# Abschlussbericht

## *„Den Spurenstoffen auf der Spur“ in Dülmen*

## Teil 3: „Forschungsbetrieb zum Betriebsverhalten und Ressourcenverbrauch der Aktivkohlestufe der Kläranlage Dülmen unter besonderer Berücksichtigung der erzielbaren Effekte für das vorgelagerte Gewässer“

**Gesamtzuwendungsempfänger:**

**Lippeverband**

**Projektpartner:**

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik,
Ruhr-Universität Bochum

Fachgebiet Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft,
Universität Duisburg-Essen

Fakultät für Biologie, Abteilung Aquatische Ökologie,
Universität Duisburg-Essen

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

Az.: 500-8657198/0003.F

Essen, Januar 2020

| | |
|---|---|
| Projektleitung: | Lippeverband<br>Dipl.-Ing. Peter Jagemann<br>Dr.-Ing. Linh-Con Phan |
| Projektpartner: | Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, Ruhr- Universität Bochum (AP 1 bis 3)<br>Mareike Evers, M.Sc.<br>Dr. rer. nat. Eva Heinz<br>Dr.-Ing. Manfred Lübken<br>Prof. Dr.-Ing. Marc Wichern<br><br>Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft (AP 4)<br>Dr.-Ing. Thorsten Mietzel<br>Universität Duisburg-Essen, Instrumentelle Analytische Chemie<br>PD Dr. Ursula Telgheder<br><br>Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Biologie, Aquatische Ökologie (AP 5)<br>Marion Woermann, M.Sc.<br>Prof. Dr. Bernd Sures |



| | |
|---|---|
| Förderung: | Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen |
| Fachliche Begleitung: | Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen |

## Inhaltverzeichnis


1 Einleitung und Zielsetzung ..... 11

2 Grundlagen ..... 13

2.1 Spurenstoffentfernung mit Pulveraktivkohle ..... 13

2.1.1 Verfahrensweise ..... 13

2.1.2 Spurenstoffeliminationsraten mit PAK ..... 14

2.1.3 Kosten für den Bau und Betrieb von PAK-Stufen ..... 15

2.2 Grundlagen für AP 4 ..... 18

2.3 Grundlagen für AP 5 ..... 18

2.3.1 Prinzip des Immobilitätstests mit *Daphnia magna* nach OECD 202 ..... 18

2.3.2 Prinzip des Reproduktionstests mit *Daphnia magna* nach OECD 211 ..... 19

2.3.3 Prinzip des Sediment-Wasser Toxizitätstests mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225 ..... 19

2.3.4 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp. ..... 19

2.3.5 Freilanduntersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach ..... 20

3 Material und Methoden ..... 21

3.1 Material und Methoden für AP 1-3 ..... 21

3.1.1 PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen ..... 21

3.1.2 Verwendete PAK ..... 22

3.1.3 Probenahmestrategie ..... 22

3.1.4 Parameter für die Überprüfung der Reinigungsleistung und Analytik für die Betriebsüberwachung ..... 23

3.1.5 Auswertung der Analyseergebnisse für Spurenstoffe ..... 26

3.1.6 Spurenstoffmessungen im Gewässer ..... 26

3.2 Material und Methoden für AP 4 ..... 31

3.3 Material und Methoden für AP 5 ..... 39

3.3.1 Testsubstanzen für die standardisierten ökotoxikologischen Untersuchungen 39

3.3.2 Immobilitätstest mit *Daphnia magna* nach OECD 202 ..... 39

3.3.3 Reproduktionstest mit *Daphnia magna* nach OECD 211 ..... 40

3.3.4 Sediment-Wasser Toxizitätstest mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225. 40

3.3.5 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp. ..... 41

3.3.6 Freilanduntersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach ..... 42

3.3.7 Statistische Analyse ..... 42

4 Ergebnisse und Diskussion .....44
4.1 Forschungsbetrieb (AP 1 bis AP 3) .....44
4.1.1 Voruntersuchungen .....44
4.1.2 Spurenstoffkonzentrationen in Zulauf der Vorklärung .....45
4.1.3 Spurenstoffeliminationsraten für unterschiedliche PAK-Dosiermengen .....47
4.1.4 Spurenstoffelimination im Belebtschlammbecken bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen in die nachgeschaltete Stufe und Rückführung der Überschusskohle in das Belebtschlammbecken .....59
4.1.5 Auswirkung der PAK-Stufe auf allgemeine chemische Parameter (ACP) .....60
4.1.6 Kosten-Nutzen-Analyse .....64
4.1.7 Spurenstoffe im Gewässer .....67
4.1.8 Empfehlungen für die Auslegung von PAK-Stufen .....78
4.2 Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung des Pulveraktivkohleaustrags (AP 4)80
4.2.1 Untersuchungen zur Machbarkeit der PAK-Detektion mittels Mikrowellen-Schnellverascher .....82
4.2.2 Untersuchungen zur Machbarkeit der PAK-Detektion mittels Thermogravimetrie 84
4.2.3 Optimierung des TG-Verfahrens für die Detektion von PAK .....86
4.3 Bewertung des Einflusses der Aktivkohlestufe auf Gewässer (AP 5) .....96
4.3.1 Immobilitätstest mit *Daphnia magna* nach OECD 202 .....96
4.3.2 Reproduktionstest mit *Daphnia magna* nach OECD 211 .....100
4.3.3 Sediment-Wasser Toxizität Test mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225 104
4.3.4 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp. .....107
4.3.5 Freiland Untersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach .....110
4.4 Kommunikation (AP 6) .....111
4.5 Projektkoordination .....113
5 Zusammenfassung .....114
6 Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten .....116
7 Literatur .....117
8 Anhang .....120
8.1 A: Spurenstoffkonzentrationen im Tiberbach oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung .....120
8.2 B: Biologische Begleitungsforschung innerhalb des Projektes „Den Spurenstoffen auf der Spur“ .....132

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Fließschema der nachgeschalteten PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen .....22

Abbildung 2 Probenahmepunkte für die Überprüfung der Reinigungsleistung .....23

Abbildung 3 Probenahmepunkte im Gewässer oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung .....27

Abbildung 4 links: Versuchsaufbau: Filter im Labormaßstab mit unterschiedlichen Durchmessern rechts: Plexiglas-Reaktor ungefüllt .....31

Abbildung 5 links: Sandfilter vor der Rückspülung, Mitte: bei 0,1 bar, rechts: nach 0,2 bar 34

Abbildung 6 Schematische Zeichnung der Kläranlage Dülmen mit dargestellten Probenentnahmestellen (Quelle: Kompetenzzentrum Mikroschadtsoffe.NRW, Steckbrief Kläranlage Dülmen).....35

Abbildung 7 . Beispielhafte Darstellung der Filtertrichter-Sedimentation.....37

Abbildung 8 links: Beispielhafte Darstellung der Rundfilter-Sedimentation rechts: getrockneter Filterkuchen .....37

Abbildung 9 Mikrowellen-Schnellverascher der Firma Phoenix (Microwave Furnace, CEM Innovators in Microwave Technology) .....38

Abbildung 10 Probenahmestellen für die ökologische Bewertung oberhalb (P1) und unterhalb (P2) der Kläranlage.....42

Abbildung 11 Durchschnittliche Eliminationsraten der gemessenen Spurenstoffe vor und nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe bei einer Dosierung von 10mg/L.....44

Abbildung 12 Eliminationsraten (Zulauf Vorklärung – Ablauf Filterstufe) der vier Probenahmen nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe bei einer Dosierung von 10mg/L .....45

Abbildung 13 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf Vorklärung für c < 5 µg/L .....46

Abbildung 14 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf Vorklärung für c > 5 µg/L .....47

Abbildung 15 Spurenstoffkonzentrationen der Indikatorstoffe im Zulauf Vorklärung, Ablauf Belebung (=Zulauf PAK-Stufe) und Ablauf PAK-Stufe für die PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L in die nachgeschaltete Stufe .....48

Abbildung 16 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 5 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe .....49

Abbildung 17 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 5 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe .....49

Abbildung 18 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe .....50

Abbildung 19 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe .....51

Abbildung 20 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe.....51

Abbildung 21 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe .....52

Abbildung 22 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe.....53

Abbildung 23 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe .....53

Abbildung 24 Vergleichende Betrachtung der mittleren Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei den PAK-Dosierungen von 5, 8, 10 und 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe .....54

Abbildung 25 Gegenüberstellung der Eliminationsraten bei Regenereignissen im Ablauf der PAK-Stufe und im Ablauf der Kläranlage .....55

Abbildung 26 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe in Abhängigkeit der hydraulischen Aufenthaltszeit.....56

Abbildung 27 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe im Verhältnis zur $SAK_{254}$-Elimination .....57

Abbildung 28 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe im Verhältnis zum PAK/DOC-Verhältnis .....58

Abbildung 29 Eliminationsraten der Spurenstoffe im Belebtschlammbecken während der PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L in die nachgeschaltete PAK-Stufe .....60

Abbildung 30 Konzentrationen von CSB und P im Zulauf und Ablauf der PAK-Stufe bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen .....63

Abbildung 31 Aufteilung der Betriebskosten bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen.....66

Abbildung 32 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 22.11.2018..68

Abbildung 33 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 22.11.2018.....69

Abbildung 34 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 06.12.2018..70

Abbildung 35 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 06.12.2018.....70

Abbildung 36 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 10.01.2019..71

Abbildung 37 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 10.01.2019.....72

Abbildung 38 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 16.01.2019..73

Abbildung 39 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 16.01.2019.....73

Abbildung 40 Konzentrationen der sechs Indikatorstoffe an den Probenahmestellen im Gewässer während der erweiterten Gewässeruntersuchungen.....77

Abbildung 41 Veraschung von 1 g Aktivkohle im Mikrowellen-Schnellverascher .....80

Abbildung 42 Pyrolyse von 1 g Belebtschlamm im Mikrowellen-Schnellverascher bis 600 °C, Veraschung ab 600 °C .....82

Abbildung 43 Pyrolyse von 1 g PAK im Mikrowellen-Schnellverascher.....83

Abbildung 44 a) TG/DTG-Diagramm PAK b) TG/DTG-Diagramm Trockensubstanz Rücklaufschlamm (RS).....84

Abbildung 45 a) TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 95:5 b) TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50 : 50.....85

Abbildung 46 Temperaturen der maximalen Massenverlustraten .....85

Abbildung 47 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 500 °C: N2, 500 – 800 °C: synthetische Luft). 87

Abbildung 48 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 560 °C: N2, 560 – 800 °C: synthetische Luft) 87

Abbildung 49 16 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 600 °C: N2, 600 – 800 °C: synthetische Luft) 88

Abbildung 50 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 620 °C: N2, 620 – 800 °C: synthetische Luft) 88

Abbildung 51 Vergleich verschiedener Aufheizraten. Gasfluss: 160 mL/min. Synthetische Luft von 40 – 800 °C.....89

Abbildung 52 Einfluss verschiedener Flussraten auf das PAK-Signal. Synthetische Luft von 40 – 800 °C. 90

Abbildung 53 Messkurven a) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen b) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen/PAK 50:50.....91

Abbildung 54 Vergleich der Messkurven für a) Trockensubstanz Kläranlagenablauf ohne PAK-Reinigungsstufe b) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen.....91

Abbildung 55 TG/DTG-Messkurven der Probeentnahmestellen 1, 2, 4, 5.....93

Abbildung 56 TG/DTG-Messkurven von reiner PAK aus Kläranlage .....93

Abbildung 57 TG/DTG-Messkurven von Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe (3) 94

Abbildung 58 TG/DTG-Messkurven von Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe nach Mikrowellen-Veraschung.....95

Abbildung 59 Konzentrations-Wirkungskurven der akuten Tests mit *Daphnia magna* in Bezug auf Immobilität (links) und Mortalität (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der drei durchgeführten Versuche mit Standardabweichungen und 95 % Konfidenzintervallen. .....97

Abbildung 60 Fotos von Wasserflöhen, die mit unbeladener Pulveraktivkohle exponiert wurden. Der Pfeil markiert beispielhaft den mit PAK gefüllten Darm. .....99

Abbildung 61 Fotos von Wasserflöhen, die mit Diclofenac beladener Pulveraktivkohle exponiert wurden. 99

Abbildung 62 Fotos von Wasserflöhen, die mit Pulveraktivkohle aus der Kläranlage exponiert wurden. .....100

Abbildung 63 Konzentrations-Wirkungsbeziehungen der chronischen Tests mit *Daphnia magna* in Bezug auf Reproduktion (links) und Mortalität (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der Replikate mit Standardabweichungen (n=10) und 95 % Konfidenzintervallen. 101

Abbildung 64 Die Körperlänge der Daphnien nach 21 Tagen Diclofenac Exposition. .....103

Abbildung 65 Die Körperlänge der Daphnien nach 21 Tagen PAK Exposition. .....103

Abbildung 66 Konzentrations-Wirkungsbeziehungen der chronischen Tests mit *Lumbriculus variegatus* in Bezug auf Reproduktion (links) und Wachstum (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der vier Replikate mit Standardabweichungen und 95 % Konfidenzintervallen. *Test nach OECD nicht valide, da die Anzahl der Nachkommen in der Kontrolle zu gering war. .....105

Abbildung 67 Ergebnisse der Biomarker Analysen von *Corbicula* sp. zu Expositionsbeginn und nach zehnwöchiger Exposition mit unbeladener PAK und PAK aus der Kläranlage. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte von sechs Muscheln mit Standardabweichungen. Untersucht wurde die Katalase Aktivität (oben), die Lipid Peroxidation (Mitte) und die GST Aktivität (unten). 108

Abbildung 68 : Filtrationsraten der unterschiedlichen Expositionsgruppen von *Corbicula* sp. vor Expositionsbeginn (blau), nach 5 Wochen Exposition (rot) und nach 10 Wochen Exposition (grün). Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils fünf Muscheln mit Standardabweichungen. .....109

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung von PAK für unterschiedliche Spurenstoffe .....15

Tabelle 2 Jahreskosten und spezifische Kosten [€/m³] von PAK-Stufen verschiedener Kläranlagen .....17

Tabelle 3 Probenahmezeiträume für die unterschiedlichen PAK-Dosiermengen .....23

Tabelle 4 Erweiterter Parameterpool für die Bewertung der PAK-Stufe .....24

Tabelle 5 Indikatorsubstanzen für die Überprüfung der Reinigungsleistung der PAK-Stufe ..25

Tabelle 6 Analysemethoden der physikalischen und chemischen Abwasserparameter .....26

Tabelle 7 Probenahmetage für die Gewässeruntersuchungen .....28

Tabelle 8 Parameter für die Spurenstoffuntersuchungen im Gewässer mit Zielwerten .....29

Tabelle 9 Ergebnisse der Filterversuche im nicht maßstäblichen Filter .....32

Tabelle 10 Ergebnisse der AFS-Untersuchungen vom Zulauf zur Kläranlage .....36

Tabelle 11 Ergebnisse der AFS-Untersuchungen der Rund- und Trichterfilter .....37

Tabelle 12 Getestete Nominalkonzentrationen der einzelnen Testsubstanzen im Reproduktionstest mit *Daphnia magna*. .....40

Tabelle 13 Mittlere AFS-Konzentrationen im Zulauf und im Ablauf der PAK-Stufe sowie der gemessene Maximalwert .....61

Tabelle 14 Betriebsmittelkosten der PAK-Stufe bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L .....64

Tabelle 15 Mittlere Konzentrationen der Spurenstoffe deren Zielwerte im Gewässer unterhalb der Kläranlageneinleitung nicht erreicht werden (rot gekennzeichnet) .....75

Tabelle 16 Maximale Massenverlustraten PAK – RS .....86

Tabelle 17 Zusammensetzung der Gasatmosphäre TGA .....86

Tabelle 18 $EC_{50}$ Werte mit 95 % Konfidenzintervallen von für Immobilisation und Mortalität nach 24 und 48 Stunden für *Daphnia magna*. .....98

Tabelle 19 $EC_{10}$- und $EC_{50}$-Werte inklusive 95 % Konfidenzintervallen der verschiedenen PAK-Versuchsgruppen für die Reproduktionsinhibition nach 21 Tagen von *Daphnia magna*. 102

Tabelle 20 $EC_{50}$-Werte inklusive 95 % Konfidenzintervalle der verschiedenen PAK-Versuchsgruppen für die Reproduktions- und Wachstumsinhibition nach 28 Tagen von *Lumbriculus variegatus*.....106

Tabelle 21 Ökologische Zustandsklassen des Tiberbachs oberhalb und unterhalb der Kläranlage in den Jahren 2013, 2017 und 2018 (ng = nicht gesichert). .....110

Tabelle 22 Maßnahme/Aktion vom AP 6 .....111

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|---|---|
| AFS | Abfiltrierbare Stoffe |
| CSB | chemischer Sauerstoffbedarf |
| DOC | Dissolved organic carbon |
| FB | Faulbehälter |
| FHM | Flockungshilfsmittel |
| FM | Fällmittel |
| GAK | granulierte Aktivkohle |
| GC-MS | Gaschromatografie mit Massenspektrometrie |
| HPLC-MS | High performance liquid chromatography mit Massenspektrometrie |
| $NH_4$-N | Ammonium-Stickstoff |
| $NO_3$-N | Nitrat-Stickstoff |
| $O_3$ | Ozon |
| oTS | organische Trockensubstanz |
| $P_{ges}$ | Gesamtphosphor |
| $Q_{zu}$ | Zulaufvolumenstrom |
| TNb | Gesamtstickstoff |
| TOC | Total organic carbon |
| TS | Trockensubstanz |
| $TS_{BB}$ | Trockensubstanzgehalt im Belebtschlamm-becken |
| $t_{TS}$ | Schlammalter |
| PAK | Pulveraktivkohle |
| ÜS | Überschussschlamm |

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Für die Erweiterung von kommunalen Kläranlagen mit einer Pulveraktivkohlestufe wird die Notwendigkeit eines Sandfilters als Nachbehandlungsstufe gesehen. Damit erscheint die Pulverkohledosierung als eine günstige Option zur Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen mit bereits installierter Sandfiltration, um so die Entnahmeleistung kommunaler Kläranlagen für Spurenstoffe zu erhöhen. Die Kosten-Nutzen-Relationen des Einsatzes der Pulverkohleadsorption sowie das entsprechende betriebliche Handling sollen an der großtechnischen Aktivkohlestufe auf der Kläranlage in Dülmen (KLA Dülmen) untersucht werden. Das Hauptuntersuchungsziel besteht in der Bewertung des Einflusses minimaler Pulverkohledosen (ähnlich der Ablaufkonzentration der Vorsedimentation bei nachgeschalteter Pulverkohledosierung) auf die Ablaufqualität und Betriebsstabilität unter besonderer Berücksichtigung anthropogener Spurenstoffe. Die KLA Dülmen besitzt dabei Beispielcharakter, was eine allgemeingültige Übertragung der Ergebnisse auf kommunale Kläranlagen mit bestehender Flockungsfiltration möglich erscheinen lässt.

Ein besonderer Fokus der Untersuchungen insgesamt liegt auch auf Auswirkungen auf die Gewässerqualität im Hinblick auf die Erreichung der Ziele der Wasserrahmenrichtlinie bzw. des vorbeugenden Gewässerschutzes insgesamt. Hierzu werden sowohl vor, während, wie auch nach der Umsetzung der einzelnen Maßnahmen (Sensibilisierung der Bevölkerung, Aktivkohleeinsatz) begleitende ökotoxikologische Untersuchungen im Gewässer durchgeführt.

Übergeordnetes Ziel der Untersuchungen von AP 1-3 ist die Bewertung der Pulveraktivkohlestufe in Dülmen im Hinblick auf die Entfernung definierter Spurenstoffe sowie die Entwicklung einer Betriebsstrategie für einen optimierten Betrieb der PAK-Stufe. Dazu wird zunächst die Situation vor Inbetriebnahme der PAK-Stufe ausgewertet sowie erste Ergebnisse aus einer Phase nicht geregelten Betriebs der PAK-Stufe betrachtet. Aus den ersten Erkenntnissen werden die Parameter für die Betriebsüberwachung abgeleitet sowie ein Versuchsplan für den Forschungsbetrieb erstellt.

Dabei ist das Ziel des Forschungsbetriebs die Untersuchung der Wirkung unterschiedlicher PAK-Dosiermengen auf die Entfernung definierter Spurenstoffe. Hierbei werden sowohl hohe als auch niedrige PAK-Dosierungen betrachtet. Für die daraus abzuleitende Betriebsstrategie wird eine PAK-Dosiermenge gesucht, die unter möglichst wirtschaftlichen Bedingungen eine ausreichende und stabile Spurenstoffentfernung garantiert. Das Eliminationsziel definiert sich anhand der vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW gegebenen Empfehlungen und Indikatorstoffen Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol. Weiterhin wird während des Forschungsbetriebs betrachtet, ob Änderungen in den Betriebseinstellungen der PAK-Stufe einen Einfluss auf die Eliminationsraten haben sowie in wie fern die unterschiedlichen PAK-Dosiermengen die Spurenstoffelimination in der Belebtschlammstufe der Kläranlage beeinflussen. Zur Überwachung der Betriebsstabilität und der Ablaufqualität werden neben den Spurenstoffen die allgemeinen chemischen Parameter (ACP) aufgezeichnet.

Neben der PAK-Menge wird der Einsatz von Hilfsmitteln für den Absetzprozess der PAK untersucht und angepasst. Ein gut funktionierender Absetzprozess ist insbesondere für die der PAK-Stufe nachgeschalteten Filterstufe wichtig, um die Kolmation gering zu halten und die Anzahl energetisch aufwändiger Filterspülungen zu minimieren. Die Untersuchung der optimal einzusetzenden Mengen an Fäll- und Flockungshilfsmitteln erfolgt zunächst in

Laborversuchen. Die Laborergebnisse werden anschließend auf die großtechnische PAK-Anlage übertragen und validiert.

Aus den Ergebnissen des Forschungsbetriebs werden Empfehlungen für den Betrieb der PAK-Stufe in Dülmen abgeleitet und im Hinblick auf neu zu planende PAK-Stufen Ansätze für deren Auslegung ausgearbeitet, die sich an bestehenden Auslegungsansätzen orientieren. Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit wird für den optimierten Betriebsfall eine Kosten-Nutzen-Analyse aufgestellt, welche die Investitions- und Betriebskosten dem Nutzen der PAK-Stufe gegenüberstellt. Der Nutzen ergibt sich aus einer möglichen Reduktion der ACP, welche im Abwasserabgabegesetz (AbwAG) als Schadstoffe definiert sind und durch dessen Reduktion im Ablauf der Kläranlag die Abwasserabgabe für den Betreiber reduziert werden kann.

Um Informationen zur Auswirkung der PAK-Stufe auf den Vorfluter zu erhalten, werden Probenahmestellen im Vorfluter definiert, die parallel zu den Untersuchungen auf der Kläranlage betrachtet werden. Dafür wird das Gewässer an einer Stelle oberhalb und an drei Stellen unterhalb der Kläranlageneinleitung beprobt und die Stichproben auf einen definierten Pool an Spurenstoffen untersucht. Die Bewertung der gemessenen Spurenstoff-konzentrationen im Gewässer erfolgt nach den Zielwerten der Parameter, die in der Anlage D des Monitoringleitfadens Oberflächengewässer des MKULNV NRW aufgelistet sind.

Mit dem im AP 4 vorgestellten Verfahren wird die Detektion von PAK in Anwesenheit von organischen Matrixbestandteilen, und die möglichen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, in Kläranlagenabläufen untersucht.

Die in der Kläranlage für die Spurenstoffentnahme eingesetzte Pulveraktivkohle (PAK) kann trotz nachgeschalteter Filtration nicht vollständig zurückgehalten werden. Es existiert daher ein gewisser Austrag der mit Schadstoffen beladenen PAK in den als Vorflut genutzten Tiberbach mit bislang unbekannten Folgen für die aquatische Umwelt. Um herauszufinden, ob mit dem Austrag der PAK aus der Kläranlage schädliche Auswirkungen für Organismen verbunden sind, wurden in diesem Teil des Projektes verschiedene ökotoxikologische Tests durchgeführt. Zum einen wurden standardisierte Tests mit dem Wasserfloh *Daphnia magna* und dem sedimentlebendem Anneliden *Lumbriculus variegatus* nach den OECD Richtlinien 202, 211 und 225 durchgeführt. Zum anderen wurde die Körbchenmuschel *Corbicula* sp. mit der Pulveraktivkohle aus der Kläranlage in einem Langzeitexperiment über 10 Wochen mit der PAK aus der Kläranlage exponiert. Darüber hinaus wurden in situ Untersuchungen im Tiberbach durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich die Ertüchtigung der Kläranlage mit der PAK-Stufe positiv auf die biologische Situation im Tiberbach auswirkt. Somit ist das Ziel dieser Untersuchungen eine Abschätzung der Folgen des PAK Austrags auf die aquatische Umwelt.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Spurenstoffentfernung mit Pulveraktivkohle

### 2.1.1 Verfahrensweise

Im konventionellen Belebtschlammverfahren werden Spurenstoffe unzureichend entfernt. Es gibt zudem ortsspezifische Schwankungen bei den Reduktionsraten, 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. Um eine weitergehende und stabile Elimination der organischen Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen zu erzielen, ist es notwendig, den Kläranlagenprozess um eine Verfahrensstufe zu erweitern. In Betracht kommen dafür oxidative Verfahren (bspw. Ozonung, Advanced Oxidation Processes (AOP)), adsorptive Verfahren (bspw. granulierte Aktivkohle (GAK) oder pulverförmiger Aktivkohle (PAK)) und Filtration durch Nanofiltration oder Umkehrosmose.

Pulveraktivkohle hat eine Korngröße <0,045 mm und wird dem Abwasserstrom in einem Kontaktreaktor beigemischt und nach dem Reinigungsprozess wieder abgetrennt. 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. Es erfolgt eine Anreicherung von PAK, die zu TS-Gehalten zwischen 2,5-5 g/L führt. Werden diese überschritten, wird die überschüssige Kohle aus dem Kontaktreaktor entnommen und wahlweise in die biologische Stufe geleitet, um die Pulveraktivkohle weiter mit Spurenstoffen zu beladen (Hillebrand et al. 2014) oder dem Reinigungsprozess entnommen. Die Flächenbeschickung des Sedimentationsbeckens beträgt üblicherweise 2 m/h und die Aufenthaltszeit sollte etwa 2 h betragen. 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).

