoffe unter aeroben Bedingungen sowie der Einfluss von Pulveraktivkohle. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Esau, Lena (2016): Bestimmung der Auswirkung von Pulveraktivkohledosierung auf die Belebtschlammbiozönose mittels qPCR. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Hohfeld, Julian (2017): Modellierung des Spurenstoffverbleibs bei der Abwasserbehandlung mit Pulveraktivkohle auf einer halbtechnischen Versuchsanlage. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Hörster, Tim (2015): Planung eines Aktivkohlefilters im Labormaßstab zur Spurenstoffentfernung aus Abwasser. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Jaksits, Lisamarie (2017): Untersuchungen zur Auswirkung von Pulveraktivkohle auf die Schlammbehandlung in halbtechnischen Faulversuchen. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Kenter, Sebastian (2016): Vergleichende Untersuchungen und Optimierung der direkten und nachgeschalteten Pulveraktivkohledosierung hinsichtlich der Ablaufqualität. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

## Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten

Lauterbach, Susanne (2015): Vergleichende Betrachtungen von Ozonung und PAK-Zudosierung zur Spurenstoffelimination im Hinblick auf betriebliche Aspekte beim Einsatz auf großtechnischen Kläranlagen. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Türksoy, Önder (2016): Bilanzierung von Pulveraktivkohle für zwei Verfahrensvarianten der adsorptiven Spurenstoffentfernung auf dem Technikum. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

### **Projektarbeiten**

Bautz, Nicolas (2016): Erarbeitung von Betriebseinstellungen für die Ozonanlage auf dem Technikum hinsichtlich einer optimalen Spurenstoffelimination. Projektarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Hohlfeld, Julian (2016): Planung von Batch-Versuchen zur Untersuchung des Rücklöseverhaltens ausgewählter Spurenstoffe von PAK im anaeroben Milieu. Projektarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Kückmann, Thomas (2015): Energetische Betrachtung der Belebung sowie der PAK-Dosierungsvarianten der halbtechnischen Kläranlage auf dem Technikum. Projektarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

Langerwisch, Jens (2016): Inbetriebnahme der Anaerobstufe auf dem Technikum zur vergleichenden Untersuchung des Faulverhaltens von Schlämmen mit und ohne Pulveraktivkohle. Projektarbeit. Ruhr-Universität Bochum.

## Literaturverzeichnis

Abegglen, C.; Escher, B.; Hollender, J.; Koepke, S.; Ort, C.; Peter, A. et al. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.

Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern.

Abegglen C.; Siegrist H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen.

Altmann, Johannes; Zietzschmann, Frederik; Geiling, Eva-Linde; Ruhl, Aki Sebastian; Sperlich, Alexander; Jekel, Martin (2015): Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. In: *Chemosphere* 125, S. 198–204. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.061.

Arge Spurenstoffe NRW (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen: Schlussbericht Phase 1. MKULNV.

Bahlmann, Arnold; Brack, Werner; Schneider, Rudolf J.; Krauss, Martin (2014): Carbamazepine and its metabolites in wastewater. Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. In: *Water research* 57, S. 104–114. DOI: 10.1016/j.watres.2014.03.022.

Behera, Shishir Kumar; Kim, Hyeong Woo; Oh, Jeong-Eun; Park, Hung-Suck (2011): Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. In: *The Science of the total environment* 409 (20), S. 4351–4360. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.

BLAC (2003): Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Hg. v. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit. Berlin.

Bornemann, C.; Alt, K.; Böhm, F.; Hachenberg, M.; Kolisch, G.; Nahrstedt, A. (2015): Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).

Braga, Olga; Smythe, George A.; Schäfer, Andrea I.; Feitz, Andrew J. (2005): Fate of Steroid Estrogens in Australian Inland and Coastal Wastewater Treatment Plants. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (9), S. 3351–3358. DOI: 10.1021/es0501767.

Buerge, Ignaz J.; Buser, Hans-Rudolf; Kahle, Maren; Müller, Markus D.; Poiger, Thomas (2009): Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment. An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. In: *Environ. Sci. Technol.* 43 (12), S. 4381–4385. DOI: 10.1021/es900126x.

Burgard, Daniel A.; Fuller, Rick; Becker, Brian; Ferrell, Rebecca; Dinglasan-Panlilio, M. J. (2013): Potential trends in Attention Deficit Hyperactivity Disorder (ADHD) drug use on a col-

## Literaturverzeichnis

lege campus. Wastewater analysis of amphetamine and ritalinic acid. In: *The Science of the total environment* 450-451, S. 242–249. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.020.