Für den Betrieb einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe sind zusätzliche Betriebsmittel erforderlich, um deren sichere Funktionsweise zu gewährleisten. Für eine bessere Abscheidung der Pulveraktivkohle im Sedimentationsbecken wird im Überlauf vom Kontaktreaktor zum Sedimentationsbecken Flockungshilfsmittel (Polymer) und Fällmittel zudosiert (Metzger et al., 2011). Dadurch wird eine Flockenbildung und Beschwerung des Schlammes erreicht, sodass dieser sich besser im Sedimentationsbecken absetzen kann und vom gereinigten Abwasser getrennt werden kann. Zwickenpflug et al. (2010) fanden in ihren Versuchen heraus, dass bei einer nachgeschalteten Pulveraktivkohledosierung eine Dosierung von 0,4 $mg_{Fe}/mg_{PAK}$ im Zulauf zum Sedimentationsbehälter für die Abtrennung der

Kohle ausreichend war. Dieses Ergebnis konnte von (Metzger et al., 2011) bestätigt werden. Die Dosierung von Fällmittel hat zudem den positiven Effekt, dass eine zusätzliche Phosphor-Entfernung erfolgt. Auch eine Abnahme des CSB in Größenordnungen von bis zu 10 mg/L ist festzustellen (Rößler und Kapp, 2012). Metzger et al. (2011) untersuchten zudem die optimale Dosierung für das Flockungshilfsmittel im Zulauf zum Sedimentationsbehälter. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass eine Zugabe von 0,25 bis 0,5 mg/L des Flockungshilfsmittels ausreichend war. Da in dem Sedimentationsbecken kein ausreichender Partikelrückhalt der Kohle Feinfraktion gewährleistet werden kann, sollte ein Filter nachgeschaltet werden. In dem Filter kann eine weitere Beladung der Kohle erfolgen, welche je nach eingesetztem Filter unterschiedlich sein kann (DWA, 2015).

### 2.1.2 Spurenstoffeliminationsraten mit PAK

In Tabelle 1 sind die Eliminationsraten für Spurenstoffe aus verschiedenen Studien für die nachgeschaltete PAK-Dosierung zusammengefasst. Arzneimittel werden durch eine zusätzliche Adsorptionsstufe bei Dosiermengen der Pulveraktivkohle von 10 mg/L, 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, Verfahrensweisen und Abwasserzusammensetzungen erklärt werden. Eine Elimination von über 80 % von endokrinen Stoffen und Korrosionsschutzmitteln kann durch eine zusätzliche Adsorptionsstufe sichergestellt werden.

**Tabelle 1 Literaturdaten zu Eliminationsraten bei der nachgeschalteten Dosierung von PAK für unterschiedliche Spurenstoffe**

| Stoffgruppe/ Stoff | PAK-Dosierung [mg·L$^{-1}$] | Eliminationsrate [%] | Quelle |
|---|---|---|---|
| **Arzneimittelwirkstoffe** | | | |
| Atenolol | 8/10/10/5-20 | 28/88/86-92/93-97 | Kovalova et al. 2013; Metzger 2010; Mailler et al. 2015; Evers et al. 2018 |
| Bezafibrat | 8/10/10/5-20 | 68±12/88/75-99/81-86 | |
| Carbamazepin | 10/10/10/5-20 | 77/92/86-97/75-92 | Zwickenpflug et al. 2010; Metzger 2010; Evers et al. 2018 |
| Diclofenac | 10/10/5-20 | 68/88/64-84 | Zwickenpflug et al. 2010; Metzger 2010; Evers et al. 2018 |
| Guanylharnstoff | 5-20/5-20 | 98/84-99 | Scheurer et al. 2012; Evers et al. 2018 |
| Metformin | 5-20 | 93 | Scheurer et al. 2012 |
| Metoprolol | 10/10/5-20 | 96/98/91-97 | Zwickenpflug et al.2010; Metzger 2010; Evers et al. 2018 |
| Propanolol | 8/5-20 | >91/81-99 | Kovalova et al. 2013; Evers et al. 2018 |
| Ritalinsäure | 8/5-20 | 8±6/20-30 | Kovalova et al. 2013; Evers et al. 2018 |
| Sotalol | 8/5-20 | 91±1/75-93 | Kovalova et al. 2013; Evers et al. 2018 |
| Sulfamethoxazol | 8/10/10/5-20 | 2±8/-5/53-72/36-84 | Kovalova et al. 2013; Zwickenpflug et al. 2010; Evers et al. 2018 |
| **Endokrine Stoffe** | | | |
| Bisphenol A | 5/5-20 | 84/92-96 | Arge Spurenstoffe NRW 2011; Evers et al. 2018 |
| **Korrosionsschutzmittel** | | | |
| 1H-Benzotriazol | 10/10/5-20 | 90/95/86-95 | Abegglen und Siegrist 2012; Zwickenpflug et al. 2010; Evers et al. 2018 |
| 4-Methyl-1HBenzotriazol | 8/5-20 | 85±4/88-97 | Kovalova et al. 2013; Evers et al. 2018 |
| 5-Methyl-1HBenzotriazol | 10/5-20 | 93/90-98 | Abegglen und Siegrist 2012; Evers et al. 2018 |

### 2.1.3 Kosten für den Bau und Betrieb von PAK-Stufen

Auf einer Pulveraktivkohlestufe entstehen Investitions-, Betriebs- und Jahreskosten, die je nach Abwasserbehandlungsanlage unterschiedlich groß sind und sich in verschiedenen Einzelkomponenten aufteilen. In Tabelle 2 sind die Kosten für acht verschiedene PAK-Stufen aufgelistet. Unter den Investitionskosten verstehen sich Kosten für Bau-, Maschinen- und EMSR-Technik (elektrische Mess-, Steuer- und Regelungstechnik), für die üblicherweise Abschreibungsdauern von 30, 15 bzw. 10 Jahren angesetzt werden. Bei den

Investitionskosten fällt auf, dass sie tendenziell mit der Ausbaugröße der Kläranlage steigen. Anlagen wie die in Lippstadt und Brühl treten mit ihren Bautechnikkosten deutlich hervor, da sie herkömmliche nicht auf eine vierte Reinigungsstufe ausgelegt waren. Wenn für das Kontakt- und Sedimentationsbecken keine vorhandene Bausubstanz mehr vorhanden sind, ergeben sich dadurch höhere Investitionskosten. Im Durchschnitt ist die Maschinentechnik der zweit größte und die EMSR-Technik der dritt größte Investitionsfaktor. 20 % der gesamten Technikkosten kommen als Baunebenkosten hinzu. Demzufolge beinhaltet die Nettosumme der Investitionskosten diese vier Komponenten.

Nachdem eine Pulveraktivkohlestufe fertiggestellt ist, kann sie in Betrieb genommen werden. Typische Einheitspreise für Energie, Betriebsmittel und Personal mit denen die jährlichen Betriebskosten ermittelt wurden, lagen bei den untersuchten Kläranlagen in folgender Größenordnung:

- Strom/Energie: 0,15 - 0,32 €/kWh
- PAK: 1,4 -1,8 €/kg PAK
- FM: 0,12 - 0,14 €/kg FM
- FHM: 1,4 - 1,7 €/kg FHM
- Schlammentsorgung: 54,58 - 68,63 €/Mg oder 0,32 €/kg TR
- Schlammentwässerung: 12,79 €/Mg (Entwässerungsergebnis rd. 30 % TS)
- Schlammverbrennung: 0,25 €/kg
- Personalkosten: 40 €/h oder 40 - 45 T €/a
- Wartung/Instandhaltung: (0,5 - 1,25) % BT + (1,5 - 3) % (ET + MT)
- Nebenkosten: 15 - 20 % der gesamten Baukosten

Es ist ein steigender Trend mit der Größe der Anlage den Jahreskosten zu erkennen, wobei die Anlagen in Lippstadt und Brühl mit ihren hohen Kosten besonders auffallen. Der größte Anteil der Jahreskosten ist kapitalgebunden und der kleinere verbrauchsgebunden. Da eine größere Kläranlage mehr Abwasser behandelt als eine kleinere, sind die spezifischen Kosten desto kleiner je größer sie ist (Boekels et al. 2017; Kellner et al. 2016; Mauritz-Kaub et al. 2014; Christ et al. 2013; Schütte 2016a; Schütte 2016b; Bartnik et al. 2014; PFI 2013).

Tabelle 2 Jahreskosten und spezifische Kosten [€/m³] von PAK-Stufen verschiedener Kläranlagen

| **Kläranlage** | **Minden** | **Lippstadt** | **Brühl** | **Neuenkirchen** | **Espelkamp** | **Schöppingen** | **Hopsten** | **Grundsteinheim** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Quelle | PFI 2013 | Boekels et al. 2017 | Kellner et al. 2016 | Mauritz-Kaub et al. 2014 | Christ et al. 2013 | Schütte 2016a | Schütte 2016b | Bartnik et al. 2014 |
| EW | 260.000 | 130.000 | 65.000 | 49.700 | 33.000 | 13.000 | 12.500 | 7.500 |
| $Q_d$ (max) [m³/d] | 115.200 | 36.288 | 46.656 | 27.816 | 19.872 | 6.000 | 4.680 | 3.120 |
| **Jahreskosten [€/a]** | | | | | | | | |
| Kapitalkosten | 225.900 | - | 334.488 | 159.829 | 140.381 | 185.764 | 174.239 | - |
| Betriebsmittel-kosten | 261.800 | - | 289.582 | 138.473 | 90.350 | 131.785 | 100.456 | - |
| Summe Kosten | 487.700 | 822.938 | 624.070 | 298.332 | 230.731 | 317.548 | 274.695 | 149.402 |
| Abwassermenge in [m³/a] | 11.800.000 | 6.407.674 | 3.600.000 | 1.751.060 | 1.396.490 | 1.230.989 | 334.800 | 332.004 |
| **spez. Kosten in [€/m³]** | **0,04** | **0,13** | **0,17** | **0,17** | **0,16** | **0,20** | **0.82** | **0,45** |

## 2.2 Grundlagen für AP 4

Hauptziel des vierten Arbeitspaketes ist es, eine Methode zu entwickeln, mit der sich der Pulveraktivkohleaustrags aus eine Kläranlage quantifizieren lässt. In diesem Rahmen sind verschiedene Laboruntersuchungen unter kontrollierten Bedingungen, sowie diverse Analysen mit Wässern aus der Kläranlage in Dülmen, durchgeführt worden, welche in den Kapiteln 3.2 und 4.2 erläutert werden. Dazu zählen der Aufbau und Betrieb eines maßstabgetreuen Sandfilters, Untersuchungen mittels Mikrowellen-Schnellverascher sowie thermogravimetrischen Analysen.

Die quantitative Bestimmung von Pulveraktivkohle in Anwesenheit von anderen organischen Wasserinhaltsstoffen ist nicht einfach zu realisieren. Der TOC-Wert hat nur eine eingeschränkte Aussagekraft, da er sich aus organischem Kohlenstoff OC und elementarem Kohlenstoff EC zusammensetzt. (TOC = OC + EC) Abhängig vom Anteil organischer Kohlenstoffverbindungen ergeben sich somit falsche Konzentrationsangaben. Daher wurde nach einer alternativen bzw. ergänzenden Methode gesucht.

Eine Möglichkeit, Aktivkohle in Anwesenheit von anderen organischen Wasserinhaltsstoffen zu bestimmen, stellt die Thermogravimetrie in Kombination mit der Differential-Thermoanalyse dar. Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen. Unter dem Begriff Simultane Thermische Analyse versteht man eine Kombination aus DTA und TG. Diese Methode erlaubt die gleichzeitige Messung von Temperatureffekten (mittels DTA) und Masseänderungen (mittels TG) und gibt somit wertvolle Hinweise auf die Art der in der Probe ablaufenden Reaktionen. Im Falle der Pulveraktivkohle ist das stark unterschiedliche Verbrennungsverhalten die Basis für die Unterscheidung der Trockensubstanz und der Pulveraktivkohle sowie der Mischungen aus beiden Substanzen mit bekanntem bzw. unbekanntem Pulveraktivkohleanteil.

In einer definierten Atmosphäre und mit einer bestimmten Aufheizrate wird eine Probe gegen eine Blindprobe erhitzt. Dabei wird der Massenverlust aufgenommen und gegen die Temperatur aufgetragen. Ist als Atmosphäre Sauerstoff gewählt, wird die Probe oxidiert. In Stickstoffatmosphäre findet die Pyrolyse statt. Sofern PAK zur Reinigung verwendet wird und nicht im System verbleibt, kommt diese meist nur in geringer Konzentration, sowie in Verbindung mit organischen sowie anorganischen Stoffen vor. Somit ist die Anforderung an eine empfindliche und selektive Messmethode gestellt.

## 2.3 Grundlagen für AP 5

### 2.3.1 Prinzip des Immobilitätstests mit *Daphnia magna* nach OECD 202

Der Wasserfloh *Daphnia magna* wird in der Ökotoxikologie häufig als Organismus für aquatische Testsysteme eingesetzt. Die Tiere eignen sich besonders gut für die Beurteilung der Toxizität eines Stoffes, weil sie als aktive Filtrierer kleinere Partikel und im Wasser gelöste Stoffe über die Nahrung und Atmung aufnehmen können. Darüber hinaus sind sie leicht im Labor zu kultivieren und weisen eine hohe Fekundität auf. Eine weitere besondere Eigenschaft ist die Fortpflanzung der Daphnien, da sie zwischen zweigeschlechtlicher und eingeschlechtlicher (parthenogenetischer) Vermehrung wechseln können. Unter guten Kulturbedingungen vermehren sich Daphnien ausschließlich parthenogenetisch, was bedeutet, dass die Nachkommen immer genetisch identische Weibchen sind, die man unter Vermeidung großer individueller Unterschiede für die Tests verwenden kann.

Bei dem akuten Test mit *Daphnia magna* werden junge Testtiere mit mindestens fünf verschiedenen Konzentration einer Testsubstanz und einer Negativkontrolle für 48 Stunden exponiert. Nach 24 und 48 Stunden werden die Immobilität und Mortalität bestimmt und mit der Kontrolle verglichen. Mit den gewonnenen Daten können sogenannte Dosis-Wirkungskurven erstellt werden. Anhand dieser Kurven kann anschließend die Konzentration bestimmt werden bei der 50 % der Organismen einen Effekt zeigen. Dieser Wert wird als $EC_{50}$-Wert bezeichnet und dient als Maß für die Toxizität eines Stoffes in der Ökotoxikologie.

### 2.3.2 Prinzip des Reproduktionstests mit *Daphnia magna* nach OECD 211

Das Ziel des chronischen Tests mit *Daphnia magna* besteht darin, zu untersuchen, ob sich eine Substanz negativ auf die Reproduktion von Daphnien auswirkt. Wie bei dem akuten Test werden auch hier verschiedene Konzentrationen einer Testsubstanz gegen eine Negativkontrolle getestet. Dafür werden pro Konzentration und Kontrolle zehn frisch geschlüpfte Daphnien individuell über einen Zeitraum von 21 Tagen exponiert. Während des Tests werden die Mortalität und die Anzahl der Nachkommen aufgenommen. Anschließend werden für diese beiden Endpunkte die Konzentrations-Wirkungskurven berechnet und die $EC_{50}$-Werte bestimmt.

### 2.3.3 Prinzip des Sediment-Wasser Toxizitätstests mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225

Dieser Test wurde konzipiert, um sedimentgebundene Substanzen auf ihre Toxizität zu untersuchen. Da der endobenthische Ringelwurm *Lumbriculus variegatus* in aquatischen Sedimenten lebt, sich dort eingräbt und für die Nahrungsaufnahme Sedimentpartikel frisst, ist er besonders gut für diesen Test geeignet. Dabei kann der Organismus giftige Substanzen auf verschiedenen Wegen aufnehmen. Abgesehen von der direkten oralen Aufnahme von kontaminierten Partikeln kann der Kontakt auch über das Porenwasser und das überliegende Wasser stattfinden. Generell ist der Test so aufgebaut, dass Würmer eines vergleichbaren physiologischen Zustandes (z.B. Größe, Gewicht, Wachstumsstadium) in einem Sediment-Wasser Testsystem verschiedenen Konzentrationen einer Substanz ausgesetzt werden. Die zu untersuchende Substanz wird hierfür in den entsprechenden Mengen dem Testsediment zugemischt. Zusätzlich gibt es eine Negativkontrolle, bei dem das Testsediment ohne die Testsubstanz vorbereitet wird. Die Testdauer beträgt 28 Tage. Nach Abschluss des Tests werden die Würmer gezählt und die Trockenmasse (Biomasse) bestimmt, um anschließend die $EC_{50}$-Werte für die Reproduktion und das Wachstum (Zunahme der Biomasse) zu bestimmen.

### 2.3.4 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp.

Für die Langzeitexposition wurde die Körbchenmuschel als Testorganismus ausgewählt. Sie lebt in sandigen Sedimenten von Fließgewässern und Seen. Wie auch bei den Daphnien handelt es sich hier um einen aktiven Filtrierer. Entsprechend erzeugen die Muscheln einen Wasserstrom, um Sauerstoff aber auch einzellige Algen, Plankton und andere Partikel aus dem Wasser aufzunehmen. Durch diese Art der Atmung und Nahrungsaufnahme filtern die Tiere große Mengen Wasser und kommen daher auch mit den im Wasser befindlichen Schadstoffen in engen Kontakt. Aufgrund dieser Eigenschaft eignen sich die Tiere besonders als Testorganismen und als Bioindikatoren für Umweltbelastungen. In dem hier durchgeführten Langzeitversuch wurden die Muscheln über einen Zeitraum von 10 Wochen unterschiedlichen Mengen PAK-haltigen Sediments ausgesetzt. Anschließend wurden Stressantworten des

Stoffwechsels, die man unter dem Begriff „Biomarker“ zusammenfasst, in den Tieren untersucht. Solche Biomarker zeigen beispielsweise toxische Effekte, zu hohe Temperaturen oder Veränderungen im pH-Wert auf. Für diesen Versuch wurden die Biomarker Glutathion-S-Transferase (GST), Katalase, Hitzeschockproteine und die Lipidperoxidation ausgewählt. Das Enzym Glutathion-S-Transferase spielt eine wichtige Rolle bei der Entgiftung von Fremdstoffen in der Zelle. Das Enzym Katalase schützt vor reaktiven Sauerstoff-Spezies (ROS), die bei Stress zunehmend vorkommen und auf Zellebene weitreichende Schäden hervorrufen können. Durch die Reaktion mit der Katalase werden diese ROS inaktiviert und zu Wasser und Sauerstoff umgesetzt. Beide Enzyme können aufgrund einer Exposition mit Schadstoffen vermehrt im Organismus gebildet werden, wodurch die Aktivität dieser Enzyme in der Zelle messbar erhöht wird. Zusätzlich können auch die Schädigungen, die durch ROS in der Zelle hervorgerufen werden, gemessen werden. In diesem Fall wird die Schädigung über die Lipidperoxidation bestimmt. Dabei werden die durch ROS geschädigten Lipide aus der Zellmembran gemessen. Der letzte untersuchte Biomarker, das Hitzeschockprotein (HSP), hat die Aufgabe, die Zelle vor Schädigungen zu schützen und ihr Überleben unter Belastung zu gewährleisten. Wenn Zellproteine durch negative Einflüsse wie zu hohe Temperaturen oder Chemikalien Gefahr laufen denaturiert zu werden und ihre Funktion verlieren, werden HSPs gebildet. Diese schützen die Proteine, indem sie deren 3-dimensionale Struktur stabilisieren, sich an der korrekten Faltung beteiligen und somit die intendierte Funktion von Enzymen bewahren bzw. zu einem gewissen Grad wiederherstellen.

### 2.3.5 Freilanduntersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach

Um zu analysieren, ob sich die biologische Situation im Tiberbach durch den Ausbau der Kläranlage mit einer PAK-Stufe verbessert hat, wurde zu verschiedenen Zeitpunkten die ökologische Zustandsklasse des Gewässers bestimmt. Die Bestimmung erfolgte gemäß der EG-WRRL anhand von Makrozoobenthos (MZB). Hierbei handelt es sich um wirbellose Organismen, die auf der Gewässersohle leben und mit bloßem Auge erkennbar sind. Sie setzen sich aus Insektenlarven, kleineren Krebsen, Würmern, Muscheln und Schnecken zusammen. In aquatischen Ökosystemen spielen sie eine wichtige Rolle und dienen als Bioindikatoren. Da es sowohl belastungstolerante als auch empfindliche Arten gibt, verrät das Vorkommen und Nicht-Vorkommen bestimmter Arten viel über den strukturellen Zustand und die Qualität eines Gewässers und kann für die Bewertung genutzt werden.

Dieser Teil des AP5 wurde von den Mitarbeitern der Emscher Genossenschaft durchgeführt. Alle Informationen entstammen dem Endbericht von Dr. Korber (Biologische Begleitforschung innerhalb des Projektes „Den Spurenstoffen auf der Spur“; vgl. Anhang B).

# 3 Material und Methoden

## 3.1 Material und Methoden für AP 1-3

### 3.1.1 PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen

Die nachgeschaltete PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen besteht aus einem durchmischten Kontaktbecken, einer Schachtanlage für die Dosierung der Fäll- und Flockungshilfsmittel sowie einem Absetzbecken. Das aus den Nachklärbecken kommende Abwasser wird über eine Schneckenpumpe mit einer maximalen Förderleistung von 200 L/s der PAK-Stufe zugeführt. Das Kontaktbecken hat ein Volumen von 270 m³, wodurch sich eine minimale hydraulische Aufenthaltszeit von 22,5 min ergibt. Der TS-Gehalt im Kontaktbecken wird während des Forschungsbetriebs zwischen 2,8 und 3,4 g/L gehalten. Das Volumen des Sedimentationsbeckens beträgt 1470 m³ mit einer Oberfläche von 370 m². Es ergibt sich eine maximale Oberflächenbeschickung von 1,95 m/h und eine minimale hydraulische Aufenthaltszeit von 2,04 h. Die Dosierung der PAK erfolgt im Zulauf des Kontaktreaktors mittels der Dosiereinrichtung AK-DOS® 100/80 (Sülzle Kopf, Deutschland). Die PAK wird im trockenen Zustand in einem Silo gelagert und wird in der Dosiereinrichtung mit Brauchwasser angemischt, sodass sie als Suspension dem Abwasserstrom zugegeben wird.

In der Dosierschachtanlage zwischen Kontakt- und Sedimentationsbecken wird zunächst das Fällmittel (FM) Ferrifloc (Kronos ecochem, Deutschland) dem Abwasserstrom zugegeben, bei dem es sich um eine Eisen-III-Chloridsulfat-Lösung ($FeClSO_4$) handelt. Anschließend erfolgt die Beimischung des Flockungshilfsmittels (FHM) Praestol™ A 3040L (Solenis, USA), welches vorher mit Brauchwasser verdünnt wird.

Im Sedimentationsbecken setzt sich die PAK ab und wird in das Kontaktbecken zurück gepumpt. Steigt der TS-Gehalt im Kontaktbecken auf 3,4 g/L an, wird aus diesem Rückführstrom die überschüssige PAK (Überschusskohle) abgezogen und in das Belebtschlammbecken der Kläranlage geleitet. Das Klarwasser verlässt das Sedimentationsbecken über eine Überfallkante und wird einer Filterstufe zugeführt.

Die nachgeschaltete dreistraßige Filterstufe hat dem Zweck verbleibende PAK zurückzuhalten. Es handelt sich hierbei um drei baugleiche Zweischicht-Raumfilter mit je 28 m² Filterfläche und einer Filtergeschwindigkeit von maximal 8,6 m/h. Die Filter werden von oben nach unten durchflossen, wobei die obere Filterschicht aus einer 75 cm hohen Anthrazitschicht EVERSZIT®N 1,4-2,5 mm (Evers, Deutschland) besteht und die untere Filterschicht aus einer 75 cm starken Schicht Quarzsand mit einer Körnung von 0,21-1,25 mm. Die Filter sind so programmiert, dass sie nach Erreichen einer Filterstandzeit von 160 h bzw. beim Erreichen einer maximalen Überstauhöhe automatisch in ein Spülprogramm wechseln. Das Abwasser wird auf die verbleibenden, sich in Normalbetrieb befindenden Filter geleitet. Für diese beiden Filter wird der Spülvorgang unterbunden solange sich ein Filter im Spülprogramm befindet.

Nach Durchfließend der Filterstufe gelangt das Abwasser in einen Brauchwasserspeicher, aus dem Wasser zum Anmischen der PAK sowie des FHM entnommen werden. Abwassermengen größer 200 L/s, die die Nachklärbecken der Kläranlage verlassen, werden vor der PAK-Stufe abgeschlagen und über einen Bypass an der PAK-Stufe vorbeigeführt. Der Abwasserstrom aus dem Brauchwasserspeicher und dem Bypass werden wieder zusammengeführt bevor das Abwasser in den Tiberbach eingeleitet wird. Das Fließschema der PAK-Stufe ist in Abbildung 1 dargestellt.

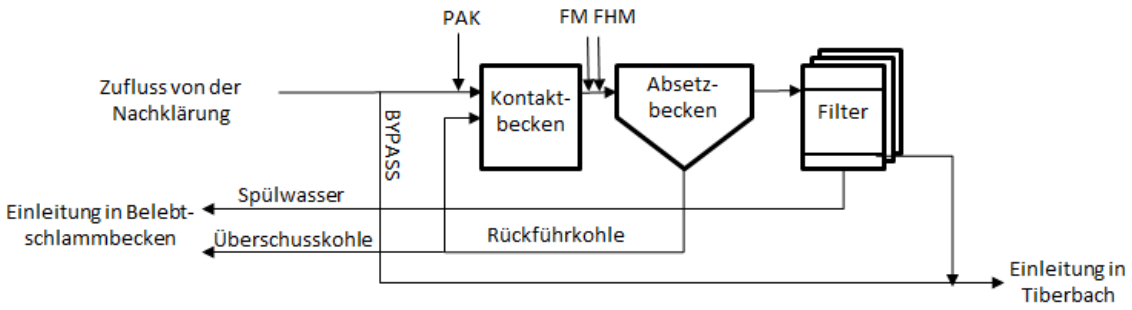



**Abbildung 1 Fließschema der nachgeschalteten PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen**

### 3.1.2 Verwendete PAK

Die verwendete PAK für den gesamten Versuchszeitraum war die Pulveraktivkohle Norit® SAE SUPER (CABOT Corporation, USA). Diese wurde speziell für den Einsatz in der Abwasserreinigung entwickelt. Laut Herstellerangaben beträgt die Jodzahl min. 950, die innere Oberfläche (BET) beträgt 1050 m²/g und der $D_{50}$ liegt bei 20 µm. Aufgrund ihrer Eigenschaften entspricht die Kohle NORIT® SAE SUPER den Eigenschaften einer Pulveraktivkohle für die Verwendung in der Abwasserreinigung. Die PAK wurde im trockenen Zustand (Feuchte max. 6 Masse-%) geliefert und in dem Silo gelagert, bevor sie mit Brauchwasser angemischt dem Abwasserstrom zugegeben wurde.

### 3.1.3 Probenahmestrategie

Der Reinigungseffekt wurde sowohl für den Trockenwetter- als auch für den Regenwetterfall überprüft. In der Regel erfolgten die Probenahmen jedoch bei Trockenwetter. Dafür wurden zeitproportionale 24-Stunden-Mischproben an den Punkten Zulauf Vorklärung, Ablauf Nachklärung (= Zulauf PAK-Stufe), Ablauf Filter und bei Regenwetter zusätzlich am Gesamtablauf der Kläranlage genommen. Die Probenahme erfolgte mit automatischen Probenehmern (Fa. Endress+Hauser), die mit Glasgefäßen ausgestattet wurden. Es wurden pro Probenahme 12 zeitproportionale Zweistundenmischproben genommen, die nach der Probenahe in einem Mischgefäß (Fa. Behr) zusammengeführt, gemischt und in parametergruppenspezifische Flaschen abgefüllt wurden. Die Proben wurden zur Analytik in das Kooperationslabor von EGLV und Ruhrverband in Essen gebracht.