Carballa, Marta; Omil, Francisco; Lema, Juan M. (2005): Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. In: *Water research* 39 (19), S. 4790–4796. DOI: 10.1016/j.watres.2005.09.018.

Carballa, Marta; Omil, Francisco; Lema, Juan M.; Llompарт, María; García-Jares, Carmen; Rodríguez, Isaac et al. (2004): Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. In: *Water research* 38 (12), S. 2918–2926. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.029.

Carballa, Marta; Omil, Francisco; Ternes, Thomas; Lema, Juan M. (2007): Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. In: *Water research* 41 (10), S. 2139–2150. DOI: 10.1016/j.watres.2007.02.012.

Choi, Kyungho; Kim, Younghee; Park, Jeongim; Park, Chan Koo; Kim, MinYoung; Kim, Hyun Soo; Kim, Pangyi (2008): Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. In: *The Science of the total environment* 405 (1-3), S. 120–128. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.038.

Clausen, K.; Lübken, M.; Wichern, M.; Pehl, B.; Bendt, T.; Börgers, A.; Türk, J. (2014): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktivierter Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken. Abschlussbericht.

Clausen, K., Lübken, M., Pehl, B., Bendt, T., Wichern, M. (2014): Einsatz reaktivierter Aktivkohle von Wasserwerken zur Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen am Beispiel Düsseldorf. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61, 11.

Cleuvers, Michael (2005): Initial risk assessment for three beta-blockers found in the aquatic environment. In: *Chemosphere* 59 (2), S. 199–205. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.090.

DWA (2000): ATV-DVWK-A 131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Stand: Mai 2000. Hennef: GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V (ATV-DVWK-Regelwerk, A 131).

DWA (2015): Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen. Stand: April 2015. Hennef: DWA (DWA-Themen, 2015,3).

Europäische Union (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik Text von Bedeutung für den EWR.

Evgenidou, Eleni N.; Konstantinou, Ioannis K.; Lambropoulou, Dimitra A. (2015): Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters. A review. In: *The Science of the total environment* 505, S. 905–926. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.021.



## Literaturverzeichnis

- Fahlenkamp, H.; Nöthe, T.; Nowotny, N.; Kraft, A.; Obenaus, F.; Jagemann, P. (2006): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 2. Abschlussbericht.
- Fleiner, J.; Wittmer, A., Siegrist, H.; Böhler, M. (2015): Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung. Abschlussbericht, gerichtet an das Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- Furtman, K. (2014): ECHO-Stoffbericht Ritalin®/Ritalinsäure. Hg. v. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Recklinghausen.
- Gan, Zhiwei; Sun, Hongwen; Feng, Biting; Wang, Ruonan; Zhang, Yanwei (2013): Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin, China. In: *Water research* 47 (14), S. 4928–4937. DOI: 10.1016/j.watres.2013.05.038.
- Gehring, T.; Lübken, M.; Wichern, M. (2011): in: Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Abschlussbericht, gerichtet an das MKULNV NRW. Hg. v. T. Grünebaum.
- Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Menger-Krug, E.; Marscheider-Weidemann, F.; Fuchs, S.; Toshovski, S. et al. (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer.
- Huggett, D. B.; Stoddard, K. I. (2011): Effects of the artificial sweetener sucralose on *Daphnia magna* and *Americamysis bahia* survival, growth and reproduction. In: *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association* 49 (10), S. 2575–2579. DOI: 10.1016/j.fct.2011.06.073.
- Jekel, M.; Dott, W. (2013): RISKWA Leitfaden: Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. Abschlussbericht, gerichtet an das BMBF.
- Jelic, Aleksandra; Fatone, Francesco; Di Fabio, Silvia; Petrovic, Mira; Cecchi, Franco; Barcelo, Damia (2012): Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment. In: *The Science of the total environment* 433, S. 352–361. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.059.
- Jelic, Aleksandra; Gros, Meritxell; Ginebreda, Antoni; Cespedes-Sánchez, Raquel; Ventura, Francesc; Petrovic, Mira; Barcelo, Damia (2011): Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. In: *Water research* 45 (3), S. 1165–1176. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.010.
- Kang, Jeong-Hun; Asai, Daisuke; Aasi, Daisuke; Katayama, Yoshiki (2007): Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. In: *Critical reviews in toxicology* 37 (7), S. 607–625. DOI: 10.1080/10408440701493103.
- Knopp, Gregor; Prasse, Carsten; Ternes, Thomas A.; Cornel, Peter (2016): Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent

## Literaturverzeichnis

through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. In: *Water research* 100, S. 580–592. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.069.

Knopp, J. (2010): Beurteilung der Entwässerbarkeit von Klärschlämmen. In: *Filtrieren und Separieren* (4).

Köck-Schulmeyer, Marianne; Villagrasa, Marta; López de Alda, Miren; Céspedes-Sánchez, Raquel; Ventura, Francesc; Barceló, Damià (2013): Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. In: *The Science of the total environment* 458-460, S. 466–476. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.010.

Kormos, Jennifer Lynne; Schulz, Manoj; Ternes, Thomas A. (2011): Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. In: *Environmental science & technology* 45 (20), S. 8723–8732. DOI: 10.1021/es2018187.

Kouloumbos, V. N.; Schäffer, A.; Corvini, P. F-X (2008): Impact of sewage sludge conditioning and dewatering on the fate of nonylphenol in sludge-amended soils. In: *Water research* 42 (14), S. 3941–3951. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.027.

Kovalova, Lubomira; Siegrist, Hansruedi; Gunten, Urs von; Eugster, Jakob; Hagenbuch, Martina; Wittmer, Anita et al. (2013): Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. In: *Environmental science & technology* 47 (14), S. 7899–7908. DOI: 10.1021/es400708w.

Lange, Frank T.; Scheurer, Marco; Brauch, Heinz-J (2012): Artificial sweeteners--a recently recognized class of emerging environmental contaminants. A review. In: *Analytical and bio-analytical chemistry* 403 (9), S. 2503–2518. DOI: 10.1007/s00216-012-5892-z.

LANUV (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie. LANUV-Fachbericht 2. Hg. v. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Recklinghausen.

Letzel, Marion; Weiss, Klaus; Schüssler, Walter; Sengl, Manfred (2010): Occurrence and fate of the human pharmaceutical metabolite ritalinic acid in the aquatic system. In: *Chemosphere* 81 (11), S. 1416–1422. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.018.

Luo, Yunlong; Guo, Wenshan; Ngo, Huu Hao; Nghiem, Long Duc; Hai, Faisal Ibney; Zhang, Jian et al. (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. In: *The Science of the total environment* 473-474, S. 619–641. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Mailler, R.; Gasperi, J.; Chebbo, G.; Rocher, V. (2014): Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 34 (7), S. 1217–1226. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.03.028.

Malmborg, Jonas; Magnér, Jörgen (2015): Pharmaceutical residues in sewage sludge. Effect of sanitization and anaerobic digestion. In: *Journal of environmental management* 153, S. 1–10. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.01.041.

## Literaturverzeichnis

- Margot, Jonas; Kienle, Cornelia; Magnet, Anoÿs; Weil, Mirco; Rossi, Luca; Alencastro, Luiz Felipe de et al. (2013): Treatment of micropollutants in municipal wastewater. Ozone or powdered activated carbon? In: *The Science of the total environment* 461-462, S. 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- Marti, Erica J.; Batista, Jacimaria R. (2014): Impact of secondary treatment types and sludge handling processes on estrogen concentration in wastewater sludge. In: *The Science of the total environment* 470-471, S. 1056–1067. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.070.
- Martín, Julia; Santos, Juan Luis; Aparicio, Irene; Alonso, Esteban (2015): Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments. Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. In: *The Science of the total environment* 503-504, S. 97–104. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.089.
- Metzger, Steffen (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser: Oldenbourg-Industrieverl.
- Muller, Mathieu; Rabenoelina, Fanja; Balaguer, Patrick; Patureau, Dominique; Lemenach, Karin; Budzinski, Hélène et al. (2008): CHEMICAL AND BIOLOGICAL ANALYSIS OF ENDOCRINE-DISRUPTING HORMONES AND ESTROGENIC ACTIVITY IN AN ADVANCED SEWAGE TREATMENT PLANT. In: *Environ Toxicol Chem* 27 (8), S. 1649. DOI: 10.1897/07-519.1.
- Musson, Stephen E.; Campo, Pablo; Tolaymat, Thabet; Suidan, Makram; Townsend, Timothy G. (2010): Assessment of the anaerobic degradation of six active pharmaceutical ingredients. In: *The Science of the total environment* 408 (9), S. 2068–2074. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.11.042.
- Nahrstedt, A. (2015): Großtechnische Versuche zur Elimination von Spurenstoffen auf der Kläranlage Harsewinkel. Einsatz granulierter Aktivkohle. Abschlussbericht, gerichtet an das MKULNV.
- Nahrstedt, A.; Burbaum, H.; Mauer, C.; Alt, K.; S  rder, T.; Fritzsche, J. (2014): Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandskl  rwerk „Obere Lutter“. In: *Korrespondenz Abwasser, Abfall* (61).
- Nahrstedt, A.; Rohn, A.; Alt, K.; Schlösser, F.; Merten, M.; Müller, M. et al. (2016): Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle im Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen, Abschlussbericht, gerichtet an das MKULNV.
- Narumiya, Masanori; Nakada, Norihide; Yamashita, Naoyuki; Tanaka, Hiroaki (2013): Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. In: *Journal of hazardous materials* 260, S. 305–312. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.032.
- Neset, Tina-Simone Schmid; Singer, Heinz; Longr  e, Philipp; Bader, Hans-Peter; Scheidegger, Ruth; Wittmer, Anita; Andersson, Jafet Clas Martin (2010): Understanding consumption-related sucralose emissions - A conceptual approach combining substance-flow