Da das Zentratwasser aus der Schlammentwässerung erst im Ablauf der Vorklärung eingeleitet wird, wurden aus dem Zentratwasser an den Probenahmetagen Stichproben entnommen, die auf die relevanten Parameter analysiert wurden. Die Probenahmepunkte für die 24-Stunden-Mischproben sowie die Entnahmestelle der Stichprobe des Zentratwassers sind in Abbildung 2 dargestellt.

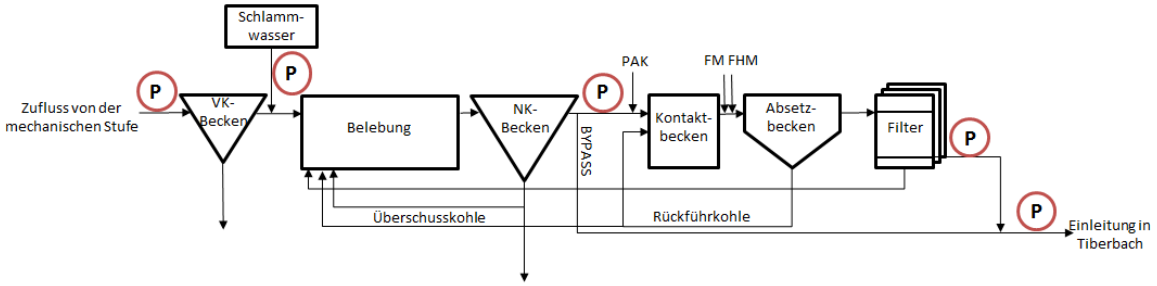



**Abbildung 2 Probenahmepunkte für die Überprüfung der Reinigungsleistung**

Der Forschungsbetrieb wurde in vier Phasen mit unterschiedlichen PAK-Dosiermengen unterteilt. In der ersten Phase wurde der Betrieb mit einer bereits eingestellten PAK-Dosiermenge von 10 $mg_{PAK}$/L weitergeführt und unter definierten Betriebsbedingungen untersucht. Anschließend erfolgte die Untersuchung einer niedrigen (5 mg/L) und einer hohen (20 mg/L) PAK-Dosierung. Nach Auswertung der Ergebnisse der ersten drei Betriebsphasen wurde eine optimierte Dosiermenge von 8 $mg_{PAK}$/L eingestellt. In jeder Dosierphase wurden zehn 24-Stunden-Mischproben genommen, analysiert und ausgewertet.

Die PAK-Dosierung einer Menge erfolgte mehrere Monate, um eine Einfahrphase von mehreren Wochen zu garantieren und anschließen zehn Probenahmen pro Dosierstufe durchführen zu können (Tabelle 3). Wenn möglich, erfolgte während der Probenahmephase eine Probenahme pro Woche.

**Tabelle 3 Probenahmezeiträume für die unterschiedlichen PAK-Dosiermengen**

| PAK-Dosierung [mg/L] | 10 | 5 | 20 | 8 |
|---|---|---|---|---|
| Zeitraum | Feb – Juli 2017 | Mrz – Juni 2018 | Juli – Sep 2018 | Nov 18 – Jan 2019 |

### 3.1.4 Parameter für die Überprüfung der Reinigungsleistung und Analytik für die Betriebsüberwachung

Für die Überprüfung der Reinigungsleistung der PAK-Stuf wurden ein eingeschränkter sowie ein erweiterter Spurenstoff-Parameterpool definiert. Der erweiterte Parameterpool enthält die Spurenstoffe, die in den Ergänzungen zum Antrag vom Dezember 2015 des vorliegenden Projektes enthalten sind. In Tabelle 4 sind die untersuchten Parameter sowie die angewendeten Analyseverfahren aufgelistet.

**Tabelle 4 Erweiterter Parameterpool für die Bewertung der PAK-Stufe**

| Parametergruppe | Parameter | Analyseverfahren |
|---|---|---|
| PAK | Pyren | DIN EN ISO 17993-F 18 |
| Komplexbildner | t-1,2-Dinitrilocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure$H_2O$ | DIN EN 16588-P 10 in Anl. |
| | Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure | DIN EN 16588-P 10 in Anl. |
| PFT | Perfluoroctansulfonsäure | DIN 38407-F 42 |
| PSM | Metazachlor ESA, Metolachlor ESA | DIN 38407-F36 |
| Flammschutzmittel, phosphororganische | Triphenylphosphat | Hausmethode FSM P-organische |
| Arzneimittelwirkstoffe | Ibuprofen, Indometazin, Methylparaben, Naproxen, Salicylsäure, Triclosan | Hausmethode Arzneimittelwirkstoffe |
| Arzneimittelwirkstoffe | Azithromycin, Clarithromycin, Clindamycin, dH-Erythromycin, Erythromycin, Piperacillin, Roxithromycin, Sulfapyridin, Trimethoprim | Hausmethode Antibiotika HPLC |
| Arzneimittelwirkstoffe | Ciprofloxacin | Hausmethode Antibiotika Fluorchinolone |
| Arzneimittelwirkstoffe | 4-Formylaminoantipyrin, Amisulprid, Candesartan, Gabapentin, Hydrochlorothiazid, Irbesartan, Metformin, Venlafaxin | Hausmethode Arzneimittelwirkstoffe/Metabolite |
| Hormone und endokrin wirksame Stoffe | 17a-Ethinylestradiol, 17ß-Estradiol, Bisphenol A | Hausmethode Bisphenol A |
| Alkylphenole und -ethoxylate | 4-Nonylphenol-2-ethoxylat | Hausmethode Alkylphenole und -ethoxylate |
| Süßstoffe | Cyclamat, Sucralose, Acesulfam | Hausmethode Süßstoffe |
| Benzotriazole | 1H-Benzotriazol, 4-Methyl-1H-Benzotriazol, 5-Methyl-1H-Benzotriazol | Hausmethode Benzotriazole HPLC |
| Organische Einzelsubstanzen | Tetramethyldecindiol | Hausmethode Tetramethyldecindiol |

Der eingeschränkte Parameterpool orientiert sich an den Empfehlungen des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe.NRW (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, 2016) zur Überprüfung des Reinigungseffektes von Maßnahmen zur Spurenstoffelimination. Nach Empfehlungen des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe.NRW soll das Eliminationsziel von sechs definierten Indikatorsubstanzen bei 80 % als Jahresmittel liegen. Die Indikatorsubstanzen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Dazu ist die Elimination der

Stoffe über die gesamte Kläranlage inklusive der Anlage zur gezielten Entfernung der Spurenstoffe zu ermitteln.

Zum Vergleich sind die Leitsubstanzen der Schweizer Gewässerschutzverordnung (GSchV) (UVEK, 2016) dargestellt. In der GSchV sind 12 Indikatorsubstanzen definiert, die in zwei Kategorien unterteilt sind. Für die Überwachung der Reinigungsleistung müssen alle Indikatorsubstanzen gemessen werden, der Reinigungseffekt erfolgt allerdings aufgrund von sechs der gemessenen Substanzen. Dabei müssen die Substanzen Kategorie 1 und Kategorie 2 im Verhältnis 2:1 vertreten sein. Das Eliminationsziel von 80 % ist als Mittelwert der prozentualen Elimination der ausgewählten Substanzen zu erreichen.

**Tabelle 5 Indikatorsubstanzen für die Überprüfung der Reinigungsleistung der PAK-Stufe**

| Leitsubstanzen Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW | Leitsubstanzen Schweizer Gewässerschutzverordnung | |
|---|---|---|
| Carbamazepin | Amisulprid | Kategorie 1 |
| Clarithromycin | Carbamazepin | |
| Diclofenac | Citalopram | |
| Metoprolol | Clarithromycin | |
| Sulfamethoxazol | Diclofenac | |
| 1H-Benzotriazol | Hydrochlorothiazid | |
| | Metoprolol | |
| | Venlafaxin | |
| | Benzotriazol | Kategorie 2 |
| | Candesartan | |
| | Irbesartan | |
| | 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol (als Gemsich) | |

Zur Überprüfung der Betriebsstabilität wurden zudem die Allgemeinen Chemischen Parameter (ACP) in den 24-Stunden-Mischproben analysiert. Dazu gehören pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm ($SAK_{254}$), abfiltrierbare Stoffe (AFS), Glührückstand, Glühverlust, chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Gesamtstickstoff ($N_{ges}$), Ammoniumstickstoff ($NH_4$-N), Nitritstickstoff ($NO_2$-N), Nitratstickstoff ($NO_3$-N), Gesamtphosphor ($P_{ges}$) und ortho-Phosphat-Phosphor ($PO_4$-P). In Tabelle 6 ist aufgeführt, nach welchen DIN-Verfahren die Analytik der ACP erfolgte.

Zur Betriebsüberwachung wurden zudem Online-Sonden installiert. Im Kontaktbecken sowie in der Leitung der Rückführkohle befanden sich TS-Sonden (Hach Lange, USA). Zudem wurde jeweils eine SAK-Sonde (Xylem WTW, Deutschland) im Zulauf und im Ablauf der PAK-Stufe installiert, welche die Absorbanz bei 254 nm messen. Um mögliche Austräge von PAK identifizieren zu können, wurden weiterhin im Ablauf des Absetzbeckens (Hach Lange, USA) sowie im Ablauf der Kläranlage (Xylem WTW, Deutschland) Sonden zur Trübungsmessung angebracht.

**Tabelle 6 Analysemethoden der physikalischen und chemischen Abwasserparameter**

| Parameter | Norm |
|---|---|
| pH-Wert | DIN 38404-C 5 |
| Elektrische Leitfähigkeit | DIN EN 27888-C 8 |
| Spektraler Absorptionskoeffizient ($SAK_{254}$) | DIN 38404-C 3 |
| Abfiltrierbare Stoffe (AFS) | DIN 38409-H 2-3 |
| Abfiltrierbare Stoffe, Glührückstand | DIN 38409-H 2-3 |
| Abfiltrierbare Stoffe, Glühverlust | DIN 38409-H 2-3 |
| Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) | DIN 38409-H 41-1 |
| Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) | DIN EN 1484-H 3 |
| Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) | DIN EN 1484-H 3 |
| Ammonium-N ($NH_4$-N) | DIN 38406-E 5-2 |
| Nitrat-N ($NO_3$-N) | DIN EN ISO 10304-1D 20 |
| Nitrit-N ($NO_2$-N) | DIN EN ISO 10304-1D 20 |
| Gesamter Stickstoff ($TN_b$) | DIN EN 12260-H 34 |
| Phosphor ($P_{ges}$) | DIN EN ISO 17294-2E 29 |
| Orthophosphat-Phosphor ($PO_4$-P) | DIN EN ISO 10304-1D 20 |

### 3.1.5 Auswertung der Analyseergebnisse für Spurenstoffe

Für die Auswertung der Spurenstoffergebnisse sind folgende Hinweise zu beachten: Lag bei einer Probenahme der Analysewert im Zulauf der Vorklärung für einen Spurenstoff unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) des analytischen Verfahrens, wurde dieser Stoff nicht betrachtet. Lagen die Werte im Zulauf der Vorklärung oberhalb der BG, jedoch im Ablauf der Nachklärung bzw. der PAK-Stufe unterhalb der BG, wurde die halbe jeweilige Bestimmungsgrenze für die Betrachtungen hinzugezogen. Es kann aufgrund von Matrix-effekten stark unterschiedliche Bestimmungsgrenzen für die jeweiligen Probenahmepunkte und Probenahmetage geben.

Die Berechnung der Eliminationsraten erfolgt anhand:

$$E\ [\%] = \frac{(c_{zu} - c_{ab})}{c_{zu}} * 100$$

mit: E: Eliminationsrate [%]
$c_{zu}$: Konzentration im Zulauf zur Vorklärung [µg/L]
$c_{ab}$: Konzentration im Ablauf der Nachklärung/Ablauf der Filterstufe [µg/L]

Es werden auch negative Eliminationsraten angegeben, wenn an einem Probenahmepunkt der Konzentrationswert größer ist als der an einem oberhalb liegenden Probenahmepunkt.

### 3.1.6 Spurenstoffmessungen im Gewässer

Die Kläranklage Dülmen leitet das Abwasser in den Tiberbach ein. Zur Überwachung der Auswirkung der PAK-Stufe auf das Gewässer, wurden parallel zum Ende einiger der 24-Stunden-Mischproben auf der Kläranlage Stichproben im Gewässer genommen. Um eine direkte Auswirkung der Kläranlageneinleitung auf das Gewässer zu identifizieren, befanden sich im Tiberbach etwa 300 m oberhalb sowie etwa 400 m unterhalb der Kläranlageneinleitung Probenahmestellen. Weiterhin wurde der Neuträßer Graben, in den der Tiberbach mündet,

vor und nach der Mündungsstelle beprobt. Die Probenahmestellen befanden sich etwa 200 m oberhalb und 150 m unterhalb der Mündung des Tiberbachs. Zwei weitere Probenahmestellen lagen im Heubach bzw. Mühlenbach, in den der Neusträßer Graben mündet. Oberhalb erfolgte die Probenahme umgehend vor der Mündung des Neustäßer Grabens und unterhalb lag die Probenahmestelle etwa 2 km unterhalb der Mündungsstelle. Der Mühlenbach fließt anschließend in den Halterner Stausee, aus dem Wasser für die Trinkwasserversorgung entnommen wird. Auf der Karte in Abbildung 3 sind die Probenahmestellen im Gewässer eingezeichnet.

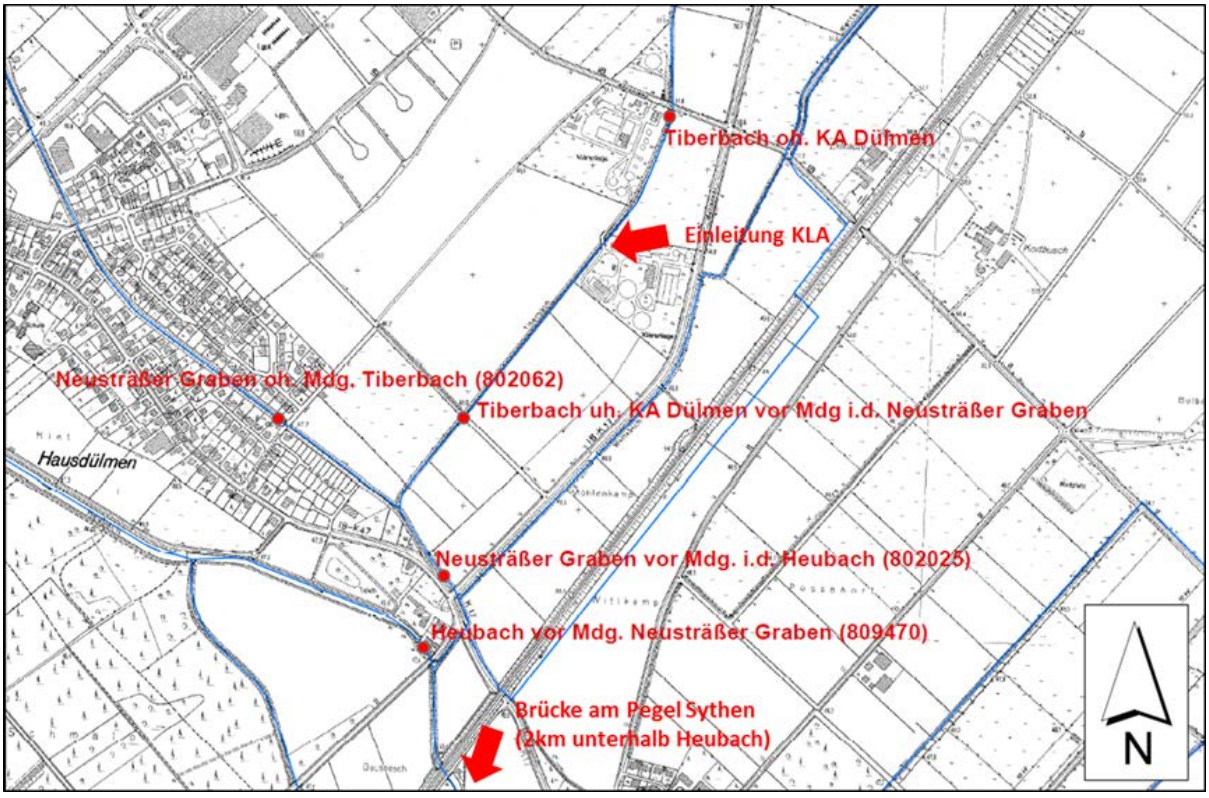



**Abbildung 3 Probenahmepunkte im Gewässer oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung**

Es wurden pro PAK-Dosiervariante insgesamt vier Probenahmen im Gewässer durchgeführt. Diese wurden unterteilt in zwei Probenahmen, zu denen nur im Tiberbach oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung Proben genommen wurden (kleine Probenahme) und zwei Probenahmen, zu denen alle Probenahmestellen (große Probenahme) begangen wurden. Die genauen Probenahmetage sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Tage, an denen es während der 24-Stunden-Mischprobe auf der Kläranlage geregnet hat, sind mit RW gekennzeichnet.

**Tabelle 7 Probenahmetage für die Gewässeruntersuchungen**

| PAK-Dosierung | Probenahmetag | gr./kl. Probenahme |
|---|---|---|
| 5 mg/L | 19.04.2018 | Große Probenahme |
| | 09.05.2018 | Kleine Probenahme |
| | 16.06.2018 | Große Probenahme |
| | 27.06.2018 | Kleine Probenahme |
| 8 mg/L | 22.11.2018 | Große Probenahme |
| | 06.12.2018 | Kleine Probenahme |
| | 10.01.2019 (RW) | Kleine Probenahme |
| | 16.01.2019 | Große Probenahme |
| 10 mg/L | 08.03.2017 | Große Probenahme |
| | 27.04.2017 (RW) | Kleine Probenahme |
| | 17.05.2017 | Große Probenahme |
| | 28.06.2017 | Kleine Probenahme |
| 20 mg/L | 16.08.2018 | Große Probenahme |
| | 29.08.2018 | Kleine Probenahme |
| | 19.09.2018 | Große Probenahme |
| | 27.09.2018 | Kleine Probenahme |

Neben den sechs definierten Indikatorsubstanzen werden die Stichproben, die im Tiberbach oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung genommen werden, auf die in Tabelle 8 zusammen gefassten Stoffe untersucht. Die Proben, die an den weiter unterhalb im Gewässer liegenden Probenahmepunkten genommen wurden, wurden auf die fett markierten Substanzen untersucht. In Tabelle 8 sind zudem für die in diesem Vorhaben relevanten Parameter die Beurteilungswerte aus der Anlage D (Zyklus 3) des Monitoringleitfadens Oberflächengewässer (MKULNV NRW 2019) beigefügt. Diese Zielwerte sind entweder verbindliche Konzentrationswerte (UQN) aus der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016), abgeleitete Orientierungswerte (fachlich abgeleiteter Beurteilungswert, der keine gesetzliche Verbindlichkeit aufweist) oder Präventivwerte, für die kein ökotoxikologisch abgeleiteter Konzentrationswert vorliegt und die aus dem Trinkwasserschutz stammen. Die Zielwerte sollen als Jahresdurchschnittswerte erreicht werden. Für einige der Parameter liegen keine Zielwerte vor.

**Tabelle 8 Parameter für die Spurenstoffuntersuchungen im Gewässer mit Zielwerten**

| Parametergruppe | Parameter | Zielwert [µg/L] | Art Beurteilungswert |
|---|---|---|---|
| PAK | Pyren | 0,0023 | Orientierungswert |
| Komplexbildner | t-1,2-Dinitrilocyclohexantetra-essigsäure<br>Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure | 10<br>- | Präventivwert |
| PFT | **Perfluoroctansulfonsäure**<br>**Perfluoroctansulfonsäure Isomeren** | 0,00065 | UQN |
| PSM | **Metazachlor ESA**<br>**Metolachlor ESA** | 0,1 | Präventivwert |
| Flammschutzmittel, phosphororg. | Triphenylphosphat | - | |
| Arzneimittel-wirkstoffe | **Diclofenac**<br>**Ibuprofen**<br>**Clarithromycin**<br>**Erythromycin**<br>Metoprolol<br>Sulfamethoxazol | 0,05<br>0,01<br>0,1<br>0,2<br>7,3<br>0,6 | Orientierungswert |
| Arzneimittel-wirkstoffe | Carbamazepin, **Bezafibrat**, **4-Formylaminoantipyrin**, Candesartan, **Gabapentin**, **Metformin**, Venlafaxin, Roxithromycin, Trimethoprim, Salicylsäure, Naproxen, Methylparaben, **Sotalol**, Metformin | 0,1 | Präventivwert |
| Arzneimittel-wirkstoffe | **Triclosan**<br>Erythromycin | 0,2 | Präventivwert |
| Arzneimittel-wirkstoffe | Ciprofloxacin, Indometazin, **Azithromycin**, Clindamycin. dH-Erythromycin, Piperacillin, Sulfapyridin, Amisulprid, Hydrochlorothiazid, Irbesartan | - | |
| Röntgenkontrastmittel | **Amidotrizoesäure**<br>**Iohexol**<br>**Iopamidol**<br>**Iopromid** | 0,1 | Präventivwert |
| Hormone und endokrin wirksame Stoffe | 17a-Ethinylestradiol<br>17ß-Estradiol<br>Bisphenol A | 0,1<br>0,1<br>0,1 | Präventivwert<br>Präventivwert<br>Orientierungswert |

| Parametergruppe | Parameter | Zielwert [µg/L] | Art Beurteilungswert |
|---|---|---|---|
| Alkylphenole und -ethoxylate | 4-Nonylphenol-2-ethoxylat | 0,1 | Präventivwert |
| Süßstoffe | **Cyclamat**<br>**Sucralose**<br>**Acesulfam** | 10<br>-<br>0,1 | Präventivwert<br><br>Präventivwert |
| Benzotriazole | 1H-Benzotriazol<br>4-Methyl-1H-Benzotriazol<br>5-Methyl-1H-Benzotriazol | 10 | Präventivwert |
| Organische Einzelsubstanzen | **Tetramethyldecindiol** | - | |

## 3.2 Material und Methoden für AP 4

Um die Betriebszustände zu bestimmen, bei denen mit erhöhten Pulveraktivkohleausträgen zu rechnen ist, wurden mehrere Sandfilter im Labormaßstab zwischen 1,50 m und 4,20 m, bei einem Durchmesser von 0,20 m und 0,30 m, nachgebaut und betrieben (vgl. Abbildung 4).

**Abbildung 4 links: Versuchsaufbau: Filter im Labormaßstab mit unterschiedlichen Durchmessern rechts: Plexiglas-Reaktor ungefüllt**

Im Normalbetrieb soll in der Kläranlage in Dülmen die Pulveraktivkohle mit entsprechenden Chemikalien geflockt und gefällt und über die Nachklärung abgetrennt werden. In einem nachgeschalteten Sandfilter sollen all diese Partikel, die nicht durch das Sedimentationsbecken zurückgehalten werden können, abgetrennt werden. Hier kommen vor allem die Partikel in Frage, die nicht geflockt wurden und somit nicht durch Sedimentation abgetrennt werden konnten. In den Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass sich der Großteil der ungeflockten Pulveraktivkohle tatsächlich durch die Sandfilter zurückhalten lässt (Tabelle 9). Da die Pulveraktivkohle sehr schlecht wasserlöslich ist, wurde für die Versuche die Pulveraktivkohlensuspension aus dem Kontaktbecken in Dülmen verwendet. Diese wurde im Zulauf des Sandfilters mit Leitungswasser gemischt. Im Ablauf wurde die durchgeflossene Wassermenge über einen Wasserzähler gemessen und die noch enthaltenen Partikel über einen Faltenfilter zurückgehalten. Die Filtergeschwindigkeit betrug dabei im Mittel ca. 0,002 m/s.

**Tabelle 9 Ergebnisse der Filterversuche im nicht maßstäblichen Filter**

| Nr. | Menge Aktivkohle-suspension [ml] | Zeit des Durchflusses [min] | durchflossene Wassermenge [l] | Filtergewicht vorher [g] | Filtergewicht nachher [g] | AFS [mg/l] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 500 | 0:06 | 17,5 | 5,92 | 5,92 | 0,00 |
| 2 | | 0:05 | 19,5 | 6,17 | 6,17 | 0,00 |
| 3 | | 0:06 | 21,5 | 6,03 | 6,02 | 0,00 |
| 4 | | 0:05 | 19,5 | 5,80 | 5,85 | 2,56 |
| 5 | | 0:04 | 20,5 | 5,88 | 5,84 | 0,00 |
| 6 | | 0:06 | 19,0 | 5,90 | 5,91 | 0,53 |
| 7 | | 0:05 | 20,0 | 6,02 | 6,02 | 0,00 |
| 8 | | 0:05 | 19,0 | 6,10 | 6,12 | 1,05 |
| 9 | | 0:05 | 21,5 | 5,84 | 5,82 | 0,00 |
| 10 | | 0:05 | 17,0 | 6,02 | 6,02 | 0,00 |

| Nr. | Menge Aktivkohle-suspension [ml] | Zeit des Durchflusses [min] | durchflossene Wassermenge [l] | Filtergewicht vorher [g] | Filtergewicht nachher [g] | AFS [mg/l] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 1000 | 0:05 | 19,5 | 5,90 | 5,92 | 1,03 |
| 12 | | 0:05 | 20,0 | 5,78 | 5,79 | 0,50 |
| 13 | | 0:05 | 19,0 | 5,81 | 5,82 | 0,53 |
| 14 | | 0:05 | 18,5 | 6,12 | 6,15 | 1,62 |
| 15 | | 0:05 | 20,5 | 5,85 | 5,87 | 1,95 |
| 16 | | 0:05 | 23,4 | 5,87 | 5,88 | 0,43 |
| 17 | | 0:06 | 21,5 | 5,87 | 5,88 | 0,47 |
| 18 | | 0:05 | 20,5 | 5,85 | 5,87 | 0,98 |
| 19 | | 0:05 | 20,5 | 5,85 | 5,85 | 0,00 |
| 20 | | 0:05 | 20,0 | 5,78 | 5,79 | 0,50 |

Da mögliche Vermischungen der Filterfüllmaterials durch das Rückspülen an Hand des undurchsichtigen Materials nicht zu erkennen waren, wurde ein zusätzlicher maßstabsgetreuer Plexiglas-Reaktor aufgebaut (Abbildung 4). Im Nachfolgenden wird auf seinen Aufbau und Betrieb eingeganegen.

*Versuchsaufbau:*

Der in Abbildung 5 dargestellte Zylinder (Höhe 1,80 m, Durchmesser 0,25 cm) wird nach dem Prinzip eines Zweischichtfilters betrieben. Die obere Schicht (50 cm) besteht aus Quarzsand (Kö. 0,71 – 1,25 mm gem. EN 12904), die unter Körnung (50 cm) aus Anthrazit (Kö. 1,4 – 2,5 mm gemäß EN 12909).

Am oberen Rohrende wird die Stelle markiert, bis wohin der Einstau stattfinden soll.

Am Boden des Zylinders ist ein Auslass angebracht, welcher von innen durch einen zusätzlichen Siebfilter das Filtermaterial im Inneren des Zylinders hält.