analysis with sampling analysis. In: *The Science of the total environment* 408 (16), S. 3261–3269. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.003.

Nicolet-Mißbeck, Laure (2000): Untersuchungen zur Mehrfachbeladung von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung. Dissertation. München: Oldenbourg-Industrieverl. (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 159).

Obrecht, J.; M. Thomann; Holinger, Stoll, J.-M.; K. Frank; M. Sobaszekiewicz; M. Boller; Freisler, P. (2015): PAK-Dosierung ins Belebungsverfahren. In: *Aqua&Gas* (2), S. 20–32.

Pillard, David A.; Cornell, Jeffrey S.; DuFresne, Doree L.; Hernandez, Mark T. (2001): Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species. In: *Water research* 35 (2), S. 557–560. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00268-2.

Plötner, J.; Matschke, J. (2012): Akut-toxische, subletale und indirekte Wirkungen von Glyphosat und glyphosathaltigen Herbiziden auf Amphibien – eine Übersicht. In: *Zeitschrift für Feldherpetologie* (19).

Radjenović, Jelena; Petrović, Mira; Barceló, Damià (2009): Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. In: *Water research* 43 (3), S. 831–841. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.043.

Reddersen, K. (2004): Das Verhalten von Arzneimittelrückständen im Wasserkreislauf Berlins. Dissertation. Berlin.

Reemtsma, Thorsten; Miehe, Ulf; Duennbier, Uwe; Jekel, Martin (2010): Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle. Occurrence and removal of benzotriazoles. In: *Water research* 44 (2), S. 596–604. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.016.

Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Argaud, F. X.; Gernjak, W.; Keller, J. (2012): Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. In: *Water research* 46 (3), S. 863–872. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.064.

Rödel, S.; Günthert, F. (2013): Bewertung vorhandener Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht.

Rosal, Roberto; Rodríguez, Antonio; Perdigón-Melón, José Antonio; Petre, Alice; García-Calvo, Eloy; Gómez, María José et al. (2010): Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. In: *Water research* 44 (2), S. 578–588. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.004.

Rosenwinkel, K.-H.; H. Kroiss; N. Dichtl; C.-F. Seyfried; P. Weiland (2015): *Anaerobtechnik*. Berlin: Springer.

Samaras, Vasilios G.; Stasinakis, Athanasios S.; Thomaidis, Nikolaos S.; Mamais, Daniel; Lekkas, Themistokles D. (2014): Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. In: *Bioresource technology* 162, S. 365–372. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.154.

## Literaturverzeichnis

Scheurer, Marco; Michel, Amandine; Brauch, Heinz-Jürgen; Ruck, Wolfgang; Sacher, Frank (2012): Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanyurea in the environment and during drinking water treatment. In: *Water research* 46 (15), S. 4790–4802. DOI: 10.1016/j.watres.2012.06.019.

DIN38 414-8, 1985: Schlamm und Sedimente. Bestimmung des Faulverhaltens.

Schwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Hartmann, G.; Ott, B. (2002): Wirkungen von Umwelt-östrogenen auf Fische. Monitoring-Untersuchungen an Oberflächengewässern und Kläranlagen.

Semblante, Galilee U.; Hai, Faisal I.; Huang, Xia; Ball, Andrew S.; Price, William E.; Nghiem, Long D. (2015): Trace organic contaminants in biosolids. Impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives. In: *Journal of hazardous materials* 300, S. 1–17. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.037.