Durch ein nachfolgendes T-Stück mit 2 Absperrhähnen kann sowohl der Abfluss, wie auch die Rückspülvorrichtung, verschlossen und geöffnet werden. Die Abflussleitung endet in einem Faltenfilter, welcher den ausgetragenen Aktivkohleanteil auffängt.

*Versuchsablauf:*

Bei verschlossenem Ablassventil wird der Sandfilter vollständig mit Wasser eingestaut. Wenn die Wasseroberfläche vollständig den Sandfilter bedeckt wird zusätzlich die vorher abgemessene Aktivkohlesuspension beigemengt. Sobald der Zylinder bis zur Markierung gefüllt ist, wird die Wasserzufuhr gestoppt und das Ablassventil geöffnet, womit die eigentliche Filterdurchströmung gestartet wird.

Am Ende der Abflussleitung fängt der Faltenfilter, wessen Gewicht vorher ermittelt wurde, die aus dem Sandfilter ausgetragenen Aktivkohlepartikel auf. Aufgrund der Gewichtsdifferenz vorher – nachher wird der genaue Austrag ermittelt.

Ist das mit Aktivkohle versetzte Wasser durch den Zylinder geflossen, wird das Ablassventil wieder verschlossen und der Versuch wiederholt.

Bei jeder Charge der Aktivkohlesuspension eines Kanisters wird mittels Nullprobe der Gehalt der Aktivkohle in mg/l ermittelt. Dazu wird eine vordefinierte Menge der gut durchmischten Suspension direkt in einen Faltenfilter gegeben. Im Durschnitt beträgt der so erhaltene Anteil 1g/l.

Als Ergebnis des Filterversuches stehen abfiltrierbare Stoffe an Partikeln aus Aktivkohle zwischen 0 und 2,6 mg/l. Bei im Schnitt 20 l durchflossene Wassermenge pro Filterdurchlauf und einer Aktivkohlesuspension von 500 und 1000 ml (25 und 50 mg/l Aktivkohle) ergibt sich somit ein Austrag an Aktivkohle aus dem Sandfilter von bis zu 10 %.

Der **Filterwirkungsgrad** des Sandfilters ist mit 90 % anzunehmen, d.h. dass 90 % der **nicht geflockten** Aktivkohle herausgefiltert werden.

Der Sandfilter verhält sich im Betrieb wie eine normale Filterflächen, während des Rückspülvorgangs existiert ein vergrößerten Querschnitt, so dass sich die herausfiltrierte Aktivkohle leichter von der Filterfläche ablösen können.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine stärkere Durchmischung an der Trennschicht stattfindet, als bislang angenommen. Bei einer Rückspülung des Filters findet bereits aber einem Druck von 0,1 bar eine Vermischung von Anthrazit und Quarzsand von +/- 5 cm statt, bei 0,2 bar sind es bereits +/- 10 cm. Weiterhin ist auch bei dem kleinskaligen Modell nicht festzustellen, ob es zu Druckschwankungen innerhalb des Schichtenaufbaus kommt, so dass hierdurch ein channeling entsteht oder gar die Vermischung verstärkt wird. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar. Im weiteren Betrieb stellt sich die ursprüngliche Anordnung des Filters zum größten Teil jedoch wieder her, weswegen weitere Versuche unterlassen wurden.

**Abbildung 5 links: Sandfilter vor der Rückspülung, Mitte: bei 0,1 bar, rechts: nach 0,2 bar**

Für eine genaue Bestimmung des Aktivkohleanteils ist diese Methode alleine nicht ausreichend, weswegen weitere Untersuchungsschritte notwendig sind.

### Probenvorbereitung

Bei den Analysen mit Wässern aus der Kläranlage in Dülmen wurden insbesondere Zu- und Ablaufproben des Sandfilters untersucht. Hier wurde zunächst der AFS gemäß DIN 38409 Teil 2 bestimmt. Das Filtermaterial diente dann auch als Grundlage für weitere thermische Untersuchungen. Hier ist zum einen die thermogravimetrische Untersuchung mit einem hochsensiblen Messgerät zu nennen. Um diese Untersuchung zu vereinfachen und kostengünstiger, schnelle aber auch ungenauere Ergebnisse zu erhalten, werden zusätzlich Versuche mit einem Mikrowellen-Schnellverascher durchgeführt.

Für die ersten Grundlagenuntersuchungen wurden jeweils 10 Liter aus dem Zulauf zum Sandfilter (A) und 35 Liter aus dem Ablauf der Kläranlage (B) zunächst kühl gelagert und der AFS bestimmt (siehe Abbildung 6).

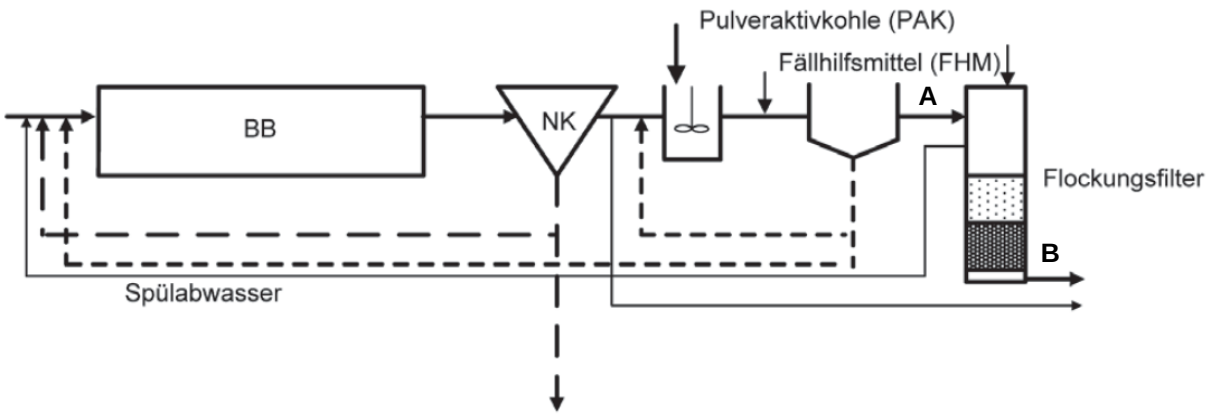



**Abbildung 6 Schematische Zeichnung der Kläranlage Dülmen mit dargestellten Probenentnahmestellen (Quelle: Kompetenzzentrum Mikroschadtsoffe.NRW, Steckbrief Kläranlage Dülmen)**

Für die Probenvorbereitung aus der Kläranlage Dülmen wurde der Belebtschlamm in Schalen umgefüllt und im Trockenschrank (Fa. Memmert GmbH + Co. KG) für 48 Stunden bei 110 °C ± 5 °C getrocknet und danach wahlweise mit Aktivkohle vermischt.

Zur Vorbereitung für den Einsatz im Schnellverascher wurden die Proben, sowie Mischungen aus Probenmaterial und PAK in einem Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Anschließen wurde entsprechendes Probenmaterial bis zur Massenkonstanz bei 110 °C ± 5 °C getrocknet (Trockenschrank der Fa. Heraeus Hanau, Typ ST 5042) und im Exsikkator (Trockenmittel Phosphorpentoxid) abgekühlt.

Für die weiteren Proben der Kläranlagenabläufe wurden 13 Liter Abwasser über Cellulose-Acetatfilter (Fa. Sartorius AG, 45 µm) filtriert. Die Filter wurden zuvor im Trockenschrank (Fa. Memmert GmbH + Co. KG) für 8 Stunden bei 105 °C getrocknet.

Zur Vorbereitung für die thermogravimetrische Analyse wurden die Proben, sowie Mischungen aus Probenmaterial und PAK in einem Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Anschließen wurde entsprechendes Probenmaterial bis zur Massenkonstanz bei 110 °C ± 5 °C getrocknet (Trockenschrank der Fa. Heraeus Hanau, Typ ST 5042) und im Exsikkator (Trockenmittel Phosphorpentoxid) abgekühlt.

**Analytische Methode**

Die Bestimmung des AFS wurde gemäß DIN 38409 Teil 2 durchgeführt. Dazu wurden die Cellulose-Acetatfilter (Sartorius AG, 0.45 µm) über einen definierten Mindestzeitraum von 8 Stunden im Trockenofen (Memmert GmbH + Co. KG) bei 105°C getrocknet und im Anschluss das Trockengewicht der Cellulose-Acetatfilter mit der Mikrowaage (AX 224, Sartorius AG) bestimmt. Nach dem Filtrieren der Probe wurden die Cellulose-Acetatfilter nochmals für einen Mindestzeitraum von 8 Stunden im Trockenofen getrocknet und im Anschluss ausgewogen. Die abfiltrierbare Menge bestimmt sich aus dem Verhältnis der eingewogenen filtrierten Probe vor und nach dem Trocknen.

Die Cellulose-Acetatfilter (Sartorius AG) wurden in einer Größenordnung von 0.45 µm gewählt, da nach Herstellerangaben (Norit SAE SUPER) die Pulveraktivkohle >0,5 µm groß ist. Das Probenvolumen betrug bei den Filtern mit dem Zulaufwasser zum Sandfilter aufgrund der höheren AFS-Konzentration je 1 Liter pro Filter. Beim Ablaufwasser wurden 3,5 Liter pro Filter

filtriert. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 10 dargestellt. Die zurückgehaltenen Feststoffe sind gleichzeitig Grundlage für die anschließenden thermogravimetrischen Untersuchungen und die Versuche mit dem Verascher.

**Tabelle 10 Ergebnisse der AFS-Untersuchungen vom Zulauf zur Kläranlage**

| | Probenvolumen [L] | AFS [mg/L] | Anzahl der Proben [n] |
|---|---|---|---|
| Zulauf Sandfilter | 1 | 7,99 | 10 |
| Ablauf Kläranlage | 3,5 | 1,19 | 10 |

Der AFS im Zulauf zum Sandfilter beträgt im Mittel 7,99 mg/L und im Ablauf 1,19 mg/L. Somit kann der Sandfilter einen Großteil der partikulären Inhaltsstoffe zurückhalten. Ob im Ablauf PAK enthalten ist, kann nur durch weitere Analysen (z.B. Thermogravermetrie) nachgewiesen werden.

Neben der reinen AFS-Bestimmung wurden die Homogenität und die Neigung zu Konglomeraten der PAK-Suspension der KA Dülmen untersucht. Dazu wurde der AFS von unterschiedlichen Verdünnungen der PAK-Suspension mit destilliertem Wasser untersucht. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der Voruntersuchungen. Dabei zeigte sich eine nicht-lineare Verteilung der PAK in den Verdünnungsreihen, was auf eine Inhomogenität der Suspension schließen lässt. Der Vergleich von Filtern bei unverdünnter PAK-Suspension (Zeile 1 und Zeile 6) zeigt dies sehr plakativ: trotz identischem Ausgangsmaterial schwankt der Wert zwischen 0,63 und 1,57 g/L. Es zeigt sich somit, dass die Konzentration der PAK in der Suspension extrem inhomogen ist und selbst nach intensivem Homogenisieren keine Homogenität zu erreichen ist. Dies ist zu berücksichtigten, wenn man die Ergebnisse der Laborversuche mit dem maßstäblichen Filter betrachtet. Es muss somit mit einer erheblichen Ungenauigkeit bei den Ergebnissen gerechnet werden.

Die anschließenden Filterversuche dienten einem ersten Nachweis, dass nicht geflockte Pulveraktivkohle durch einfache Rund- (Abbildung 8) und Faltenfilter (Abbildung 7) der Firma Schleicher & Schuell, jetzt Whatman, mit einer Porengröße von 4-7 µm zurückgehalten werden kann. Zur Bestimmung der Abtrennleistung wurde das Filtrat anschließend mit einem Rundfilter und einer Porengröße von 0,45 µm filtriert und der AFS in allen Proben zu annähernd null bestimmt. Somit konnte festgestellt werden, dass sich mit den Faltenfiltern ebenfalls der gesamte PAK abfiltrieren lässt, obwohl laut Datenblatt der Korndurchmesser z.T. darunter liegt.

**Tabelle 11 Ergebnisse der AFS-Untersuchungen der Rund- und Trichterfilter**

| | Verhältnis | MW AFS [g/L] | Proben-anzahl [n] |
|---|---|---|---|
| Rundfilter | 01:01 | 1,57 | 8 |
| | 01:09 | 0,46 | 8 |
| | 01:04 | 0,57 | 8 |
| | 01:05 | 0,85 | 8 |
| | 01:06 | 0,6 | 8 |
| | 01:01 | 0,63 | 8 |
| Faltenfilter | 01:01 | 1,23 | 8 |

**Abbildung 7 . Beispielhafte Darstellung der Filtertrichter-Sedimentation**

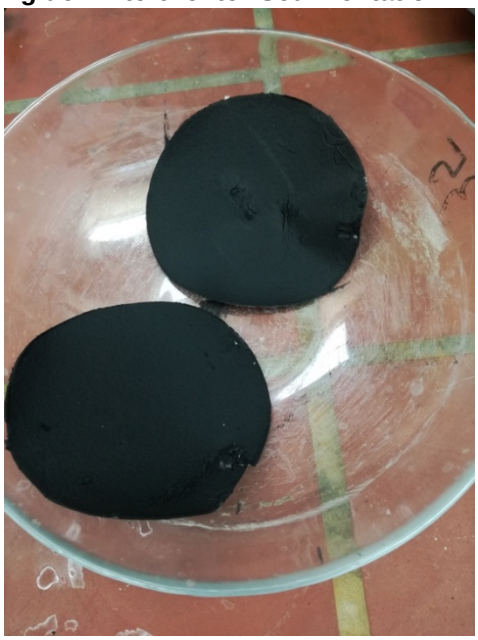


**Abbildung 8 links: Beispielhafte Darstellung der Rundfilter-Sedimentation rechts: getrockneter Filterkuchen**

Die quantitative Bestimmung von Pulveraktivkohle in Anwesenheit von anderen organischen Wasserinhaltsstoffen ist nicht einfach zu realisieren. Dass trotz Sandfilter mit einem Pulveraktivkohleaustrag zu rechnen ist, wurde zudem im nachfolgenden Unterkapitel durch Sandfilter im Labormaßstab nachgewiesen.

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) oder des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) geben keinen hinreichenden Aufschluss zum Aktivkohlegehalt in Kläranlagenabläufen, da die Aktivkohle meist neben anderen organischen Probenbestandteilen vorliegt und diese mit den bisher genannten Methoden nicht differenziert werden können. Daher wurde nach einer alternativen bzw. ergänzenden Methode gesucht.

Da bereits heute auf den meisten Kläranlagen das Veraschen mittels Muffelofen bei der Analyse von Klärschlämmen eingesetzt wird, wurden erste Versuche der Veraschung mittels Muffelofen vorgenommen. Die zugrunde liegende war es, über den Glühverlust bei unterschiedlichen Temperaturen ebenfalls Aussagen über den Aktivkohleanteil treffen zu können. Dabei zeigten sich zwei Nachteile. Erstens braucht der Muffelofen zu lange zum Aufheizen und zweitens ist eine präzise Temperaturmessung an der Probe nicht möglich.

Daher wurden weitere Versuche mit einem Mikrowellenschnellverascher (Firma Phoenix Microwave Furnace, CEM Innovators in Microwave Technology) durchgeführt (Abbildung 9). Dieser kann Temperaturen deutlich schneller und exakter anfahren. Grundsätzlich wird beim Muffelofen oder bei der Thermogravimetrie die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen. Bei den Messungen mit dem Verascher wurden zunächst die AFS aus dem Zulauf zum Sandfilter und Ablauf der Kläranlage verglüht. Dabei wurden zunächst Temperaturen von 150 °C – 575 °C in Schrittgrößen von 25 °C angefahren. Jeweils beim Erreichen einer Zielgröße wurde das Gewicht der Keramiktiegel mit AFS-Inhalt gewogen.

**Abbildung 9 Mikrowellen-Schnellverascher der Firma Phoenix (Microwave Furnace, CEM Innovators in Microwave Technology)**

Die Veraschung wurde mit dem Phoenix Muffelofen zur Schnellveraschung der Firma CEM durchgeführt und die erhaltenen Messwerte in Microsoft Excel importiert und ausgewertet. Die Auswertung der Ergebnisse beruht mindestens auf einer Fünffach-Bestimmung.

Die Einwaage betrug zwischen 0,5 g und 2 g. Diese wurde auf einer Analysenwaage der Firma Sartorius (Typ R160P) vorgewogen. Die verwendeten selbstabdichtenden Tiegel bestanden aus Quarz.

Der Massenverlust wurde im Bereich zwischen 250 °C und 1000 °C, in 25 °C Schritten, aufgenommen.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit dem STA 7200 der Firma Hitachi durchgeführt und die erhaltenen Daten über die Software Job Gallery TA 7000 Standard Analysis ausgelesen und in Microsoft Excel importiert. Die Proben wurden jeweils doppelt analysiert.

Die Einwaage betrug jeweils ca. 10 mg. Diese wurde auf einer Analysenwaage der Firma Sartorius (Typ R160P) vorgewogen. Durch vorheriges Tarieren des verwendeten Tiegels im STA 7200 konnte die genaue Einwaage über die Präzisionswaage des Instruments ermittelt werden. Die verwendeten Tiegel bestanden aus Aluminiumoxid.

Der Massenverlust wurde im Bereich von 40 bis 800 °C, beziehungsweise bis 1000 °C aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 10 K/min und der Gasfluss 160 mL/min. Ausgenommen hiervon sind die Messungen zur Methodenoptimierung.

## 3.3 Material und Methoden für AP 5

### 3.3.1 Testsubstanzen für die standardisierten ökotoxikologischen Untersuchungen

Als Testsubstanzen für die nach OECD standardisierten Experimente mit Daphnien und Anneliden wurden folgende Versuchsgruppen ausgewählt:

- Unbeladene Pulveraktivkohle
- Pulveraktivkohle, die im Labor mit Diclofenac beladen wurde
- Pulveraktivkohle aus der Kläranlage Dülmen
- Diclofenac als Positivkontrolle

Für die mit Diclofenac beladene Pulveraktivkohle wurden 1 g PAK (PAK Norit® SAE Super, Cabot Corporation, Boston, USA) mit 200 mL einer 400 mg/L Diclofenac Lösung (zuvor in Reinstwasser angesetzt) in einem Braunglasbehälter vermischt und für 24 h auf einem Überkopfschüttler rotiert. Die mit Spurenstoffen beladene Pulveraktivkohle aus der Kläranlage Dülmen stammt aus dem Sedimentationsbecken und wurde über mehrere Tage in einer 5 L Braunglasflasche gesammelt. Um die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Gruppen zu gewährleisten, wurden alle Pulveraktivkohleproben vor der Verwendung gefriertrocknet.

### 3.3.2 Immobilitätstest mit *Daphnia magna* nach OECD 202

Die akuten Expositionsversuche erfolgten entsprechend der OECD Richtlinie 202. Alle Pulveraktivkohlegruppen wurden mit den nominalen Konzentrationen 31,25, 62,5, 125, 250 und 500 mg/L exponiert. Die nominalen Konzentrationen von Diclofenac betrugen 12,5, 25, 50, 100 und 200 mg/L. Für jede Konzentration und Kontrolle wurden vier Testgefäße mit je fünf jungen Daphnien (nicht älter als 24 h bei Teststart) angesetzt. Aus Vorversuchen war bereits bekannt, dass die Pulveraktivkohle nicht lange in Lösung verbleibt, sondern relativ schnell auf den Gefäßboden sedimentiert. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Replikaten zu gewährleisten, wurden die Testgefäße daher 24 Stunden vor Beginn des Versuchs vorbereitet, damit die Pulveraktivkohle absinken konnte. Zusätzlich wurden mit jeder Testsubstanz drei unabhängige Tests durchgeführt. Nach 24 und 48 Stunden erfolgte die

Erfassung der Immobilität und der Mortalität der Daphnien. Darüber hinaus wurden mikroskopische Aufnahmen von den Tieren gemacht, um festzustellen, ob die Wasserflöhe die Pulveraktivkohle in das gastrointestinale System aufnehmen und die Spurenstoffe somit verfügbar sind. Insgesamt gilt der Test als valide, wenn die Immobilität in der Kontrolle unter 10 % liegt und der Sauerstoffgehalt am Ende des Tests in den Lösungen den Wert von 3 mg/L nicht unterschreitet.

### 3.3.3 Reproduktionstest mit *Daphnia magna* nach OECD 211

Der chronische Test wurde nach der OECD Richtlinie 211 ausgeführt. Die getesteten Konzentrationen sind in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12 Getestete Nominalkonzentrationen der einzelnen Testsubstanzen im Reproduktionstest mit *Daphnia magna*.**

| Testsubstanz | Nominalkonzentrationen in mg/L | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Diclofenac | 1 | 2,5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| Unbeladene PAK | 1,25 | 2,5 | 5 | 10 | 15 | / | / |
| Diclofenac beladene PAK | 1 | 2,5 | 5 | 10 | / | 25 | 50 |
| PAK aus der Kläranlage | / | 2,5 | 5 | 10 | 15 | 25 | 50 |

Die Vorbereitung der Testgefäße erfolgte wie bei dem akuten Test mit *Daphnia magna* 24 Stunden vor dem Testbeginn. Es wurden zehn Gefäße mit je einer jungen Daphnie (nicht älter 24 Stunden) für jede Konzentration sowie die Kontrolle angesetzt. Der Wechsel des Testmediums erfolgte wöchentlich, und die Nachkommen wurden, abgesehen von den Wochenenden, täglich entnommen und gezählt. Während der Exposition wurde zusätzlich die Mortalität der Muttertiere erfasst. Die Termination des Tests fand nach 21 Tagen statt und die Körperlänge der überlebenden, adulten Daphnien wurde vermessen, um den Einfluss der Testsubstanzen auf das Wachstum festzustellen. Dieser Test gilt als valide, wenn in der Kontrolle die Mortalität unter 20 % liegt und die Daphnien im Schnitt mindestens 60 Nachkommen produziert haben.

### 3.3.4 Sediment-Wasser Toxizitätstest mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225

Der chronische Test mit dem sedimentlebenden Ringelwurm *Lumbriculus variegatus* erfolgte nach OECD Richtlinie 225. Das Testsediment bestand aus Torf, Kaolin und Quarzsand sowie Brennnesselpuder als Nahrungsquelle. Die getrocknete Pulveraktivkohle wurde in den entsprechenden Mengen dem trockenen Testsediment beigemischt. Die nominalen Konzentrationen lagen für alle drei getesteten PAK Gruppen bei 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 und 5 mg Pulveraktivkohle pro g Sediment (Trockengewicht). Diclofenac fand bei diesem Test keine Verwendung. Um physiologisch gleichwertige Würmer für den Test zu erhalten, wurden diese zwei Wochen vor Testbeginn synchronisiert. Die Vorbereitung der Testgefäße mit dem Sediment-Wasser System erfolgte einen Tag vor dem Teststart. Pro Konzentration und Kontrolle wurden vier Replikate mit je zehn Würmern angesetzt. Die nicht verwendeten synchronisierten Würmer wurden bei Expositionsstart getrocknet und gewogen, um

exemplarisch die Startbiomasse zu bestimmen, die sich in jedem Gefäß befand. Nach 28 Tagen wurde der Test beendet, die Würmer gezählt und die Biomasse in Form vom Trockengewicht bestimmt. Der Test gilt nach der OECD Richtlinie als valide, wenn sich die Würmer in der Kontrolle im Mittel mindestens um den Faktor 1,8 vermehrt haben. Außerdem muss der pH-Wert im Medium während der gesamten Expositionsdauer zwischen 6 und 9 liegen und die Sauerstoffkonzentration sollte nicht unter 30 % sinken.

### 3.3.5 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp.

Für die Langzeitexposition wurden Körbchenmuscheln aus der Lippe bei Datteln gesammelt. Die Muscheln wurden zunächst schrittweise auf die Expositionstemperatur von 16 °C akklimatisiert. Für diese Untersuchungen fanden nur die PAK aus der Kläranlage und die unbeladene PAK Verwendung. Die Konzentrationen der Testsubstanzen betrugen 1 mg/L, 10 mg/L und 100 mg/L. Weil bereits aus den Daphnien-Versuchen bekannt war, dass die PAK relativ schnell zu Boden sinkt, wurde die Pulveraktivkohle in das Sediment gemischt. Als Sediment fand mehrfach gewaschener Quarzsand aus dem Baumarkt Verwendung, als Testgefäße dienten 10 L Plastikaquarien. In jedes Aquarium wurden 1,4 kg getrockneter Quarzsand gegeben, bereits versetzt mit der entsprechenden Menge Testsubstanz, bevor die Befüllung mit sieben Litern rekonstituiertem Süßwasser erfolgte. Dadurch wurde ein Teil der PAK aus dem Sediment in das Medium gespült, so dass auch in diesen Versuchen die Zugabe der Testorganismen erst nach 24 Stunden erfolgte, um ein Sedimentieren der PAK zu ermöglichen. Neben den PAK Expositionen diente ein Ansatz nur mit Quarzsand und Medium als Negativkontrolle. In jedes Becken wurden 60 Muscheln mit einer Länge von 18-24 mm eingesetzt. Jede Woche wurden die Muscheln mit einer Mischung aus Algenpulver und kleingemahlenem Fischfutter (Mengenverhältnis 3:1) gefüttert. Einen Tag später wurden die Tiere in neu vorbereitete Aquarien gesetzt, sodass jede Woche ein Wasserwechsel stattfand. Der Versuch dauerte insgesamt zehn Wochen. Es wurden zu verschieden Zeitpunkten Muscheln entnommen, in flüssigen Stickstoff schockgefroren und für spätere Biomarkeranalysen bei -80 °C gelagert. Die erste Probenahme erfolgte direkt vor dem Expositionsstart, um den Stresslevel zu Beginn der Experimente zu bestimmen. Analysiert wurden die Enzymaktivität der Katalase und Glutathion-S-Transferase, die Schädigung durch Lipidperoxidation und die Bildung von Hitzeschockproteinen. Zusätzlich wurde ein Filterexperiment durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Pulveraktivkohle einen negativen Einfluss auf die Filteraktivität der Muscheln hat. Für dieses Vorgehen wurden jeweils fünf Muscheln aus jedem Ansatz markiert und einzeln für zwei Stunden in eine Neutralrotlösung mit einer Konzentration von 5 mg/L gesetzt. Anschließend konnten die Konzentrationen der Neutralrotlösungen photometrisch ermittelt werden. Diese Werte dienten dann der Berechnung der Filtrationsrate der Muscheln. Das Filtrationsexperiment wurde an drei Zeitpunkten durchgeführt: vor Beginn der Exposition, nach fünf Wochen und nach zehn Wochen.

### 3.3.6 Freilanduntersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach

Für die Bestimmung der ökologischen Zustandsklasse wurde der Tiberbach vor der Ertüchtigung der Kläranlage im Jahr 2013 und nach der Ertüchtigung in den Jahren 2017 und 2018 jeweils im Frühjahr (Ende April bis Mitte Mai) beprobt. Die Untersuchungen wurden standardisiert im Rahmen eines Multi-Habitat Samplings durchgeführt, die Auswertung erfolgte nach dem deutschen Bewertungsverfahren PERLODES. Die Besammlung des Makrozoobenthos erfolgte oberhalb und unterhalb der Kläranlage (siehe Abbildung 10). Nachfolgend wurde die ökologische Zustandsklasse anhand der Module „Saprobie“ (organische Verschmutzung) und „Allgemeine Degradation“ (Strukturqualität) mit der Bewertungssoftware ASTERICS 4.0.4 bewertet.