Stasinakis, Athanasios S. (2012): Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. In: *Bioresource technology* 121, S. 432–440. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.074.

Stasinakis, Athanasios S.; Thomaidis, Nikolaos S.; Arvaniti, Olga S.; Asimakopoulos, Alexandros G.; Samaras, Vasilios G.; Ajibola, Akinranti et al. (2013): Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. In: *The Science of the total environment* 463-464, S. 1067–1075. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.087.

Stehmann, A. (2007): Entwicklung und Anwendung chemisch – analytischer Verfahren zur Bestimmung endokrin wirksamer Substanzen. Dissertation. Aachen.

DIN38409-2, 1987: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen. Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes.

Ternes, T.; Kreckel, P.; Mueller, J. (1999): Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — II. Aerobic batch experiments with activated sludge. In: *Science of The Total Environment* 225 (1-2), S. 91–99. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00335-0.

Ternes, Thomas A.; Herrmann, Nadine; Bonerz, Matthias; Knacker, Thomas; Siegrist, Hansruedi; Joss, Adriano (2004): A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. In: *Water research* 38 (19), S. 4075–4084. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.015.

Ternes, Thomas A.; Stüber, Jeannette; Herrmann, Nadine; McDowell, Derek; Ried, Achim; Kampmann, Martin; Teiser, Bernhard (2003): Ozonation. A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? In: *Water research* 37 (8), S. 1976–1982. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00570-5.

Trautwein, Christoph; Berset, Jean-Daniel; Wolschke, Hendrik; Kümmerer, Klaus (2014): Occurrence of the antidiabetic drug Metformin and its ultimate transformation product

## Literaturverzeichnis

Guanylurea in several compartments of the aquatic cycle. In: *Environment international* 70, S. 203–212. DOI: 10.1016/j.envint.2014.05.008.

Trautwein, Christoph; Kümmerer, Klaus (2011): Incomplete aerobic degradation of the anti-diabetic drug Metformin and identification of the bacterial dead-end transformation product Guanylurea. In: *Chemosphere* 85 (5), S. 765–773. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.057.

Urase, Taro; Kikuta, Tomoya (2005): Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. In: *Water research* 39 (7), S. 1289–1300. DOI: 10.1016/j.watres.2005.01.015.

van Stempvoort, D. R.; Roy, J. W.; Grabuski, J.; Brown, S. J.; Bickerton, G.; Sverko, E. (2013): An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. In: *The Science of the total environment* 461-462, S. 348–359. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.001.

VDI 4630, 2006: Vergärung organischer Stoffe. Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.

Voutsas, Dimitra; Hartmann, Paul; Schaffner, Christian; Giger, Walter (2006): Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. In: *Env Sci Poll Res Int* 13 (5), S. 333–341. DOI: 10.1065/espr2006.01.295.

Weber, F.; Beek, T. aus der; Carius, A., Grüttner, G., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A. (2014): Pharmaceuticals in the environment – the global perspective.

Weiss, Stefan; Jakobs, Jutta; Reemtsma, Thorsten (2006): Discharge of Three Benzotriazole Corrosion Inhibitors with Municipal Wastewater and Improvements by Membrane Bioreactor Treatment and Ozonation †. In: *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), S. 7193–7199. DOI: 10.1021/es061434i.

Yang, Shufan; Hai, Faisal I.; Price, William E.; McDonald, James; Khan, Stuart J.; Nghiem, Long D. (2016): Occurrence of trace organic contaminants in wastewater sludge and their removals by anaerobic digestion. In: *Bioresource technology* 210, S. 153–159. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.12.080.

Zhang, Dong Qing; Hua, Tao; Gersberg, Richard M.; Zhu, Junfei; Ng, Wun Jern; Tan, Soon Keat (2013): Carbamazepine and naproxen. Fate in wetland mesocosms planted with *Scirpus validus*. In: *Chemosphere* 91 (1), S. 14–21. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.018.

Zwickenpflug, B.; Böhler, M.; Sterkele, B.; Joss, A.; Siegrist, H.; Traber, J. et al. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Abschlussbericht, Dübendorf.