**Abbildung 10 Probenahmestellen für die ökologische Bewertung oberhalb (P1) und unterhalb (P2) der Kläranlage.**

### 3.3.7 Statistische Analyse

Die Berechnungen der Konzentrations-Wirkungskurven und der $EC_{50}$-Werte wurden mit dem Programm GraphPad PRISM (Vers. 5) durchgeführt. Dafür wurden die Effektkonzentrationen in Prozent gegen die log-transformierten Expositionskonzentrationen aufgetragen. Es wurde eine nichtlineare Regressionsanalyse mit einer variablen Steigung ausgeführt (untere Begrenzung auf 0 und obere Begrenzung auf 100 festgelegt). Um auf signifikante

Unterschiede zu testen, wurde zunächst auf Normalverteilung geprüft und anschließend entsprechend ein Kruskal-Wallis Test oder eine ANOVA mit passenden Post-hoc-Tests durchgeführt. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha=0,05$ gesetzt.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Forschungsbetrieb (AP 1 bis AP 3)

### 4.1.1 Voruntersuchungen

Im Rahmen der Vorarbeiten wurden zunächst die vorliegenden Daten aus den bisherigen Messkampagnen vor und nach Inbetriebnahme der Pulveraktivkohlestufe (PAK-Stufe) ausgewertet. Es lagen insgesamt neun Ergebnisse aus Beprobungen vor Inbetriebnahme aus den Jahren 2013 und 2014 vor sowie vier Ergebnisse aus dem Jahr 2015 als die PAK-Stufe bereits in Betrieb war. Es wurden 24-Stunden-Mischproben vom Zulauf der Vorklärung und vom Ablauf der Kläranlage bzw. nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe vom Ablauf der Filter genommen. Während dieser Phase wurden 10 $mg_{PAK}$/L in den Kontaktreaktor zudosiert.

Die Mittelwerte der Eliminationsraten der betrachteten Spurenstoffe sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Eliminationsraten für Iomeprol, Carbamazepin und Roxithomycin lagen vor Inbetriebnahme der PAK-Stufe im negativen Bereich. Die endokrin wirksamen Substanzen waren nicht im Messprogramm nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe enthalten.

Bei fast allen Spurenstoffen ist eine Verbesserung der Eliminationsrate durch die PAK-Dosierung zu erkennen. Die Eliminationsraten der Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Clarithromyzin, Diclofenac und Metoprolol konnten deutlich verbessert werden. Bei dem Analgetikum Diclofenac konnte die Eliminationsrate beispielsweise von 25 % auf 80 % und für Metoprolol von 16 % auf 95 % erhöht werden. Bei dem Antibiotikum Sulfamethoxazol ist keine deutliche Verbesserung der Eliminationsrate durch die Dosierung von PAK zu erkennen.

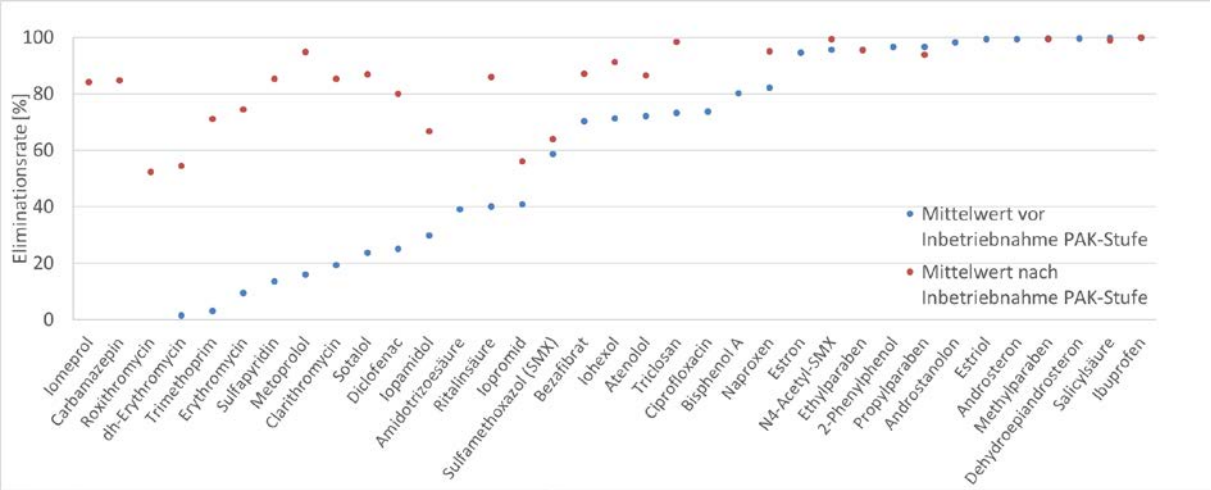



**Abbildung 11 Durchschnittliche Eliminationsraten der gemessenen Spurenstoffe vor und nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe bei einer Dosierung von 10mg/L**

Bei Betrachtung der Einzelergebnisse der Probenahmen nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe zeigt sich, dass die Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Clarithromyzin und Diclofenac in drei von vier Fällen zu über 80 % reduziert wurden. Bei der Probenahme vom 23.11.2015 liegen die Eliminationsraten für diese Spurenstoffe deutlich unter 80 % (vgl. Abbildung 12). Der Grund dafür konnte im Nachhinein nicht mehr ermittelt werden. Für Metoprolol lagen die Eliminationsraten in allen vier Fällen bei über 80 %. Für Sulfamethoxazol hingegen betrugen

diese in allen Fällen weniger als 80 %, allerdings lagen diese in drei von vier Fällen nur knapp unter 80 %. Im Hinblick auf das vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW formulierte Eliminationsziel von 80 % als Mittelwert der sechs Indikatorsubstanzen, wird die Dosierung von 10 $mg_{PAK}$/L im Forschungsbetrieb genauer untersucht. 1H-Benzotriazol war nicht im Messprogramm enthalten, wird aber in den Folgeuntersuchen mitbetrachtet.

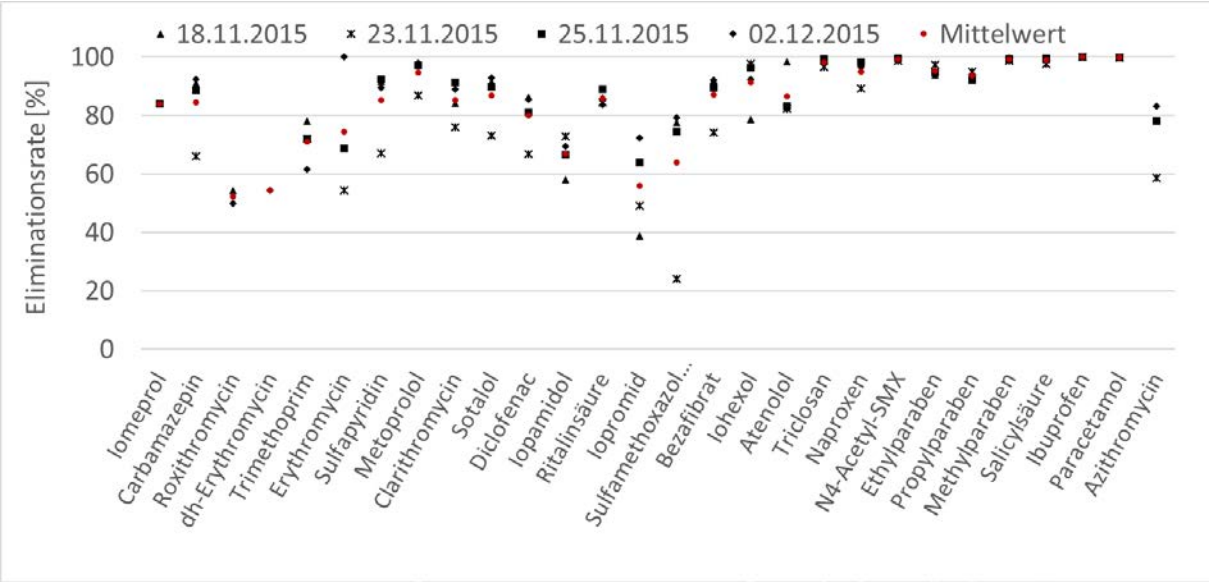



**Abbildung 12 Eliminationsraten (Zulauf Vorklärung – Ablauf Filterstufe) der vier Probenahmen nach Inbetriebnahme der PAK-Stufe bei einer Dosierung von 10mg/L**

### 4.1.2 Spurenstoffkonzentrationen in Zulauf der Vorklärung

Zur Beurteilung, ob die in Tabelle 4 aufgelisteten Spurenstoffe für die Bewertung der PAK-Stufe relevant sind, wurden die Zulaufkonzentrationen über den gesamten Probenahmezeitraum betrachtet. Dabei fällt auf, dass die Werte der Parameter t-1,2-Dinitrilocyclohexan-N,N,N',N' –tetraessigsäure·H2O, Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure, Perfluoroctansulfonsäure, Metazachlor ESA, Metolachlor, Metolachlor CGA 37735 und Metolachlor CGA 50267 bei keiner Probenahme oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Daher können diese Stoffe bei den Auswertungen nicht weiter betrachtet werden. Auch die endokrin wirksamen Substanzen 17a-Ethinylestradiol und 17ß-Estradiol werden aus diesem Grund nicht bewertet. Für die Stoffe Clindamycin und Indometazin lagen über den gesamten Forschungsbetrieb im Zulauf der Vorklärung lediglich für zwei bzw. drei Probenahmen auswertbare Ergebnisse vor, weshalb diese nicht weiter betrachtet werden.

In Abbildung 13 und Abbildung 14 sind die Konzentrationen der Spurenstoffe, welche im Zulauf der Vorklärung bei mehr als fünf Probenahmen oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, dargestellt.

Die Spurenstoffe, die im Mittel im Bereich von null bis fünf Mikrogramm pro Liter nachgewiesen wurden, sind in Abbildung 13 zu sehen. Die Anzahl der Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze für die einzelnen Spurenstoffe schwankt zwischen fünf (Piperacillin) und 39. In Bereich von null bis fünf Mikrogramm pro Liter lagen die durchschnittlichen

Konzentrationen für das Schmerzmittels Diclofenac, die Röntgenkontrastmittel Iomeprol und Iopromid, das Alkylphenol 4-Nonylphenol-2-ethoxylat sowie die Arzneimittelsubstanz Hydrochlorothiazid am höchsten. Die mittleren Konzentrationen der Indikatorsubstanzen lagen für Carbamazepin bei 0,42±0,13 µg/L, für Clarithromycin bei 0,59±0,29 µg/L, für Diclofenac bei 3,22±0,77 µg/L, für Metoprolol bei 1,48±0,35 µg/L und für Sulfamethoxazol bei 0,70±0,41 µg/L.

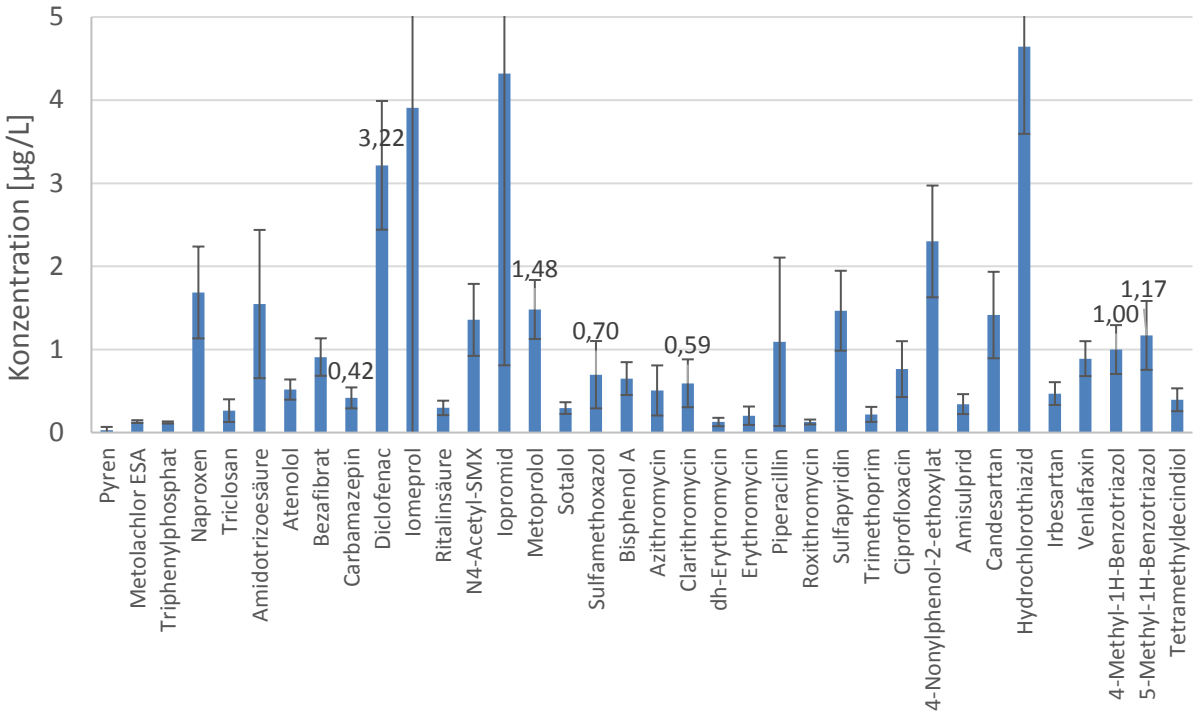



**Abbildung 13 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf Vorklärung für c < 5 µg/L**

In Abbildung 14 sind die mittleren Zulaufkonzentrationen für die Spurenstoffe dargestellt, die oberhalb von 5 µg/L lagen. Der Süßstoff Cyclamat sowie der Arzneimittelwirkstoff Metformin lagen mit 178 µg/L bzw. 156 µg/L in den höchsten Konzentrationen vor. Die mittlere Konzentration des Indikatorstoffs 1H-Benzotriazol lag bei 18,52±4,18 µg/L.

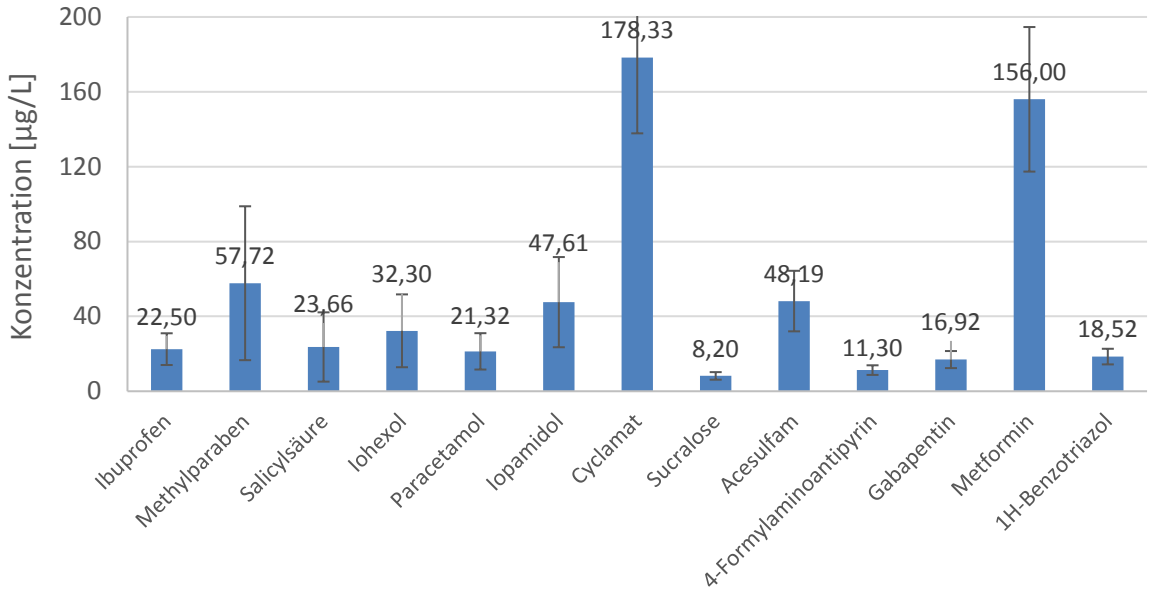



**Abbildung 14 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf Vorklärung für c > 5 µg/L**

### 4.1.3 Spurenstoffeliminationsraten für unterschiedliche PAK-Dosiermengen

Die mittleren Konzentrationen der Indikatorstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Clarithromycin im Zulauf der Vorklärung, Ablauf der Belebtschlammstufe (=Zulauf PAK-Stufe) sowie im Ablauf der PAK-Stufe sind für die unterschiedlichen PAK-Dosiermengen in die Diagramme der Abbildung 15 dargestellt.

Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Zulauf der Vorklärung lagen für die Zeiträume, in denen 5, 8 und 10 mg/L PAK dosiert wurden, in ähnlichen Bereichen. Für den Zeitraum, zu dem 20 mg/L PAK dosiert wurden, lagen die Konzentrationen für alle fünf Stoffe etwas höher. Vergleicht man die Konzentrationen im Zulauf Vorklärung mit den Konzentrationen im Ablauf der Belebtschlammstufe, ist zu erkennen, dass die Stoffe teilweise in der Belebtschlammstufe reduziert wurden. Carbamazepin wurde in der Belebtschlammstufe nicht entfernt. Es wurden teilweise sogar höhere Konzentrationen im Ablauf der Belebtschlammstufe gemessen als im Zulauf Vorklärung. Eine deutliche Reduktion der Stoffe wurde durch die PAK-Stufe erreicht. Bei einer Dosierung von 5 mg/L PAK ist diese für die Stoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Clarithromycin noch nicht so deutlich. Ab einer PAK-Dosierung von 8 mg/L wird die Differenz zu der Konzentration im Ablauf der Belebtschlammstufe jedoch größer.

Für 1H-Benzotriazol (hier nicht abgebildet) lag die Konzentration im Ablauf der Belebtschlammstufe im Mittel zwischen 6,5 und 8,0 µg/L. Durch die Dosierung von PAK wurde 1H-Benzotriazol noch mal deutlich reduziert und die Konzentrationswerte lagen im Ablauf der PAK-Stufe bei 0,16 (20 mg/L) – 1,74 (5 mg/L) µg/L.

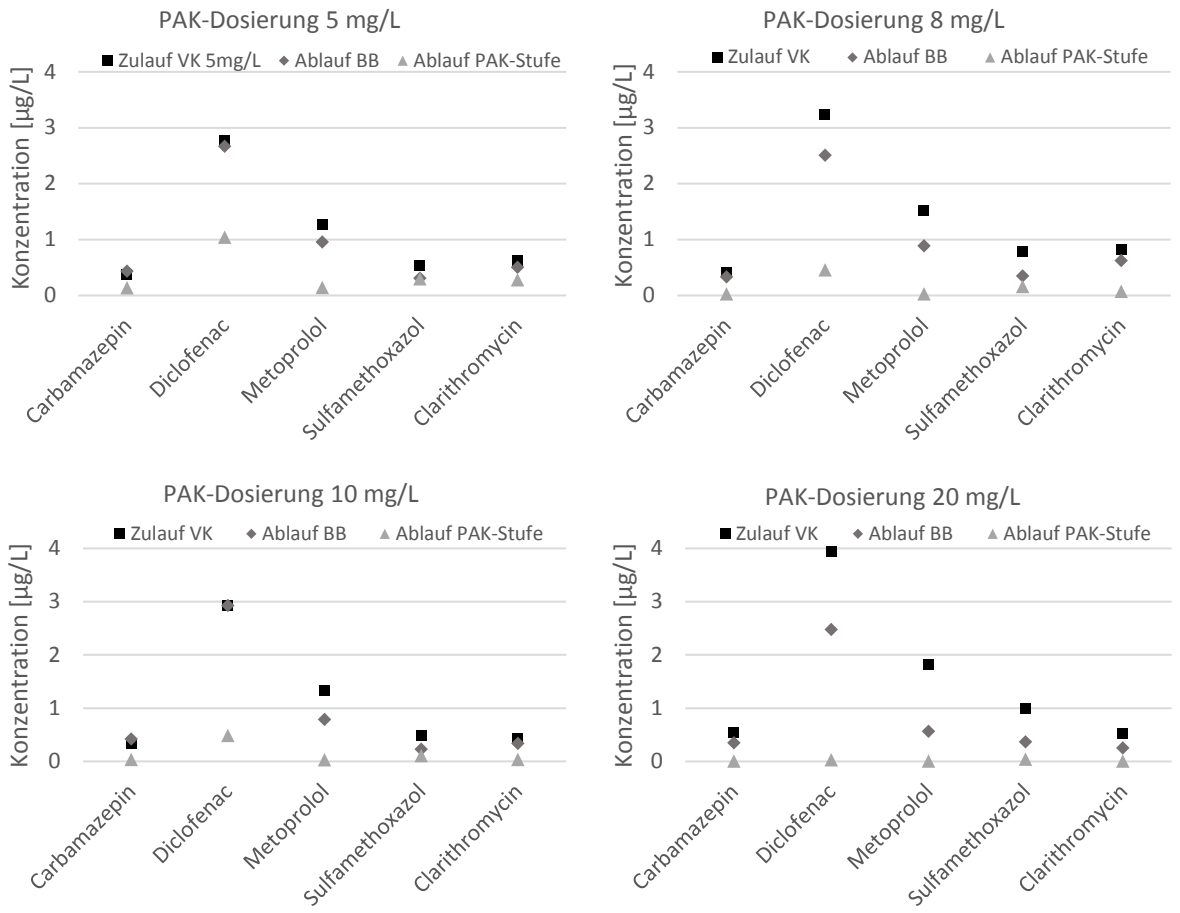



**Abbildung 15 Spurenstoffkonzentrationen der Indikatorstoffe im Zulauf Vorklärung, Ablauf Belebung (=Zulauf PAK-Stufe) und Ablauf PAK-Stufe für die PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L in die nachgeschaltete Stufe**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Eliminationsraten in der Reihenfolge von der geringsten (5 mg/L) bis zur höchsten (20 mg/L) PAK-Dosiermenge dargestellt. Anschließend erfolgt eine vergleichende Betrachtung der Eliminationsraten der unterschiedlichen Dosiermengen.

In Abbildung 16 sind die mittleren Eliminationsraten für alle ausgewählten Spurenstoffe mit Ausnahme der sechs Indikatorstoffe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es deutliche Unterschiede zwischen den Eliminationsraten der einzelnen Stoffe gibt. Eliminationsraten größer 80 % wurden für Pyren, Ibuprofen, Mathylparaben, Naproxen, Salicylsäure, Triclosan, Atenolol, Bezafibrat, Paracetamol, Ritalinsäure, Iopromid, Bisphenol A, Trimethoprim, Ciprofloxacin, Cyclamat, Acesulfam, Amisulprid, Metformin und die Benzotriazole zu verzeichnet. Eliminationsraten kleiner 40 % lagen für die Stoffe Metolachlor ESA, Iomeprol, Iopamidol, Sucralose und Irbesartan vor. Für Candesartan wurde eine negative Eliminationsrate berechnet.

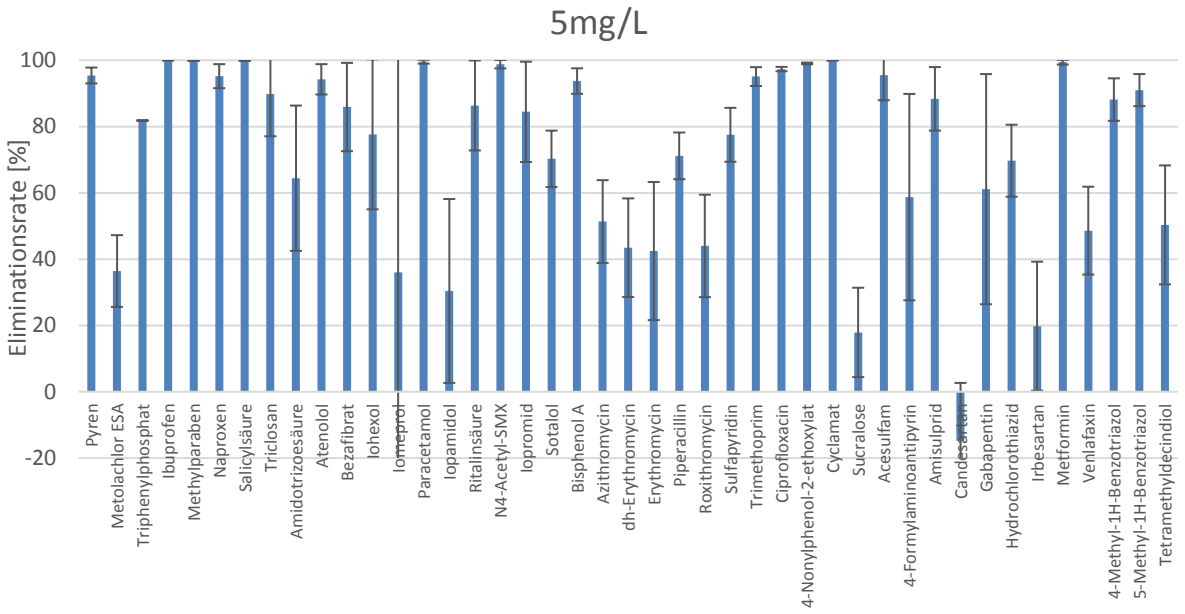



**Abbildung 16 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 5 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe**

In Abbildung 17 sind die Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei einer Dosierung von 5 mg/L PAK für die zehn einzelnen Messungen dargestellt. Zu über 80 % wurden die Stoffe Metoprolol und 1H-Benzotriazol entfernt. Die Werte vom 13.03.2018 stellen hierbei in beiden Fällen eine Ausnahme dar. Im Mittel lag die Eliminationsrate für Metoprolol bei 87±6 % und für 1H-Benzotriazol bei 89±5 %. In einem wesentlich schlechteren Bereich lagen die Eliminationsraten für die anderen Stoffe. Carbamazepin wurde zu 60±16 %, Clarithromycin zu 53±18 %, Diclofenac zu 60±19 % und Sulfamethoxazol zu 40±21 % entfernt. An den Standardabweichungen ist zudem erkennbar, dass die Eliminationsraten stark schwankten.

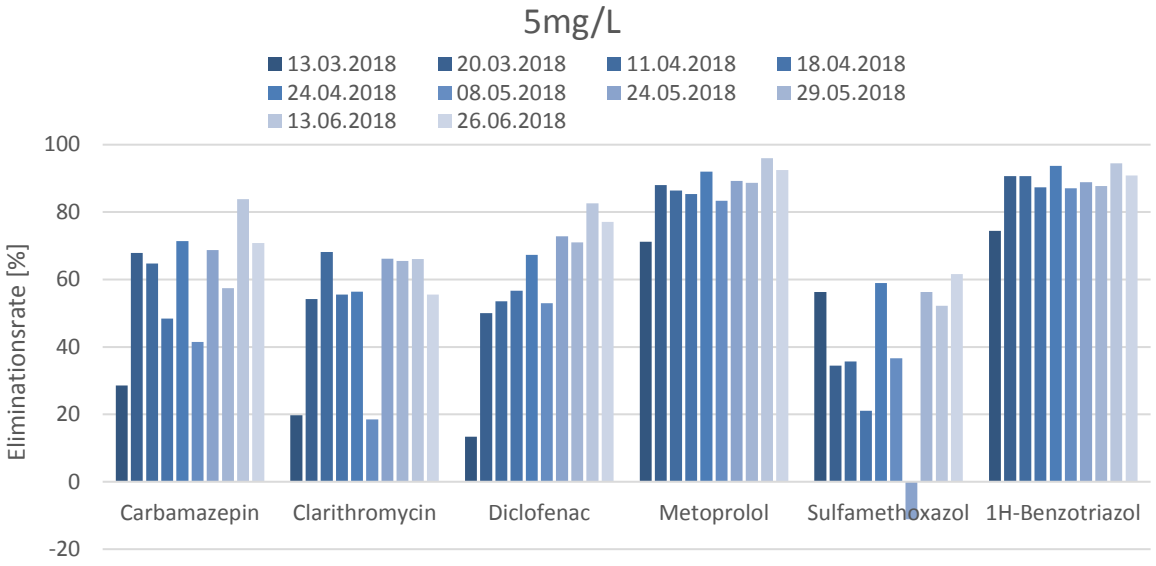



**Abbildung 17 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 5 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe**

In Abbildung 18 sind die Eliminationsraten der Spurenstoffe bei einer Dosierung von 8 mg/L Pak in die nachgeschaltete Stufe dargestellt. Neben den Stoffen, die bei einer PAK-Dosierung von 5 mg/L zu über 80 %eliminiert wurden, lagen für die Stoffe Iohexol, Iomeprol, Sotalol, Azithromycin, Roxithromycin, Sulfapyridin, Gabapentin und Venflaxin die Eliminationsraten bei der höheren PAK-Dosierung im Mittel bei über 80 %. Die Eliminationsrate für Metolachlor ESA lag weiterhin unter 40 % und die für Candesartan lag im positiven Bereich.

Im Vergleich zu einer Dosierung von 5 mg/L wurden die Indikatorsubstenzen bei einer PAK-Menge von 8 mg/L deutlich besser eliminiert (Abbildung 19). Für die Stoffe Carbamazepin (93±4 %), Metoprolol (98±1 %) und 1H-Benzotriazol (96±2 %) lagen die Eliminationsraten aller Einzelmessungen bei über 80 %. Für Clarithromycin und Diclofenac lagen lediglich bei zwei Messungen Eliminationsraten kleiner 80 % vor. Diese wurden bei beiden Stoffen am 07.11.2018 und am 28.11.2018 zu verzeichnen. Im Mittel lagen die Eliminationsraten für Clarithromycinbei 89±10 % und für Diclofenac bei 86±7 %. Die Eliminationsraten für Sulfamethoxazol betrugen in drei Fällen über 80 %, es war jedoch auch bei einer Messung eine Eliminationsrate von 55 % zu verzeichnen. Die mittlere Elimination für Sulfamethoxazol lag bei 78±13 %.

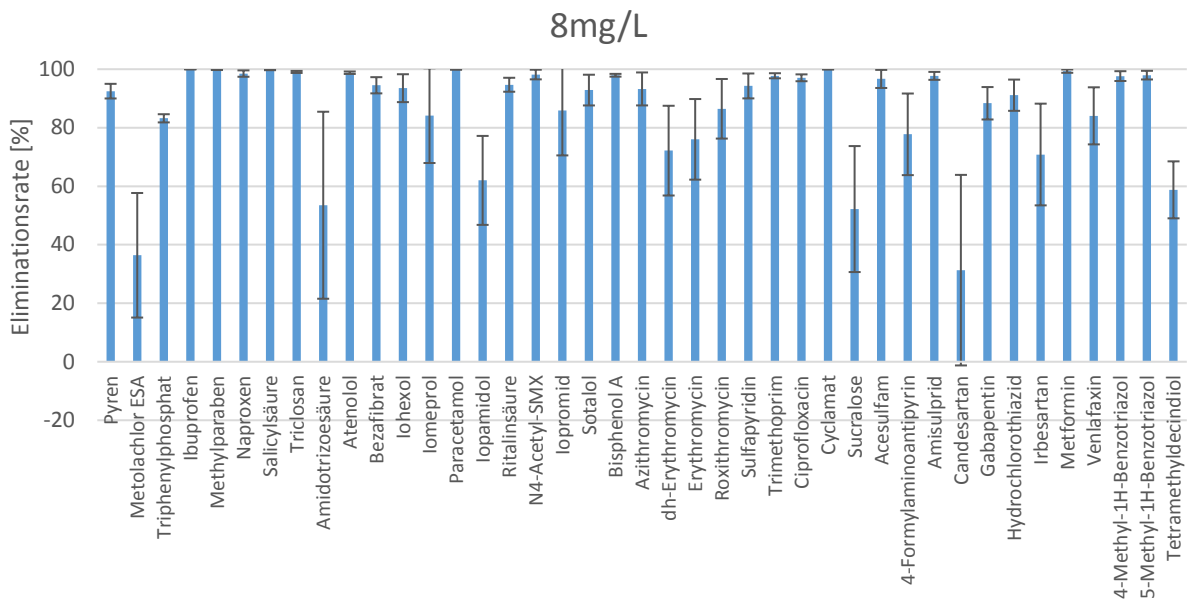



**Abbildung 18 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe**

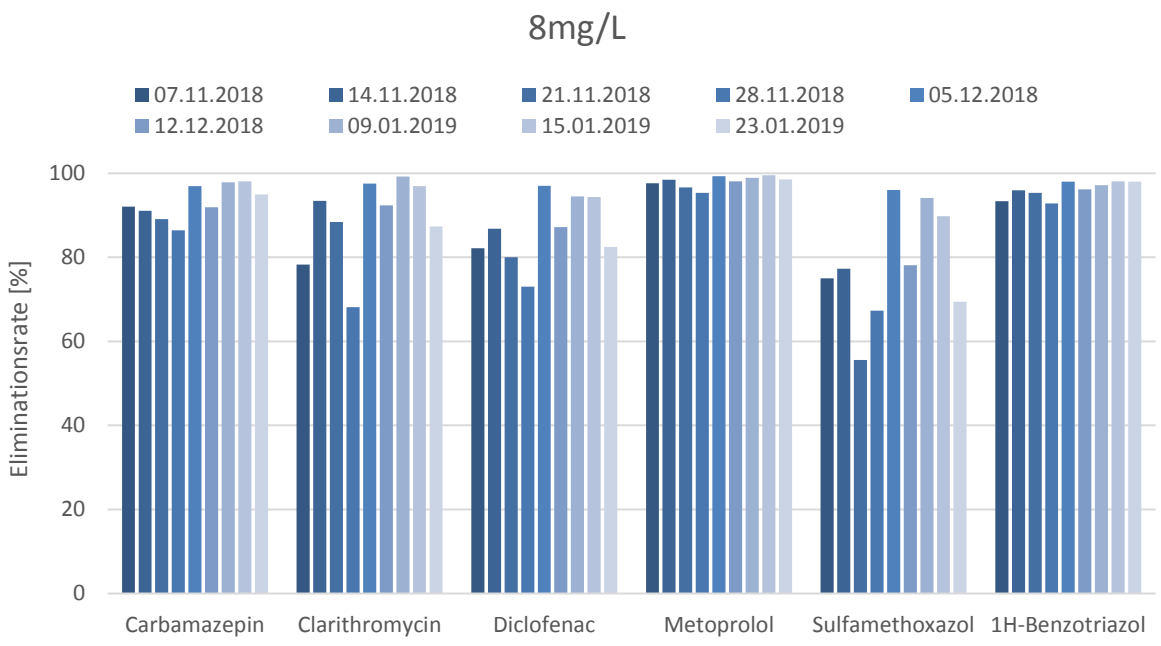



**Abbildung 19 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe**

In Vergleich zu der Dosierung von 8 mg/L PAK war bei einer PAK-Erhöhung auf 10 mg/L keine Verbesserung bei den Eliminationsraten erkennbar (Abbildung 20 und Abbildung 21). Die Eliminationsraten für die Indikatorstoffe lagen für Carbamazepin bei 90±5 %, für Clarithromycin bei 92±4 %, für Diclofenac bei 82±9 %, für Metoprolol bei 98±1 % für Sulfamethoxazol bei 74±12 % und für 1H-Benzotriazol bei 95±3 %.

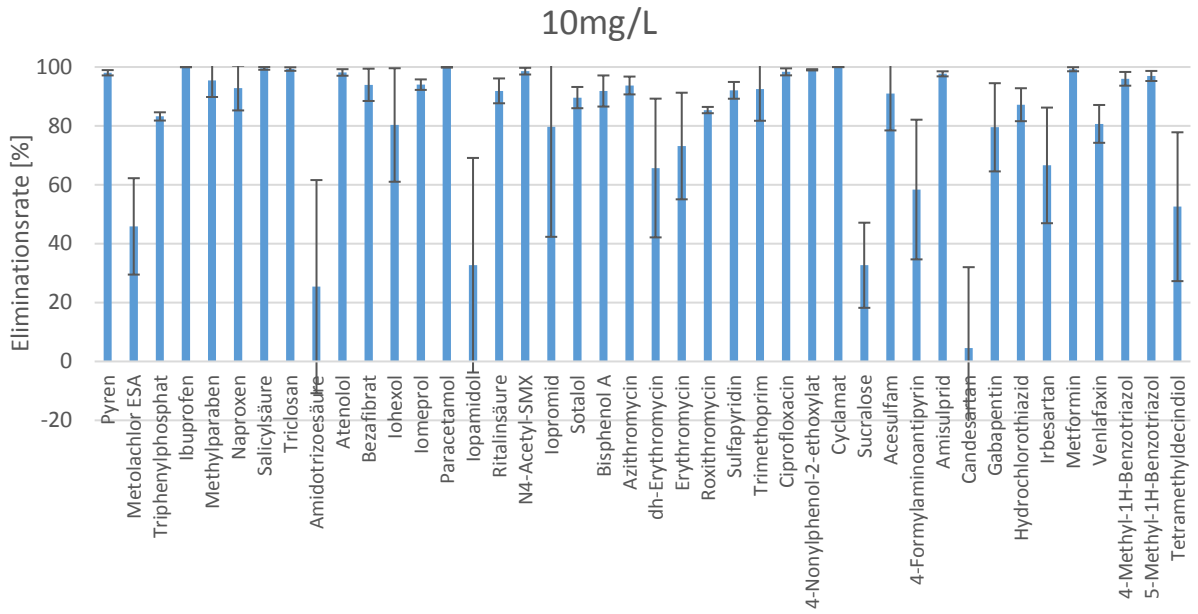



**Abbildung 20 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe**

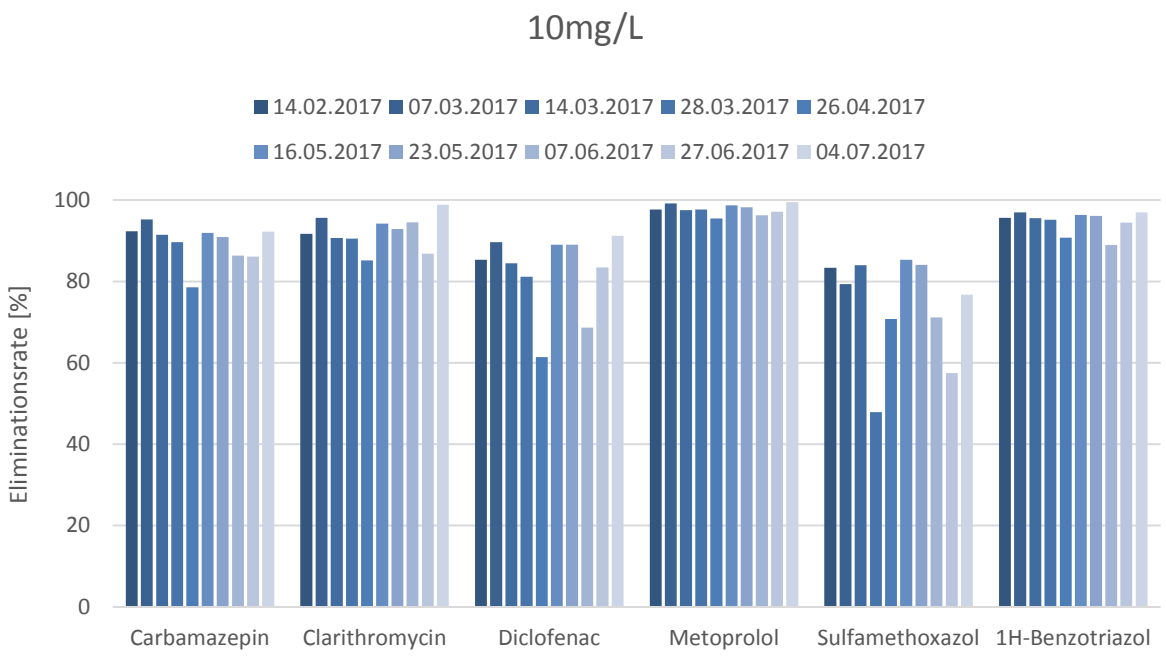



**Abbildung 21 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe**

Die Verdoppelung der PAK-Dosierung von 10 auf 20 mg/L führte noch einmal zu einer deutlichen Verbesserung der Eliminationsraten (Abbildung 22 und Abbildung 23). Alle betrachteten Stoffe wurden mit Ausnahme von Metolachlor ESA, Amidotriezoesäure, Iopamidol, Sucralose und Tetramethyldecindiol im Mittel zu über 80 % eliminiert. Die Standardabweichungen lagen größtenteils im niedrigen einstelligen Bereich. Die Indikatorstoffe wurden zu über 80 % reduziert. Im Mittel lagen die Eliminationsraten für Carbamazepin bei 99,0±0,2 %, für Clarithromycin bei 98,9±0,4 %, für Diclofenac bei 99,3±0,2 %, für Metoprolol bei 99,7±0,0 %, für Sulfamethoxazol bei 94,7±3,4 % und für 1H-Benzotriazol bei 99,3±0,1 %. Die niedrigste Eliminationsrate für Sulfamethoxazol lag bei 86 %.

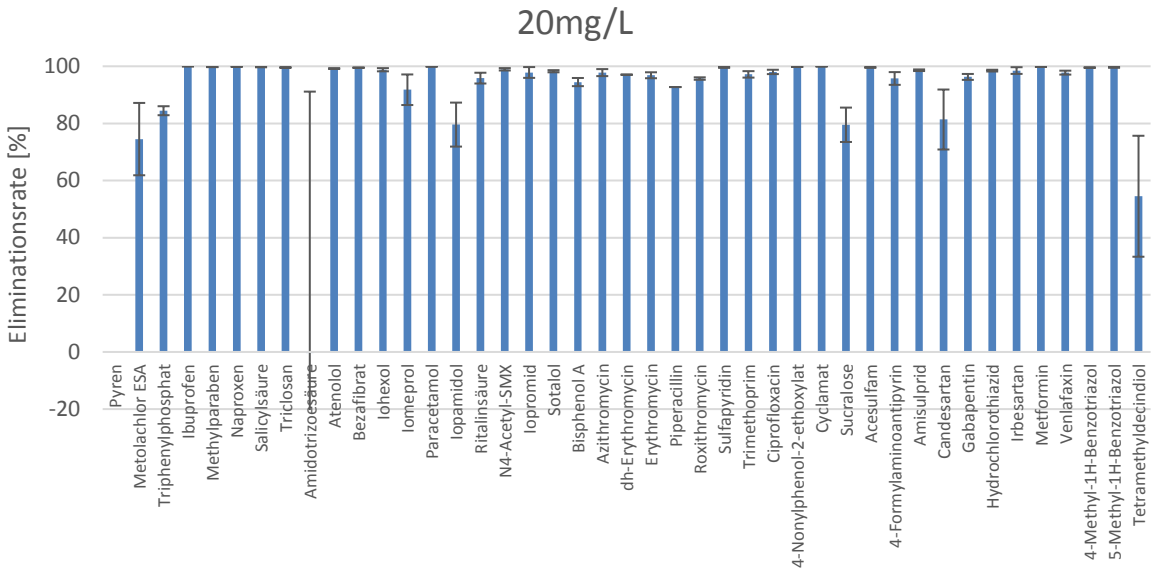



**Abbildung 22 Mittlere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung in Verhältnis zum Ablauf PAK-Stufe**

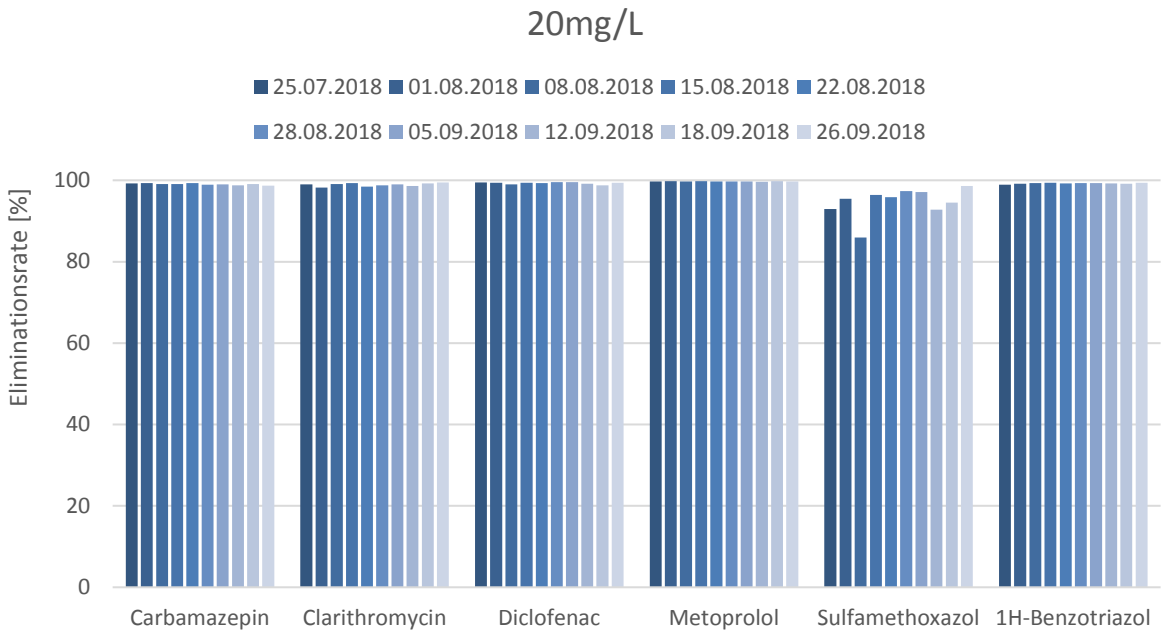



**Abbildung 23 Eliminationsraten der Indikatorstoffe Carbamazepin, Claithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe**

In Abbildung 24 sind die mittleren Eliminationsraten der vier unterschiedlichen PAK-Dosiermengen für die Indikatorstoffe vergleichend dargestellt. Es wird deutliche, dass die Erhöhung der PAK-Dosierung von 8 auf 10 mg/L keine Verbesserung bei der Elimination der Spurenstoffe erzielte. Die Eliminationsraten sind bei der Dosierung von 8 mg/L sogar etwas besser.

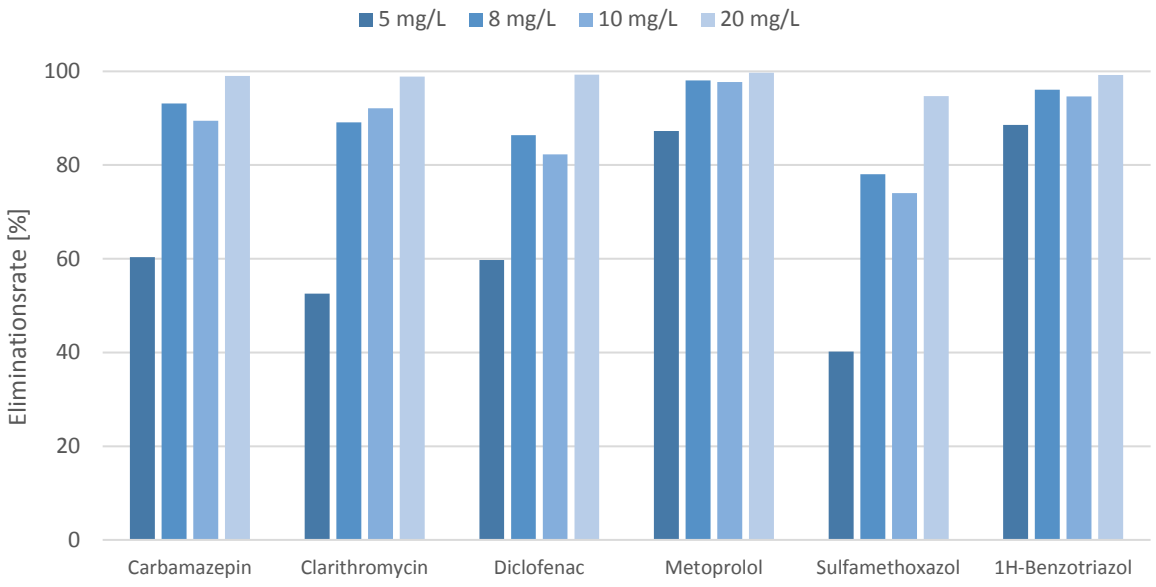



**Abbildung 24 Vergleichende Betrachtung der mittleren Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei den PAK-Dosierungen von 5, 8, 10 und 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe**

Es wurden insgesamt vier Probenahmen bei Regenwetter durchgeführt. Bei diesen Probenahmen wurde zusätzlich zum Ablauf der PAK-Stufe eine 24-Stunden-Mischprobe im Ablauf der Kläranlage genommen, da dort das Abwasser aus der PAK-Stufe sowie das Abwasser, das über den Bypass an der PAK-Stufe vorbeifließt, zusammengeführt wird. Es liegen Ergebnisse jeweils einer Beprobung für die Dosierphasen von 5 mg/L und 8 mg/L und zwei für die von 10 mg/L vor. In den Diagrammen von Abbildung 25 sind die Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe an den Probenahmepunkten Ablauf PAK-Stufe und Ablauf Kläranlage gegenübergestellt. Es ist eine leichte Verschlechterung der Eliminationsraten im Ablauf der Kläranlage erkennbar. Die Größe der Differenz ist abhängig von der Menge an Abwasser, die über den Bypass an der PAK-Stufe vorbeigeflossen ist. Am 13.03.2018 wurde die PAK-Stufe durchschnittlich von 54,83 L/s über einen Zeitraum von 10 Stunden umflossen und am 07.06.2017 waren es durchschnittlich 64,0 L/s an sechs Stunden. Lediglich an zwei Stunden des Tages und durchschnittlich 26,67 L/s Abwasser flossen am 09.01.2019 über den Bypass und somit nicht über die PAK-Stufe. Am 09.01.2019 lagen die Eliminationsraten im Ablauf der PAK-Stufe 1-2 % ober den Eliminationsraten im Ablauf der Kläranlage. Am 07.06.2017 sind es 4-6 % und am 13.03.2018 1-10 % Unterschied.

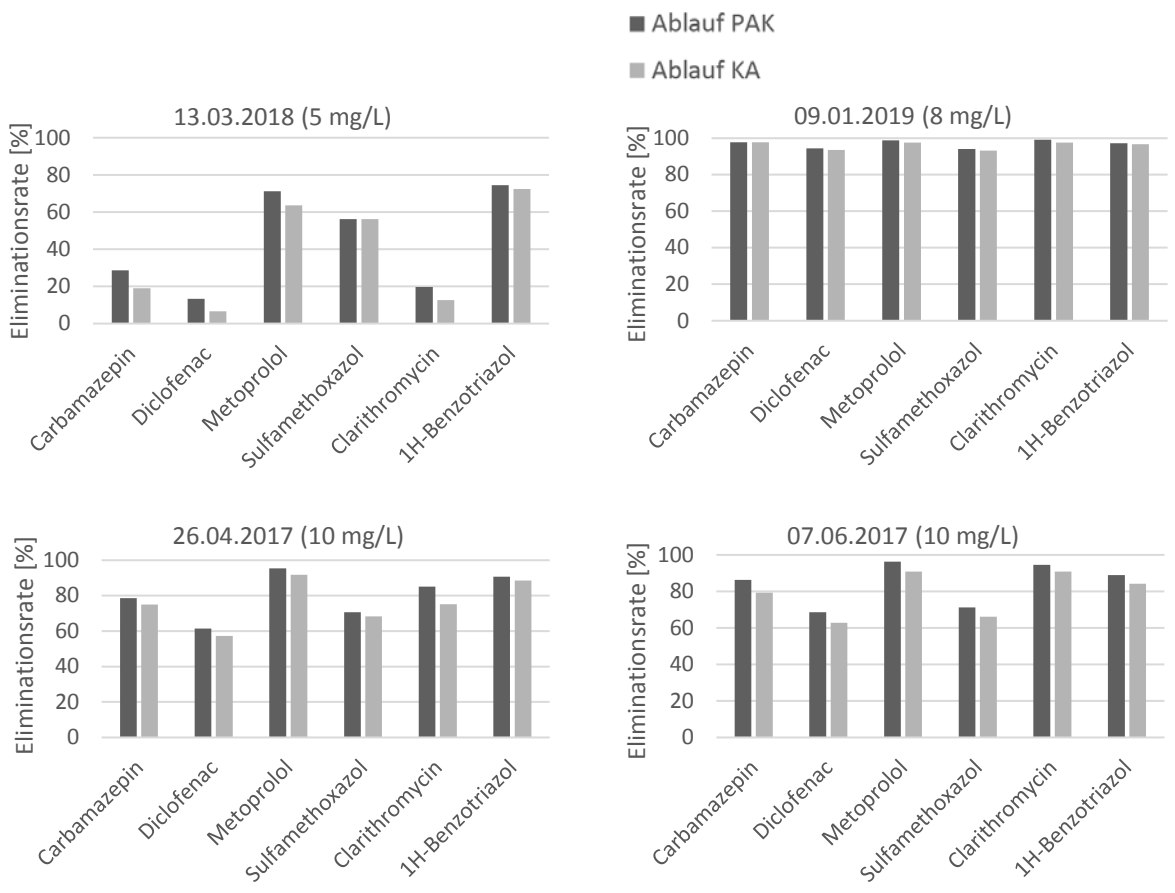



**Abbildung 25 Gegenüberstellung der Eliminationsraten bei Regenereignissen im Ablauf der PAK-Stufe und im Ablauf der Kläranlage**

Für die Bewertung der PAK-Stufe nach dem Ansatz vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW sollen zur Überprüfung des Eliminationsziels die Mittelwerte über die Eliminationsraten aller Indikatorsubstanzen gebildet werden. Es ergibt sich für eine PAK-Dosierung von 5 mg/L eine mittlere Eliminationsrate von 65±14 %, womit das Eliminationsziel nicht erreicht wird. Bei einer Erhöhung auf 8 mg/L liegt die mittlere Elimination bei 90±6 % und das Eliminationsziel nach dem Ansatz wäre somit erfüllt. Für die PAK-Dosierung von 10 mg/L ergibt sich eine mittlere Eliminationsrate von 88±6 % und für die Verdopplung der PAK-Menge auf 20 mg/L eine Eliminationsrate von 99±0,7 %. Bezieht man die Regenereignisse in die Berechnung der mittleren Eliminationsraten ein, ändern sich die Werte marginal.