## Anhang

### Anhang A: Analyseverfahren für Spurenstoffe

#### 1. Medikamente-RKM

##### Geräte

- Xevo TQ-S, I-Class UPLC, Fa. Waters
- Qtrap 5500, Fa. ABSciex; 1200 HPLC-System, Fa. Agilent

##### Probenvorbereitung

- Zentrifugieren
- Eventuell Verdünnungen herstellen
- 1000 µL in Messvials füllen
- Zugabe von 50 µL IS-Lösung (Acetylsulfamethoxazol-D4, ATS-D6, Atenolol-D7, Bezafibrat-D6, Bisoprolol-d5, Carbamazepin-D10, Diazepam-D5, Diclofenac-D4, Iohexol-D5, Iomeprol-D3, Iopamidol-D3, Iopromid-D3, Metoprolol-D7, Paracetamol-D4, Propranolol-D6, Ritalinsaeure-D10, Sotalol-D6, Sulfamethoxazol-13C)

##### HPLC-MS Bedingungen (Waters)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure )
- HPLC-Gradient
  - 0 min 95 % A
  - 2 min 95 % A
  - 9 min 20 % A
  - 9.3 min 5 % A
  - 10 min 5 % A
  - 10.2 min 95 % A
  - 12 min 95 % A
- Säulentemperatur 40 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Accucore PFP 2.6µm 4.6x100mm
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
Acethylsulfamethoxazol	296	65	198
Atenolol	267	145	190
Amidotrizoesäure	615	361	233
Bezafibrat	362	139	121

## Anhang

Bisoprolol	326	116	74
Carbamazepin	237	194	193
Clenbuterol	277	203	168
Diazepam	285	193	154
Diclofenac	296	214	215
Iohexol	822	804	603
Iomeprol	778	405	687
Iopamidol	778	559	387
Iopromid	792	300	573
Ioversol	808	589	435
Metoprolol	268	116	98
Nadolol	310	254	201
Paracetamol	152	110	65
Propranolol	260	98	56
Ritalinsaeure	220	84	91
Salbutamol	240	148	222
Sotalol	273	255	133
Sulfamethoxazol	254	92	156
Timolol	317	261	74

### HPLC-MS Bedingungen (ABSciex)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure )
- HPLC-Gradient
  - 0 min 100 % A
  - 1 min 100 % A
  - 8 min 5 % A
  - 9 min 5 % A
  - 9.5 min 100 % A
  - 13 min 100 % A
- Säulentemperatur 25 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Kinetex PFP 2.6µm 4.6x100mm
- Injektionsvolumen 50 µL



## Anhang

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
Acetylsulfamethoxazol	296	134	198
Atenolol	267	145	56
Amidotrizoesäure	615	233	148
Bezafibrat	362	139	121
Bisoprolol	326	116	74
Carbamazepin	237	193	194
Clenbuterol	277	203	259
Diazepam	285	193	154
Diclofenac	296	214	215
Iohexol	822	804	375
Iomeprol	778	405	687
Iopamidol	778	559	542
Iopromid	792	573	300
Ioversol	808	589	435
Metoprolol	268	77	116
Nadolol	310	254	201
Paracetamol	152	110	65
Propranolol	260	56	116
Ritalinsaeure	220	84	91
Salbutamol	240	148	222
Sotalol	273	255	133
Sulfamethoxazol	254	92	156
Timolol	317	261	74

## 2. Benzotriazole

### Geräte

- Xevo TQ-S, I-Class UPLC, Fa. Waters

### Probenvorbereitung

- Zentrifugieren
- Eventuell Verdünnungen herstellen
- 1000 µL in Messvials füllen
- Zugabe von 50 µL IS-Lösung (1H-Benzotriazol-d4, 4-Methylbenzotriazol-d3, 5-Methylbenzotriazol-d6)

### HPLC-MS Bedingungen (Waters)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure )
- HPLC-Gradient
  - 0 min 75 % A
  - 1 min 75 % A
  - 6 min 20 % A
  - 6,1 min 75 % A
  - 7 min 75 % A
- Säulentemperatur 20 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Accucore PFP 2.6µm 4.6x100mm
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
1H-Benzotriazol	120	65	92
4-Methylbenzotriazol	134	79	77
5-Methylbenzotriazol	134	79	77

### 3. Süßstoffe

#### Geräte

- Qtrap 5500, Fa. ABSciex; 1200 HPLC-System, Fa. Agilent

#### Probenvorbereitung

- Zentrifugieren
- Eventuell Verdünnungen herstellen
- 1000 µL in Messvials füllen
- Zugabe von 50 µL IS-Lösung (Acesulfam-d4, Saccharin-13C6, Cyclamat-d11, Sucralose-d6)

#### HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser (2 mM Ammoniumacetat)
- Eluent B Methanol (2 mM Ammoniumacetat )
- HPLC-Gradient
  - 0 min 95 % A
  - 1 min 95 % A
  - 5 min 5 % A
  - 6,5 min 5 % A
  - 6,8 min 95 % A
  - 9 min 95 % A
- Säulentemperatur 40 °C
- Flussrate 0,8 mL/min
- Trennsäule ZorbaxEclipse XDB-C18, 100x2,1 mm, 1,8µm (Agilent)
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
Acesulfam	162	82	78
Cyclamat	178	80	81
Saccharin	182	42	106
Aspartam	293	261	200
Neotam	377	200	301
Sucralose	395	35	359
Neohesperidin	611	303	166

#### 4. PSM

##### Geräte

- Xevo TQ-S, I-Class UPLC, Fa. Waters
- Qtrap 5500, Fa. ABSciex; 1200 HPLC-System, Fa. Agilent

##### Probenvorbereitung

- Zentrifugieren
- Eventuell Verdünnungen herstellen
- 1000 µL in Messvials füllen
- Zugabe von 50 µL IS-Lösung (Alachlor-D13, -Atrazin-13C, Chlorpyrifos-D10, Chlorfenvinphos-D10, Desisopropylatrazin-D5, Desphenylchloridazon-15N2, Dichlorvos-D6, Diuron-D6, Isoproturon-D6, Metolachlor-D6, Simazin-D10, Terbutryn-D5, )

##### HPLC-MS Bedingungen (Waters)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure )
- HPLC-Gradient
  - 0 min 95 % A
  - 1 min 95 % A
  - 11min 5 % A
  - 12 min 5 % A
  - 12.5 min 95 % A
  - 15 min 95 % A
- Säulentemperatur 40 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Accucore PFP 2.6µm 4.6x100mm
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
2,6-Dichlorbenzamid	190	173	145
Aclonifen	265	248	182
Alachlor	270	238	162
Atrazin	216	174	96

## Anhang

Boscalid	343	140	307
Bromacil	261	205	188
Carbendazim	192	160	132
Chlorfenvinphos	361	99	172
Chloridazon	222	77	65
Chlorpyrifos	352	97	200
Chlortoluron	213	72	46
Cybutryn	254	198	156
Desethylatrazin	188	146	104
Desethylterbutylazin	202	146	68
Desisopropylatrazin	174	104	68
Desphenylchloridazon	146	117	101
Dichlorvos	221	109	127
Dimethylsulfamid	125	108	44
Diuron	233	72	160
Ethofumesat	287	121	259
Isoproturon	207	72	165
Lenacil	235	153	136
Metalaxyl	280	220	192
Metamitron	203	175	104
Metazachlor	278	134	210
Methyl-desphenylchloridazon	160	88	117
Metolachlor	284	252	176
Metribuzin	215	187	49
Pendimethalin	282	212	194
Quinoxifen	308	197	162
Simazin	202	132	124
Terbutylazin	230	174	96
Terbutryn	242	186	91

### HPLC-MS Bedingungen (ABSciex)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure )
- HPLC-Gradient 0 min 95 % A  
2 min 95 % A

## Anhang

- 10 min 5 % A
- 11 min 5 % A
- 11,3 min 95 % A
- 15 min 95 % A
- Säulentemperatur 25 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Kinetex PFP 2.6µm 4.6x100mm
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
2,6-Dichlorbenzamid	190	173	145
Aclonifen	265	248	182
Alachlor	270	238	162
Atrazin	216	174	96
Boscalid	343	307	
Bromacil	261	205	188
Carbendazim	192	160	132
Chlorfenvinphos	361	99	172
Chloridazon	222	77	65
Chlorpyrifos	352	97	200
Chlortoluron	213	72	46
Cybutryn	254	198	91
Desethylatrazin	188	146	43
Desethylterbutylazin	202	146	68
Desisopropylatrazin	174	68	104
Desphenylchloridazon	146	117	101
Dichlorvos	221	109	127
Dimethylsulfamid	125	108	44
Diuron	233	72	160
Ethofumesat	287	121	259
Isoproturon	207	72	165
Lenacil	235	153	41
Metalaxyl	280	220	192
Metamitron	203	175	42

## Anhang

Metazachlor	278	134	210
Methyldesphenylchloridazon	160	117	130
Metolachlor	284	176	252
Metribuzin	215	225	49
Pendimethalin	282	212	194
Quinoxifen	308	197	162
Simazin	202	124	132
Terbuthylazin	230	174	68
Terbutryn	242	186	91

## 6. Ausgewählten Hormonen und Bisphenol A

### Geräte

- Autotracesystem, Fa. Thermo
- GCMS-QP2010, Fa. Shimadzu

### Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter um Schwebstoffe zu entfernen
- Abmessen von bis zu 2000 mL Probe
- Zugabe von 100 µL des Internen Standards (Bisphenol A D16, 17β-Estradiolacetat) conc. 1 mg/L
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 100 mg Lichrolut EN (40-120 µm) / 200 mg RP-18 (40-63 µm), 6 ml Fa. Merck
- Extrakte bei 40°C im Stickstoffstrom zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstandes mit 350 µL n-Hexan
- Zur Derivatisierung werden 200 µl einer 20%igen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 25 µl HFBA-Lösung hinzugegeben und 1 h auf Schüttelmaschine geschüttelt
- Überführung in GC-Vial

### GS-MS Bedingungen

- Injektor: 60 °C (1 min), 200°C/min 290 °C (46 min)  
2,5 min splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 2,5 min halten, mit 30 °C/min auf 150 °C, mit 3 °C/min auf 290 °C, 15 min halten
- Kapillartrennsäule: VF-5ms 30m,0,25 mm I.D., 0,25 µm DF (Fa. Agilent)

## Anhang

**Tabelle Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument.: Substanzen und EI Massen der Analysenmethode**

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
Bisphenol A d16	616,15	617,15
Bisphenol A	605,15	606,05
Androsteron	486,30	442,30
17 $\beta$ -Estradiol	237,20	664,20+451,20
Dehydroepiandrosteron	270,20	255,15
Estron	422,10	466,15
Epitestosteron	442,20	399,15
Androstanolon	414,15	486,20
Estriol	409,10	680,15
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	409,10	356,20
Testosteron	442,15	399,10
17 $\beta$ -Estradiolacetat	356,05	450,15
Mestranol	227,10	310,20
$\beta$ -Estradiol-17-valerat	450,20	552,25

### 7. Komplexbildner

#### Geräte

- Autosampler: CombiPal, Fa. CTC
- Gaschromatograph: Thermo Trace 1310
- Detektoren: Zwei Phosphor-Stickstoff-selektive Detektoren

#### Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Entnahme des benötigten Probevolumens aus dem Überstand der abgesetzten Probe
- Zugabe von 150  $\mu$ l DPTA-Lösung als internem Standard und ansäuern mit Ameisensäure auf pH < 2,0
- Proben werden über PS-OH<sup>-</sup> - Kartuschen angereichert
- Mit 10 mL Ameisensäure (80%) eluieren
- im Heizblock bei 110 °C unter kontinuierlichem Stickstoffstrom zur Trockne bringen
- Rückstand wird mit 2 mL Veresterungsreagenz (90 mL iso-Propanol mit 10 mL Acetylchlorid ) versetzt und 3 h bei 110°C verestert
- Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung in 50 mL Steilbrustflaschen überführt.
- 1mL interner Standard (Heptadecansäurenitril, Octadecansäurenitril in 1 :1 n-Hexan, Ethylacetat) dazu dosiert und 1 Minute bei 1300 Umdrehungen gerührt.
- Nach Phasentrennung Abnahme des Hexan-Extraktes und Überführung in Probenvial



## Anhang

### GC-MS Bedingungen

- Injektor 60°C; 5 µL splitless time 3 min
- GC-Ofenprogramm: Start 35 °C, 2 min halten, mit 50 °C/min auf 200 °C, mit 15 °C/min auf 300 15 min halten°C,
- Kapillartrennsäulen: TG-1MS (30m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)  
TG-5MS (30m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)
- Detektortemperatur: 300 °C

Tabelle: Substanzen der Analysenmethode

Substanz	Abk.	CAS.-Nr.
Nitrilotriessigsäure	NTA	139-13-9
Methylglycindiessigsäure	MGDA	29578-05-0
β-Alanindiessigsäure	β-ADA	6245-75-6
Ethylendinitrilotetraessigsäure	EDTA	60-00-4
1,3-Propylendinitrilotetraessigsäure	1,3-PDTA	1939-36-2
trans-1,2-Dinitrilocyclohexan-N,N,N,N-tetraessigsäure	CDTA	13291-61-7
Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure	EGTA	67-42-5
Diethyltrinitrilopentaessigsäure	DTPA	67-43-6