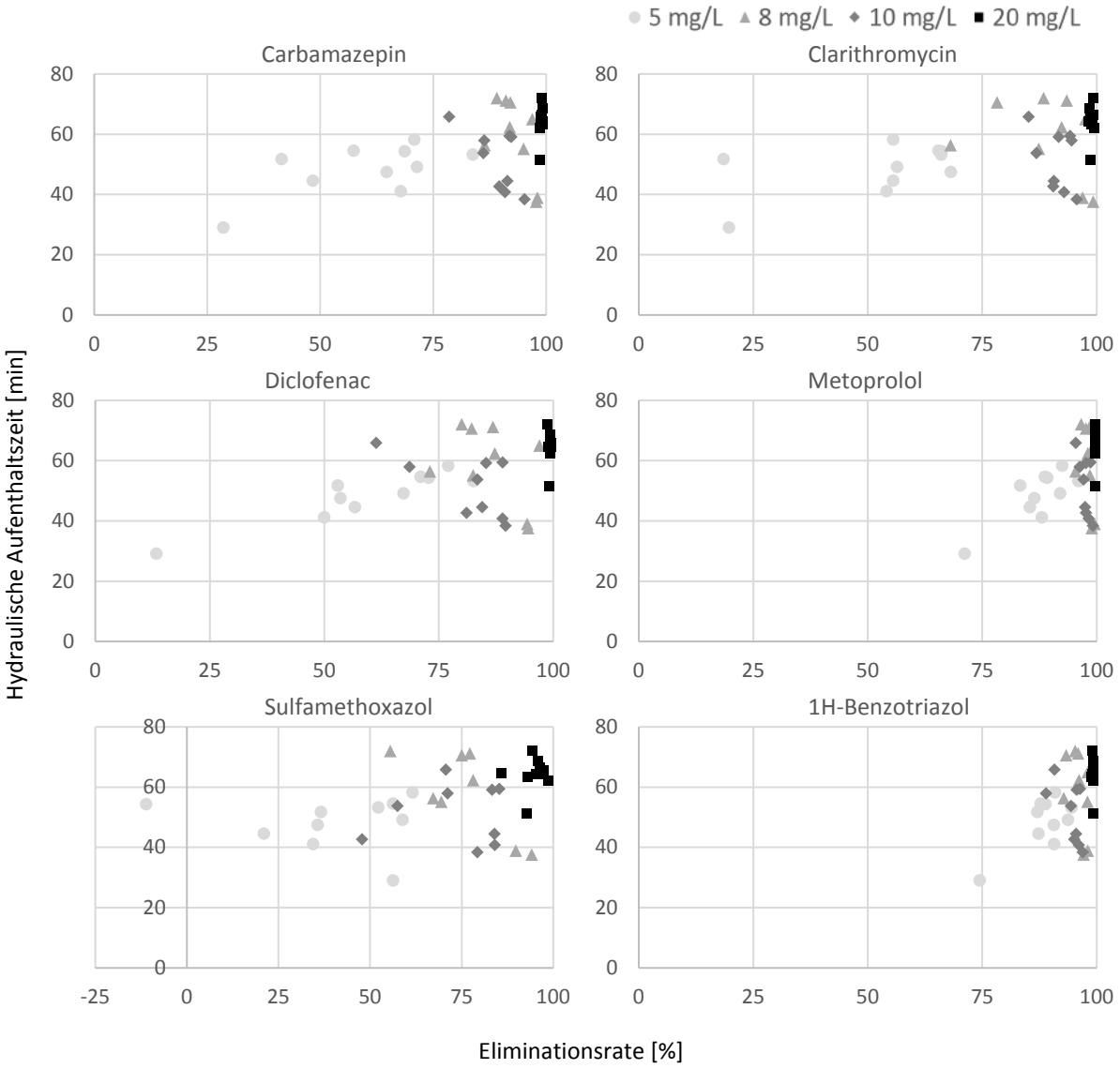



**Abbildung 26 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe in Abhängigkeit der hydraulischen Aufenthaltszeit**

In Abbildung 26 sind die Eliminationsraten der sechs Indikatorspurenstoffe im Verhältnis zur hydraulischen Aufenthaltszeit im Kontaktbecken dargestellt. Die hydraulischen Aufenthaltszeiten liegen größtenteils zwischen 35 und 75 Minuten. Bei der PAK-Dosierung von 5 mg/L ist eine leichte Zunahme der Eliminationsraten bei steigender hydraulischer Aufenthaltszeit zu erkennen. Dieser Zusammenhang besteht jedoch nicht bei höheren PAK-Dosierungen, was darauf hindeutet, dass die hydraulischen Aufenthaltszeiten ausreichend groß waren, damit die Spurenstoffe an die PAK adsorbieren konnten.

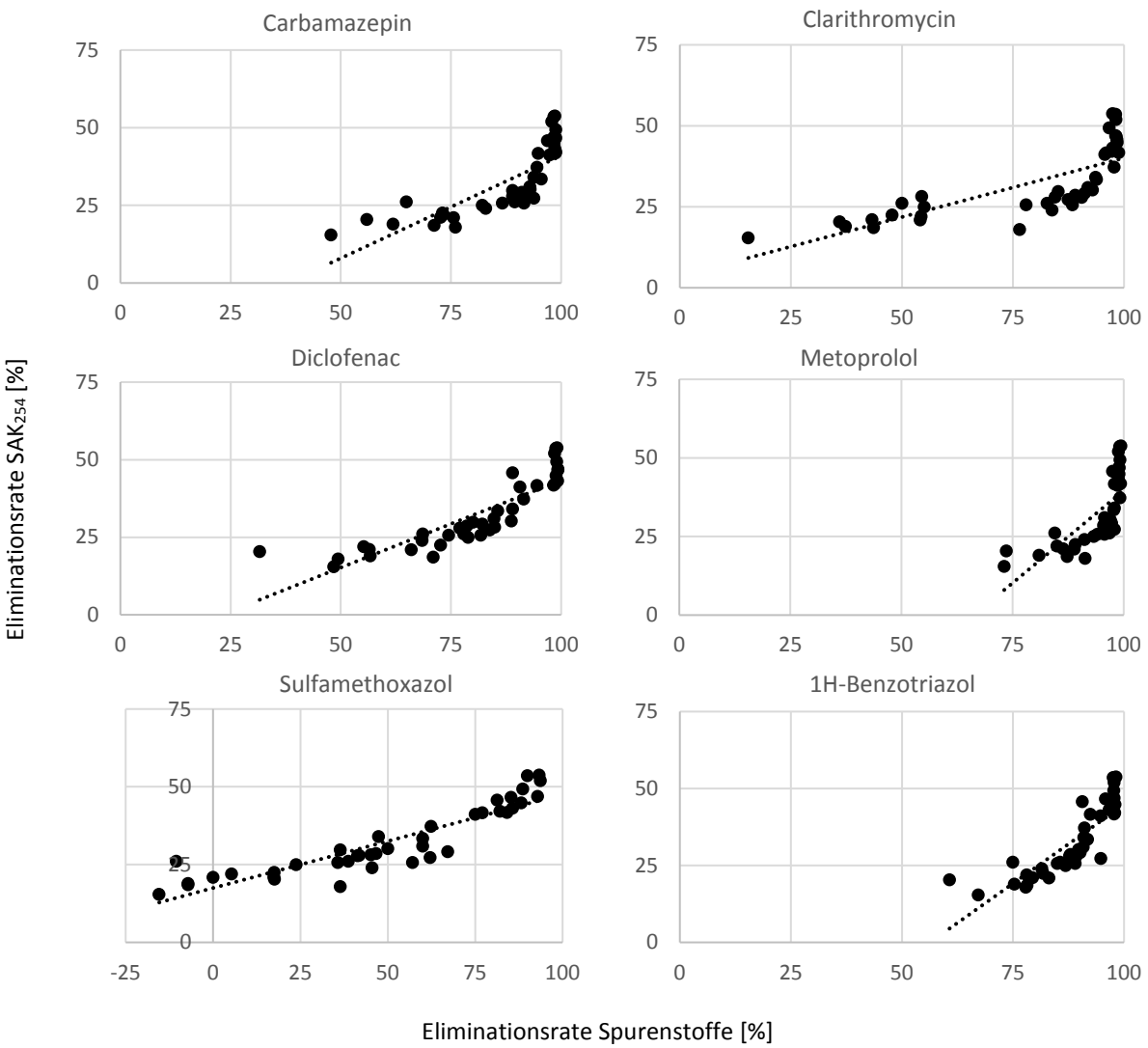



**Abbildung 27 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe im Verhältnis zur $SAK_{254}$-Elimination**

In verschiedenen Studien ist ein Zusammenhang zwischen dem $SAK_{254}$ und der Elimination organischer Spurenstoffe festgestellt worden (Altmann et al., 2014; Sperlich et al., 2014). Der große Vorteil des Surrogat-Parameters $SAK_{254}$ ist die einfache Bestimmung des Messwertes, wodurch eine schnelle Beurteilung für die Elimination organischer Spurenstoffe erfolgen kann.

Auf der Kläranlage Dülmen wurde zur Untersuchung des Zusammenhangs von SAK-Elimination und Spurenstoffelimination der SAK bei 254 nm gemessen. In Abbildung 27 sind die Eliminationsraten des SAK im Verhältnis zu den Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe aufgetragen. Die SAK-Eliminationsraten lagen zwischen 15 und 54 %. Bei Sulfamethoxazol liegt das Bestimmtheitsmaß bei 0,8, womit von einer Korrelation ausgegangen werden kann. Für die anderen Spurenstoffe sind die ermitteltet Bestimmtheitsmaße geringer (Diclofenac 0,74, Carbamazepin 0,62, Metoprolol 0,52, Clarithromycin 0,58, 1H-Benzotriazol 0,69). Es kann daher nur bedingt von einem Zusammenhang der SAK-Elimination mit der Spurenstoffelimination ausgegangen werden.

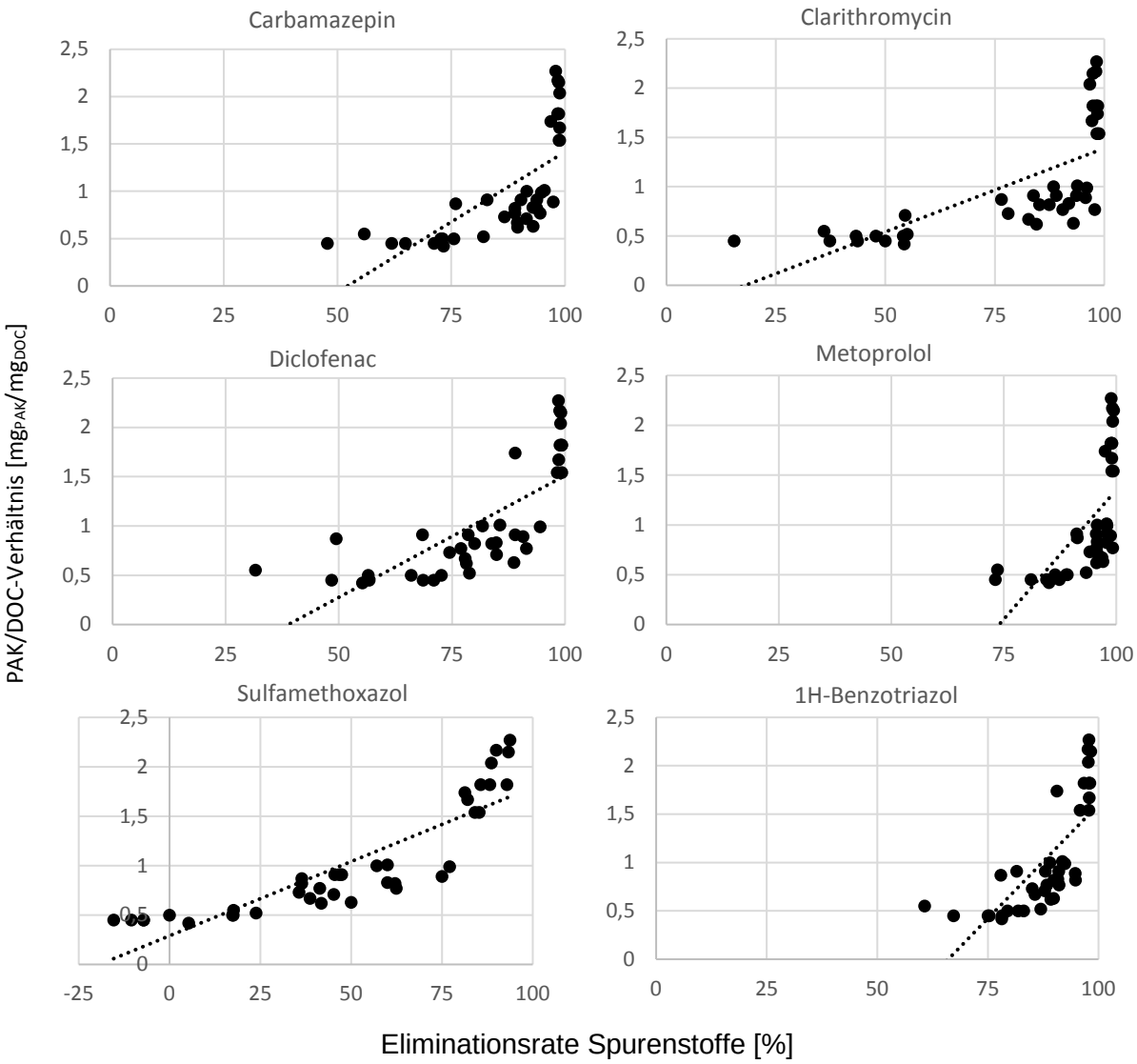



**Abbildung 28 Eliminationsraten der sechs Indikatorstoffe im Verhältnis zum PAK/DOC-Verhältnis**

Es wird angenommen, dass eine höhere organische Hintergrundbelastung im Abwasser zu schlechteren Adsorptionsleistungen führt, da organische Partikel die Poren der PAK blockieren. In Abbildung 28 sind die auf den DOC normierten PAK-Dosen (PAK/DOC) gegenüber den Eliminationsraten der sechs Indikatorspurenstoffe aufgetragen. Für die Berechnung der normierten PAK-Dosen werden die DOC-Konzentrationen im Zulauf der PAK-Stufe herangezogen. Die Ergebnisse bestätigen, dass ein höheres PAK/DOC-Verhältnis zu hören Eliminationsraten führt. Bei PAK/DOC-Verhältnissen größer 1,5 mg/mg ist dieser Zusammenhang nicht mehr erkennbar, da die Eliminationsraten in einem sehr hohen Bereich liegen.

*Zwischenfazit*

Die Untersuchungen mit den PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L ergaben, dass für das Erreichen des Eliminationsziels nach KOM.M NRW eine Dosierung von 8 mg/L ausreichend ist. Die mittlere Elimination über die Indikatorstoffe Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol ergab 90±6 %.

Über alle in Tabelle 4 genannten Parameter ergab die mittlere Elimination 84±24 %. Mit der höchsten getesteten PAK-Dosis von 20 mg/L konnte eine mittlere Elimination von 99±0,7 % (Indikatorsubstanzen) bzw. 93±16 % für alle untersuchten Spurenstoffe erzielt werden. Die Ergebnisse der vier untersuchten Regenereignisse bestätigten, dass im Gesamtkläranalagenablauf schlechtere Eliminationsraten als im Ablauf der PAK-Stufe erzielt wurden und dass diese mit der Menge an Abwasser zusammenhängt, die über den Bypass an der PAK-Stufe vorbeifloss. Es konnte jedoch bei der Berechnung der mittleren Eliminationsraten über alle Indikatorstoffe keine signifikante Verschlechterung nachgewiesen werden.

#### 4.1.4 Spurenstoffelimination im Belebtschlammbecken bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen in die nachgeschaltete Stufe und Rückführung der Überschusskohle in das Belebtschlammbecken

Über die Überschusskohle, welche bei der Rückführung der PAK in das Kontaktbecken abgezogen wird, gelangt Pulveraktivkohle in das Belebtschlammbecken. Es besteht die Möglichkeit, dass nicht besetzte Adsorptionsplätze auf der PAK im Belebtschlammbecken noch genutzt werden. In Abbildung 29 sind die mittleren Eliminationsraten während der unterschiedlichen Phasen der PAK-Dosierung dargestellt, die sich auf Ablauf Vorklärung und Ablauf Nachklärung beziehen. Im Vergleich zu den Eliminationsraten, die im Projekt AktiTechPro (Evers et al. 2018) in der Belebtschlammstraße auf der Versuchsanlage Technikum von EGLV ohne PAK-Einfluss berechnet wurden, lagen diese in Dülmen höher. Im Rahmen des Projekts AktiTechPro wurde die Dosierung von PAK direkt in das Belebtschlammbecken mit der nachgeschalteten Dosierung verglichen. In einer Referenzstraße ohne PAK-Einfluss wurde für Carbamazepin keine Elimination bzw. negative Werte festgestellt, für Metoprolol Eliminationsraten von maximal 7 %, für Diclofenac von 10 % und für 1H-Benzotriazol. Für Sulfamethoxazol wurden Werte bis zu 43 % berechnet, was im Bereich der in Dülmen gemessen Eliminationsraten liegt. Der Vergleich der Daten weist darauf hin, dass in Dülmen die Rückführung der Überschusskohle in das Belebtschlammbecken einen positiven Effekt auf die Spurenstoffelimination hat und freie Kapazitäten auf der PAK noch genutzt werden.

Bei einigen Stoffen ist die Tendenz erkennbar, dass die Eliminationsraten steigen, wenn die PAK-Dosierung in der nachgeschalteten Stufe erhöht wird. Der Indikatorstoff Metoprolol wird beispielsweise bei der PAK-Dosierung von 5 mg/L zu knapp 20 % reduziert, bei den Dosierungen von 8 und 10 mg/L zu etwa 40 % und bei der Dosierung von 20 mg/L zu fast 70 %. Bei einigen Spurenstoffen führt nur die Dosierung von 20 mg/L PAK zu deutliche höheren Eliminationsraten im Belebtschlammbecken. Dass erst höhere PAK-Mengen einen Einfluss auf die Spurenstoffelimination im Belebtschlammbecken haben, wurde auch in dem Forschungsvorhaben AktiTechPro nachgewiesen. Die Eliminationsraten bei der Direktdosierung von PAK in die Belebtschlammstufe für die Indikatorstoffe lagen bei einer Dosierung von 20 mg/L zwischen 63 % für Diclofenac und 91 % für Metoprolol. Diese liegen über den in Dülmen erzielten Werten, da frische PAK dosiert wurde und in Dülmen die bereits belegte PAK aus der nachgeschalteten Stufe der Belebtschlammstraße zugeführt wurde.

Einige Spurenstoffe wurden in Dülmen bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/L in der Belebtschlammstufe schlechter eliminiert als bei einer Dosierung von 8 mg/L. Besonders auffällig ist das bei Carbamazepin, das während der 8 mg-Dosierphase eine mittlere

Eliminationsrate von 18 % hatte und die bei der 10 mg-Dosierung im negativen Bereich lag sowie bei Diclofenac, das Eliminationsraten von 20 % (8 mg/L) bzw. -2 % (10 mg/L) aufwies.

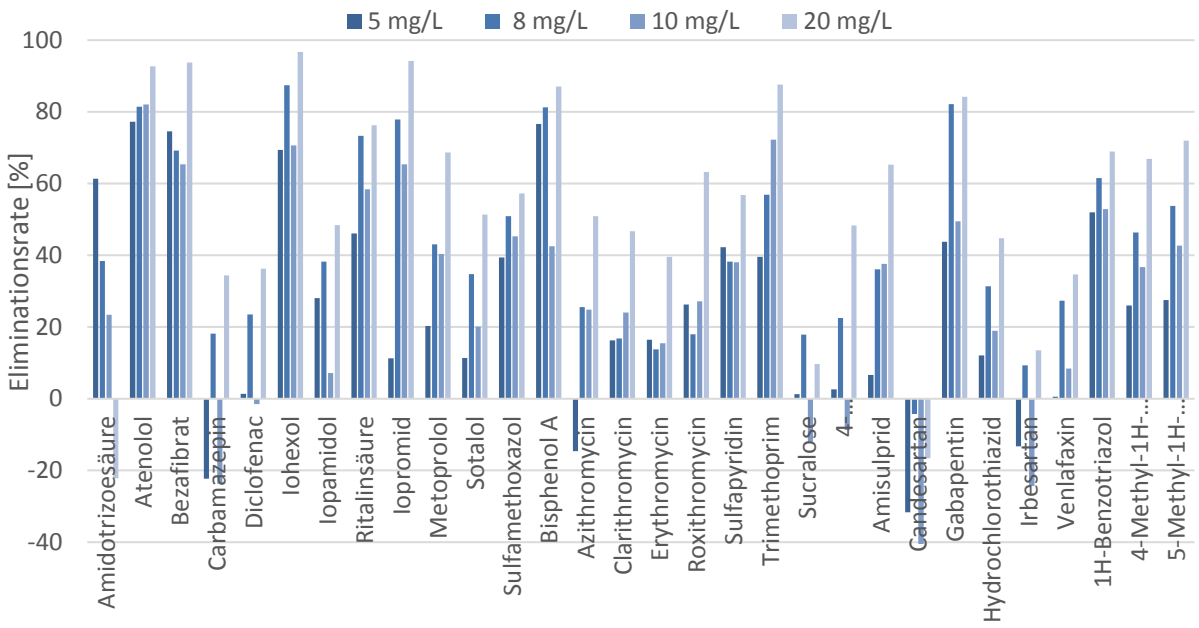



**Abbildung 29 Eliminationsraten der Spurenstoffe im Belebtschlammbecken während der PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L in die nachgeschaltete PAK-Stufe**

*Zwischenfazit*

Es wird von einem positiven Effekt der Rückführung der Überschusskohle in die Belebtschlammstufe ausgegangen. Eine deutliche Auswirkung höherer PAK-Dosiermengen auf die Eliminationsraten kann bei einem Großteil der Spurenstoffe erst bei der Dosierung von 20 mg/L festgestellt werden.

### 4.1.5 Auswirkung der PAK-Stufe auf allgemeine chemische Parameter (ACP)

Neben den Spurenstoffen werden auch die Konzentrationswerte der allgemeinen chemischen Parameter (ACP) teilweise in der PAK-Stufe verändert.

*Abfilterierbare Stoffe*

Durch die Zugabe der PAK kommt es zu einer Erhöhung des Partikelanteils im Abwasser. Im Absetzbecken sowie durch die Filterstufe soll die PAK im Optimalfall komplett zurückgehalten werden. Die gemessenen AFS-Werte zeigen, dass die mittleren AFS-Konzentrationen im Zulauf zur PAK-Stufe größer waren als im Ablauf der PAK-Stufe und die Partikel gut zurückgehalten wurden. In Tabelle 13 sind die mittleren AFS-Konzentrationen im Zulauf der PAK-Stufe sowie im Ablauf der PAK-Stufe gegenübergestellt. Die Ablaufkonzentrationen liegen 40 – 60 % niedriger als die Zulaufkonzentrationen. Die Maximalwerte von 10 mg/L und 5 mg/L zeigen, dass es auch zu höheren Ablaufkonzentrationen gekommen ist. Diese wurden allerdings vor Optimierungsmaßnahmen an dem Sedimentationsprozess gemessen. Während der Phasen der 20 und 8 mg-Dosierungen lagen die Maximalwerte bei 3,0 mg/L. Die AFS-

Werte zeigen, dass ein gut funktionierender Absetzprozess sowie die Filterstufe notwendig sind, um die PAK in ausreichendem Maße zurückzuhalten.

**Tabelle 13 Mittlere AFS-Konzentrationen im Zulauf und im Ablauf der PAK-Stufe sowie der gemessene Maximalwert**

| PAK-Dosiermenge [mg/L] | $AFS_{zu}$ [mg/L] | $AFS_{ab}$ [mg/L] | $AFS_{Max,ab}$ [mg/L] |
|---|---|---|---|
| 5 | 2,93 | 1,70 | 5,0 |
| 8 | 4,22 | 1,44 | 3,0 |
| 10 | 3,70 | 2,15 | 10 |
| 20 | 2,55 | 1,28 | 3,0 |

Im Rahmen der Optimierungsmaßnahmen für den PAK-Rückhalt wurden unterschiedliche Flockungshilfsmittel sowie unterschiedliche Dosiermengen getestet. Laboruntersuchungen zwischen fünf unterschiedlichen Poymeren der Firma Solenis (USA) mit dem Ablaufwasser des Kontaktbeckens zeigten, dass das bisher eingesetzte anionische Poymer Praestol A3040L (Solenis, USA) am besten geeignet ist.

Mit dem Polymer Praestol A3040L sowie der Eisen-III-Chloridsulfat-Lösung ($FeClSO_4$) wurden Absetzversuche nach ASTM D2035-13 (2013) im Labor durchgeführt. Es erfolgte eine Übertragung der Ergebnisse auf die großtechnische PAK-Stufe. In den Laborversuchen wurden Wirkstoffkonzentrationen des Fällmittels von 2 -8 mg/L getestet und mit Polymermengen von 0,125 – 0,5 mg/L kombiniert. Es wurde festgestellt, dass es durch Fällmittelmengen >4 $mg_{Fe}$/L keine Verbesserung beim Absetzprozess gab. Die Steigerung des Polymereinsatzes führte hingegen bis zu einer Dosiermenge von 0,5 $mg_{WS}$/L zu besseren Ergebnissen. Bei der Übertragung auf die großtechnische Anlage wurde daher die Fällmitteldosierung von 4 $mg_{Fe}$/L mit unterschiedlichen Zugabemengen an Polymer (0,35, 0,5, 0,8 $mg_{WS}$/L) untersucht. Der AFS im Ablauf des Sedimentationsbeckens lag bei allen getesteten Kombinationen bei 5 -6 mg/L und die Trübung zwischen 12,2 NTU (0,35 mg/L) und 14,5 NTU (0,8 mg/L). Es wird daher davon ausgegangen, dass die Erhöhung der Polymerdosierung keinen weiteren positiven Effekt auf den Absetzprozess hat. Für den Forschungsbetrieb wurden Dosiermengen von 4,0 $mg_{Fe}$/L für das Fällmittel und 0,35 $mg_{WS}$/L für das Polymer eingestellt.

*Chemischer Sauerstoffbedarf, Phoshor und Stickstoff*

Durch die PAK-Stufe konnten insbesondere Veränderungen der Konzentrationswerte beim Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und Phosphor festgestellt werden. Der CSB wurde in der PAK-Stufe weiter reduziert (Abbildung 30). Bei einer Dosierung von 5 mg/L PAK lag die CSB-Konzentration im Zulauf im Mittel bei 32,4±2,8 mg/L und im Ablauf bei 24,9±2,3 mg/L (Reduktion um 23 %), bei der Dosierung von 8 mg/L lag die Konzentration im Zulauf bei 30,9±7,3 mg/L und im Ablauf bei 20,3±4,9 mg/L (Reduktion um 34 %), bei einer Dosierung von 10 mg/L bei 36,9±4,0 mg/L im Zulauf und bei 26,2±6,5 mg/L im Ablauf (Reduktion um 29 %) und bei einer Dosierung von 20 mg/L bei 31,6±3,2 mg/L im Zulauf und bei 18,9±4,3 mg/L im Ablauf (Reduktion um 40 %). Es zeigte sich die Tendenz, dass bei höheren PAK-Dosiermengen höhere CSB-Eliminationen in der PAK-Stufe stattfanden.

Ebenso wurde die Phosphorkonzentration deutlich reduziert, was bedingt war durch die Zugabe von Fällmitteln für den Sedimentationsprozess. Die Werte lagen über alle PAK-Dosierphasen stabil unter 0,2 mg/L, wobei die höchste gemessene Phosphorkonzentration im Ablauf der PAK-Stufe bei 0,19 mg/L lag.

Einen Einfluss der PAK-Dosierung auf die Gesamtstickstoffkonzentrationen konnte nicht festgestellt werden.

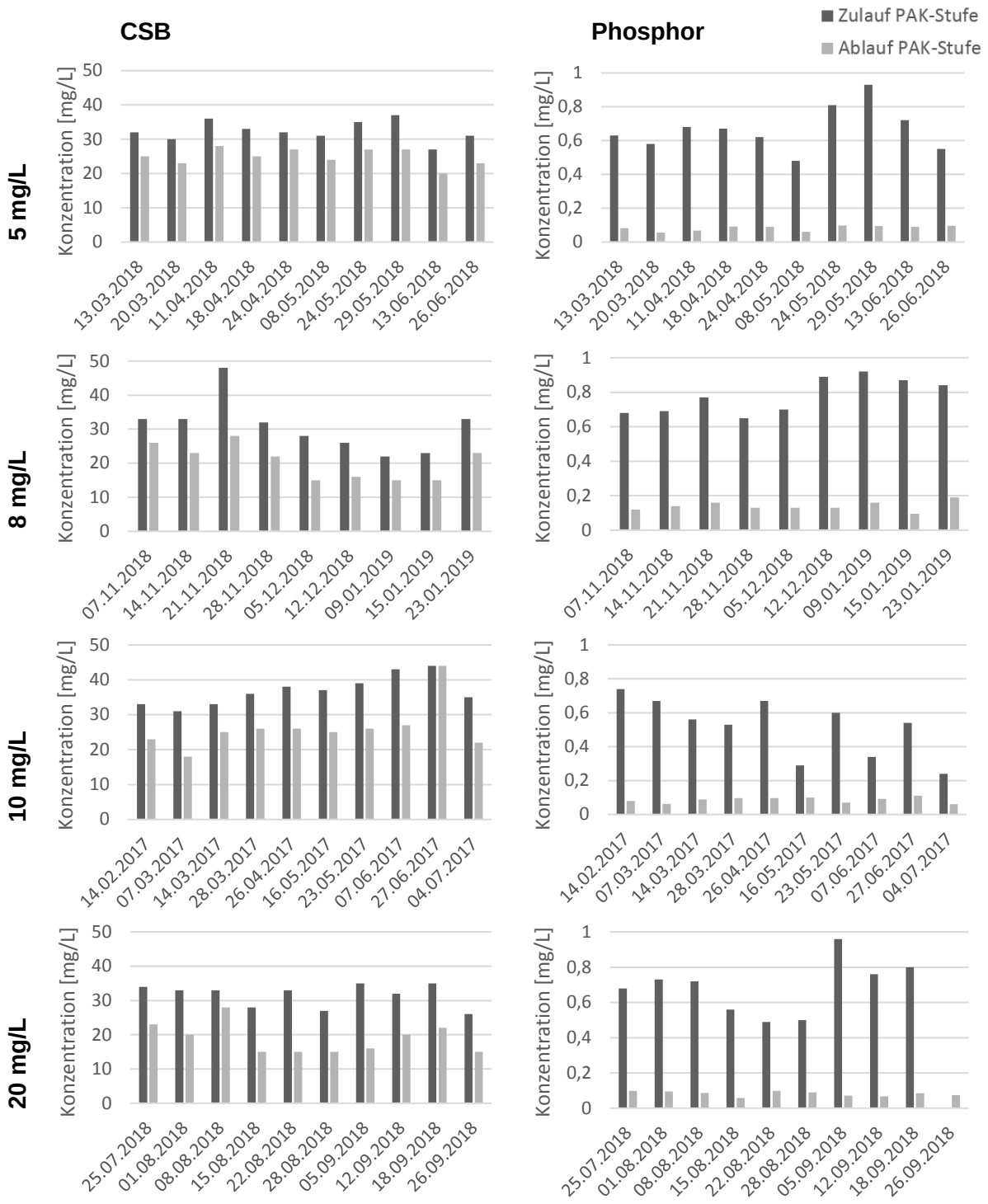



**Abbildung 30 Konzentrationen von CSB und P im Zulauf und Ablauf der PAK-Stufe bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen**

### 4.1.6 Kosten-Nutzen-Analyse

In der Kosten-Nutzen-Analyse werden die Kosten der PAK-Stufe inklusive der dreistraßigen Filteranlage betrachtet. Die Kosten werden auf eine Jahresschmutzwassermenge von 2.850.000 m³ bezogen und werden in Kapitalkosten, Kosten für Betriebsmittel, Personalkosten, Stromkosten, Kosten für Spurenstoffanalytik, Schlammentsorgungskosten und Wartung und Instandhaltung unterteilt.

Die Kapitalkosten werden in Bau- und Baunebenkosten, Maschinentechnik und EMSR-Technik unterteilt. Die Gesamtbruttokosten beliefen sich auf 3.197.032 €. Es werden Abschreibungsdauern von 30 Jahren für Bau- und Baunebenkosten, 15 Jahre für Maschinentechnik und 10 Jahre für EMSR-Technik angenommen. Es wird mit einem Zinssatz von 3 % gerechnet.

Die für den Bau der PAK-Stufe gewährten Fördermittel werden nicht einberechnet. Damit betragen die spezifischen Kapitalkosten 8,2 Cent/m³.

**Tabelle 14 Betriebsmittelkosten der PAK-Stufe bei einer PAK-Dosierung von 8 mg/L**

| Betriebskosten | Spezifische Menge | Menge [-/a] | Kosten [€/a] | Spezifische Kosten [€/m³] |
|---|---|---|---|---|
| **Betriebsmittel** | | | | |
| Pulveraktivkohle (1530€/Mg) | 8 mg/L | 22,8 Mg/a | 34.884 | 0,012 |
| Flockungshilfsmittel (2250€/Mg) | 0,25 $mg_{WS}$/L | 1,43 Mg/a | 3206 | 0,001 |
| Fällmittel (125€/Mg) | 4 $mg_{Fe}$/L | 92,7 Mg/a | 11.585 | 0,004 |
| **Summe Betriebsmittelkosten** | | | **49.676** | **0,017³** |
| | | | | |
| **Kosten technisches Personal** | | **1** | **54.000** | **0,019** |
| **Stromkosten (24 Cent/kWh)** | | | | |
| PAK-Stufe | | 103.733 kWh/a | 24.896 | 0,009 |
| Filterstufe | | 180.000 kWh/a | 43.200 | 0,015 |
| **Summe Stromkosten** | | | **68096** | **0,015** |
| **Spurenstoffanalytik (250€/Messkampagne)** | | **12/a** | **3000** | **0,001** |
| **Schlammentsorgung (240€/Mg)** | | **22,8 Mg/a** | **5472** | **0,002** |
| **Wartung und Instandhaltung (0,5% der Kapitalkosten)** | | | **16.500** | **0,006** |
| **Summe Betriebsmittelkosten** | | | **196.744 €/a** | **0,069 €/m³** |

Zu den Kosten für die Betriebsmittel werden die Kosten für Betriebsmittel, Personal, Strom, Spurenstoffanalytik, Schlammentsorgungskosten und Wartung und Instandhaltung gezählt (Tabelle 14).

Zur Ermittlung der Betriebsmittelkosten wird mit der optimierten PAK-Dosiermenge von 8 mg/L gerechnet, sowie der Dosierung von 0,25 mg/L Wirksubstanz des Flockungshilfsmittels sowie 4 mg/L Wirksubstanz des Fällmittels. Daraus ergeben sich für die eingesetzten Betriebsmittel spezifische Kosten von 1,7 Cent/m³.

Die Erfahrungen aus dem Projekt zeigen, dass zum Betrieb der PAK-Stufe eine technische Fachkraft eingestellt werden sollte. Es wird angenommen, dass eine Fachkraft nach TV-WW/NW, Endgeldgruppe 8, Stufe 3 bezahlt wird. Die Arbeitgeberkosten werden mit 54.000 € veranschlagt. Damit liegen die spezifischen Kosten für Personal bei 1,9 Cent/m³.

Der Stromverbrauch der PAK-Stufe kann anhand der realen Verbräuche ermittelt werden. Dieser liegt für die Dosiermenge von 8 mg/L bei 103.733 kWh/a. Für die Filteranlage liegen keine gemessenen Werte für den Energieverbrauch vor. Es wird angenommen, dass die drei Filter einen Stromverbrauch von 180.000 kWh/a haben. Es wird ein Strompreis von 24 Cent/kWh herangezogen, womit die Kosten für die PAK-Stufe bei 0,9 Cent/m³ und für die Filteranlage bei 1,4 Cent/m³ liegen und sich die spezifischen Stromkosten der gesamten nachgeschalteten Anlage auf 2,4 Cent belaufen.

Weitere Kosten liegen bei der Spurenstoffanalytik zur Überwachung der Funktionalität der PAK-Stufe (0,1 Cent/m³), wenn einmal im Monat eine Probenahme erfolgt und die Proben auf die Indikatorsubstanzen analysiert werden. Die Entsorgungskosten für den zusätzlichen Überschussschlammanfall (0,3 Cent/m³) ergeben sich aus der Menge an PAK, welche der PAK-Stufe zugeführt sowie der zugegebenen Menge an Eisen über das Fällmittel. Es wird angenommen, dass diese vollständig in das Belebtschlammbecken geleitet werden und dort mit dem Überschussschlamm abgezogen werden. Für die Kosten für Wartung und Instandhaltung (0,6 Cent/m³) werden 0,5 % der Kapitalkosten abgenommen. Insgesamt liegen die Betriebskosten bei 7 Cent/m³.

Die Gesamtkosten für den Bau und Betrieb der PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen belaufen sich auf 15,2 Cent/m³.

In Abbildung 31 sind die Anteile an den Betriebsmittel für unterschiedliche PAK-Dosiermengen aufgeführt. Die Posten Strom, Personal und Betriebsmittel machen die größten Anteile an den Betriebskosten aus. Für einen wirtschaftlichen Betrieb der PAK-Stufe ist eine optimierte PAK-Dosierung sinnvoll, da die Kosten für PAK die Gesamtkosten stark beeinflussen.

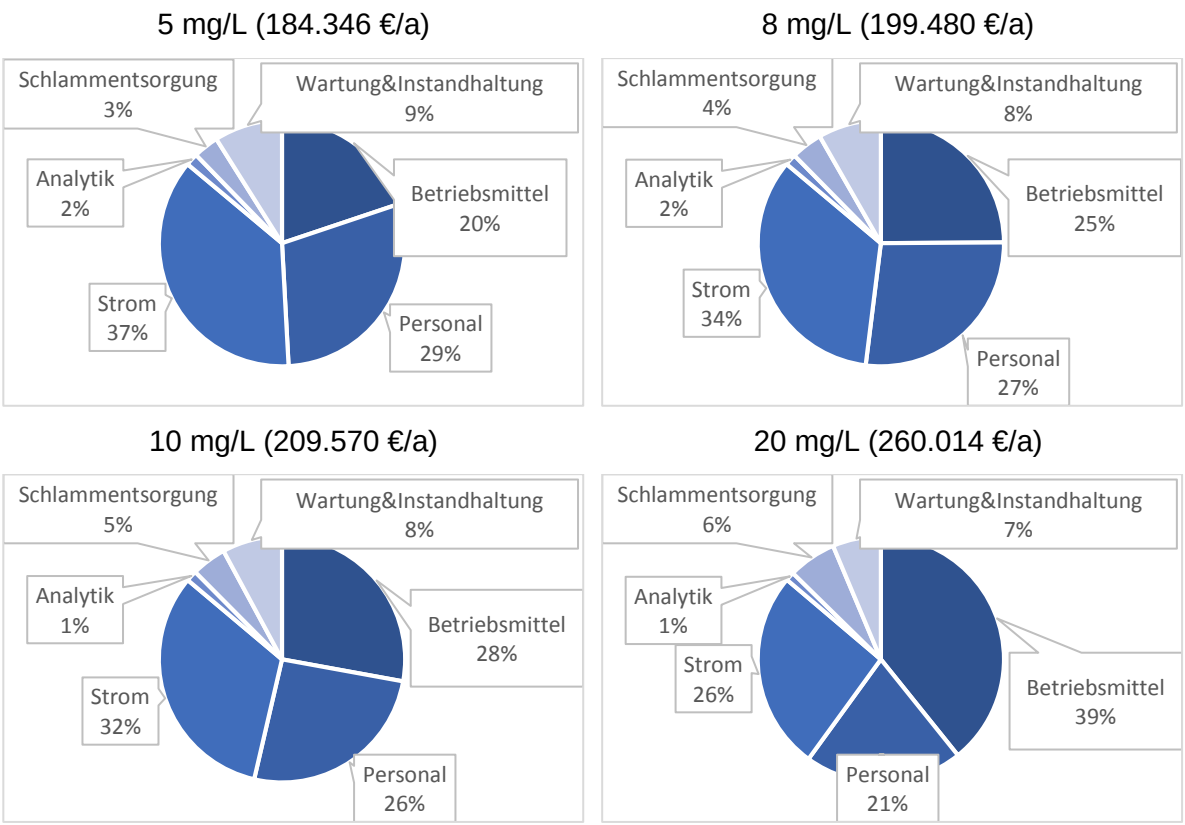



**Abbildung 31 Aufteilung der Betriebskosten bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen**

Ein wirtschaftlicher Nutzen der PAK-Stufe kann über die Reduktion der Abwasserparameter erfolgen. Im Abwasserabgabengesetzt (AbwAG) sind Schadstoffe definiert, für deren Einleitung in ein Gewässer eine Umweltabgabe gezahlt werden muss. Die Abgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers anhand der Parameter CSB, Stickstoff, Phosphor, Schwermetalle, AOX, Giftigkeit gegenüber Fischeiern, wobei für kommunale Einleiter die Paramater CSB, Stickstoff und Phosphor relevant sind. Eine Festsetzung der erlaubten Schmutzfrachten erfolgt über die Überwachungswerte im Bescheid. Die Berechnung erfolgt anhand von Schadeinheiten (SE), für die 35,79 €/SE berechnet wird. Dabei ist eine Schadeinheit äquivalent zu 50 $kg_{CSB}$ und 3$kg_P$. Betreiber von Kläranlagen können niedrige Werte als in der Erlaubnis festsetzen und sich somit Niedrigerklären. In diesem Fall werden die niedrig erklärten Werte für die Berechnung der Abwasserangabe hinzugezogen.

Wie in Abbildung 30 dargestellt, werden durch die nachgeschaltete PAK-Stufe die Abwasserparameter reduziert. Bisher hat der Betreiber die Werte für CSB vom Überwachungswert 75 mg/L auf 35 mg/L niedrig erklärt und den Wert von P vom Überwachungswert 1,0 mg/L auf 0,7 mg/l erklärt. Für die Berechnung wird angenommen, dass der Betreiber die Werte für CSB auf 30 mg/L und für P auf 0,5 mg/L erklärt. Damit kann der Betreiber insgesamt 17.000 €/a oder 1 Cent/m³ Abwasser einsparen. Somit würden sich die Gesamtkosten pro behandelten Kubikmeter Abwasser auf 14,1 Cent/m³ reduzieren.

In Dülmen beträgt die Gebühr für Schmutzwasser im Jahr 2019 2,26 €/m³ (Stadt Dülmen 2019). Würde man die Kosten der PAK-Stufe auf den Verursacher umlegen, würde sich die Gebühr um 6,2 % erhöhen.

*Zwischenfazit*

Die Investitionskosten für die PAK-Stufe in Dülmen belaufen sich auf 8,2 Cent/m³. Während des Forschungsbetriebs wurden für eine PAK-Dosierung von 8 mg/L Betriebsmittelkosten von 7 Cent/m³ ermittelt. Unter der Annahme, dass der Kläranalgenbetreiber die Werte für CSB und P noch niedriger erklärt, wird eine virtuelle Einsparung über die Abwasserabgabe von 1 Cent/m³ berechnet. Die spezifischen Kosten belaufen sich auf 14,1 Cent pro behandelten Kubikmeter Abwasser, wodurch sich die Abwassergebühr in der Stadt Dülmen bei Umlegung auf die Verursacher um 6,2 % erhöhen würde.

### 4.1.7 Spurenstoffe im Gewässer

Die Auswirkungen der Einleitung der Kläranlage Dülmen auf das angrenzende Gewässer wurden an insgesamt sechs Probenahmestellen untersucht: oberhalb und unterhalb der Einleitung der Kläranlage Dülmen, im Neusträßer Graben ober- und unterhalb des Tiberbachs, im Heubach oberhalb des Neusträßer Grabens und an der Brücke am Pegel Sythen. Die Probenahmen im Gewässer erfolgten als Stichproben zum Ende der 24-h-Mischproben auf der Kläranlage Dülmen.

Die Ergebnisse, die für die Gewässerbeprobungen oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung vorliegen, werden beispielhaft anhand der Proben dargestellt, die während der PAK-Dosierung von 8 mg/L auf der Kläranlage stattfand. Die Ergebnisse werden näher betrachtet, um zu beurteilen ob die Eliminationsraten auf der Kläranlege auch zum Erreichen der Gewässerzielwerte (Tabelle 8) ausreichend sind. Alle weiteren Ergebnisse sind im Anhang A zusammengefasst. Es liegen für diesen Zeitraum Ergebnisse von vier Probenahmen vor (22.11.2018, 06.12.2018, 16.01.2019, 10.01.2019).

*Spurenstoffkonzentrationen im Tiberbach oberhalb und unterhalb der Einleiterstelle während der PAK-Dosierung von 8 mg/L auf der Kläranlage*

In Abbildung 32 bis Abbildung 39 sind die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen in den Konzentrationsbereichen 0 – 0,5 µg/L und 0,5 – 8 µg/L jeweils oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung dargestellt. Zusätzlich sind die Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Dülmen gekennzeichnet. Für die Parameter Ethylenglycol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure, t-1,2-Dinitrilocyclo-hexan-N,N,N',N' -tetraessigsäure . H2O, Triphenylphosphat, 17a-Ethinylestradiol, 17ß-Estradiol, dH-Erythromycin, Roxithromycin, Trimethoprim, Ciprofloxacin und Indometazin liegen keine Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze vor und werden daher nicht weiter betrachtet. Am 22.11.2018 sowie am 06.12.2018 führte der Tiberbach oberhalb der Einleiterstelle kein Wasser, sodass an dem Probenahmepunkt für die Tage keine Wert vorliegen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Tiberbach unterhalb der Einleitung größtenteils aus gereinigtem Abwasser besteht.

In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind die gemessenen Konzentrationswerte vom 22.11.2018 dargestellt. Bei den PSM lag Metolachlor ESA mit einer Konzentration von 0,12 µg/L über dem Präventivwert von 0,1 µg/L. Zudem lagen die Werte für die Röntgenkontrastmittel über dem Präventivwert von 0,1 µg/L Für Amidotrizoesäure wurde ein Konzentrationswert von 0,17 µg/L gemessen, für Iopromid 0,19 µg/L, für Iohexol von 4 µg/L und für Iopamidol von 30 µg/L. Bei den Arzneimittelwirkstoffen lagen die gemessenen Werte für Bezafibrat (0,13 µg/L), Carbamazepin (0,2 µg/L), Sotalol (0,13 µg/L), Venflafaxin (0,63 µg/L), 4-Formylaminoantipyrin (7,3 µg/L), Candesartan (2,3 µg/L), Gabapentin (2,0 µg/L), und Metformin (0,43 µg/L) über

dem Präventivwert von 0,1 µg/L. Für Diclofenac lag eine Konzentration von 1,9 µg/L vor, die den Orientierungswert von 0,05 µg/L deutlich übersteigt. Der Konzentrationswert für den Süßstoff Acesulfam lag bei 0,58 µg/L und somit auch über dem Präventivwert.

Auffällig ist, dass einige Konzentrationswerte im Tiberbach unterhalb der Kläranlageneinleitung in deutlich größeren Bereichen gemessen wurden, als im Ablauf der Kläranlage. Die stark abweichenden Konzentrationswerte könnten dadurch zustande kommen, dass auf der Kläranlage 24-Stundenmischproben genommen wurden und im Gewässer Stichproben. Konzentrationspeaks im Tagesverlauf können mit der 24-Stundenmischprobe nicht abgebildet werden. Es ist möglich, dass am 22.11.2018 zum Zeitpunkt der Probenahme im Gewässer ein solcher Peak angekommen war, der zu den höheren Konzentrationen als im Ablauf der Kläranlage führte.

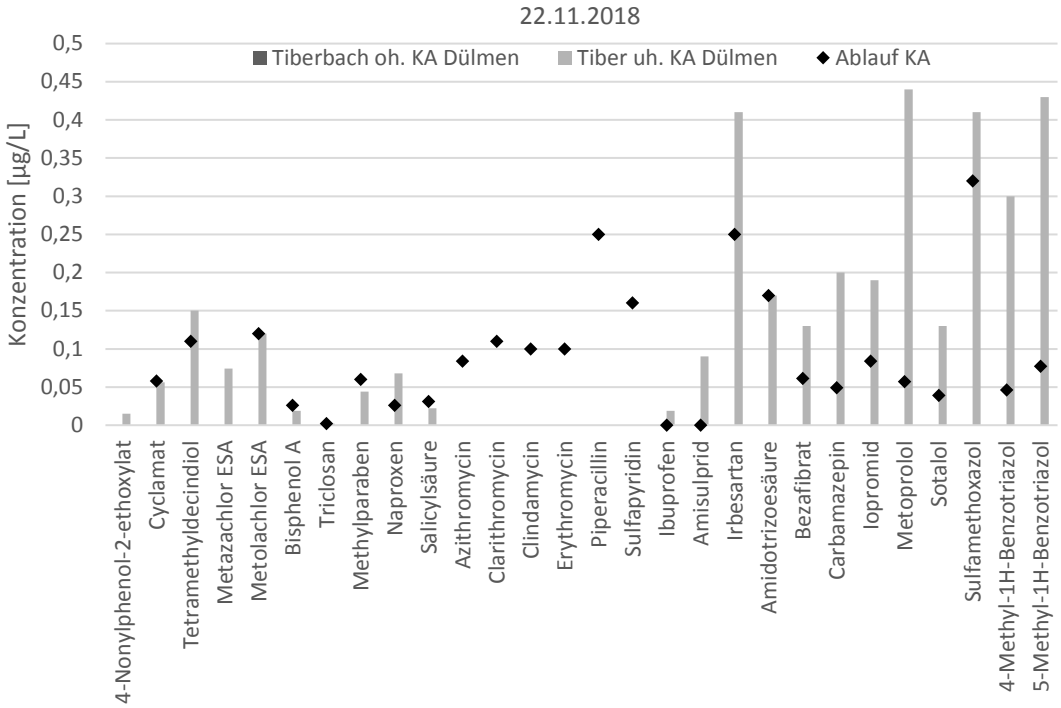



**Abbildung 32 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 22.11.2018**

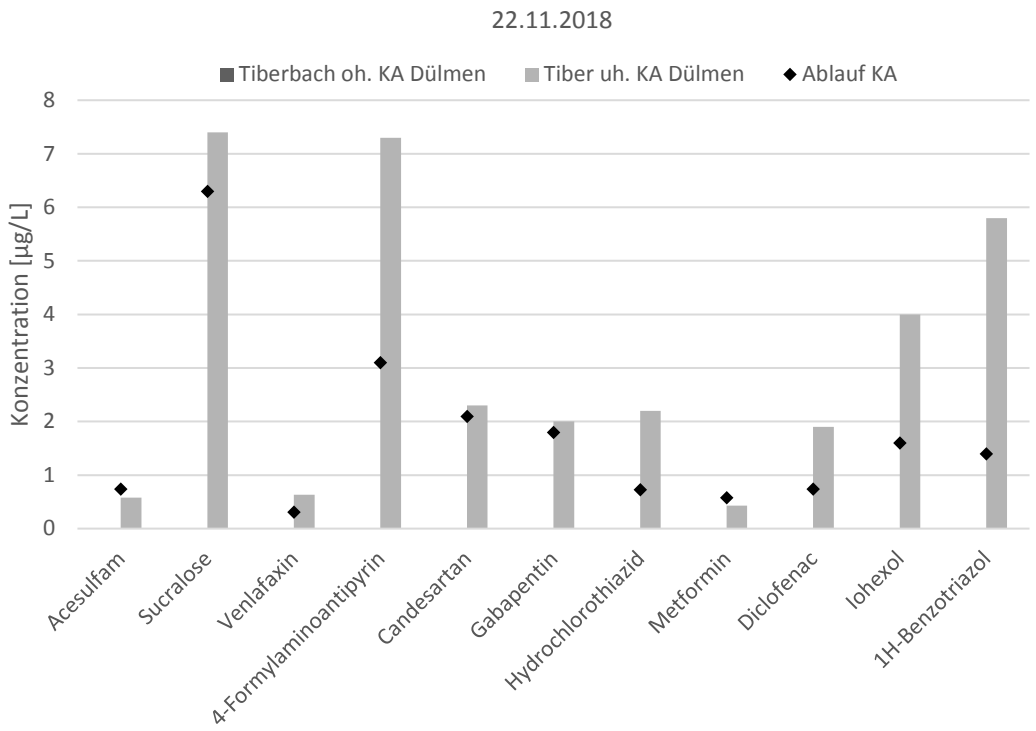



**Abbildung 33 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 22.11.2018**

Vergleicht man die gemessenen Konzentrationswerte vom 22.11.2018 mit denen am 16.12.2018 ist auffällig, dass diese am 06.12.2018 geringer sind (Abbildung 32 und Abbildung 33). Das PSM Metolachlor ESA lag mit einer gemessenen Konzentration von 0,05 µg/L unter dem Zielwert von 0,1 µg/L. Überschreitungen der Präventivwerte bei Röntgenkotrastmitteln gab es weiterhin bei Amidotriezoesäure (0,98 µg/L), Iohexol (0,5 µg/L), Iopromid 0,25 µg/L und am deutlichsten bei Iopamidol (16 µg/L). Bei den Arzneimittelwirkstoffen lagen die gemessenen Werte für 4-Formylaminoantipyrin (0,21 µg/L), Candesartan (0,48 µg/L), Gabapentin (1,2 µg/L) und Metformin (0,34 µg/L) über dem Präventivwert von 0,1 µg/L. Für Diclofenac lag eine Konzentration von 0,084 µg/L vor, die über dem Orientierungswert von 0,05 µg/L liegt. Für Acesulfam wurde eine Konzentration von 0,38 µg/L gemessen.

Die Konzentrationswerte, die unterhalb der Kläranlageneinleitung am 06.1.2018 im Tiberbach gemessen wurden, sind den Werten im Ablauf der Kläranlage ähnlich.

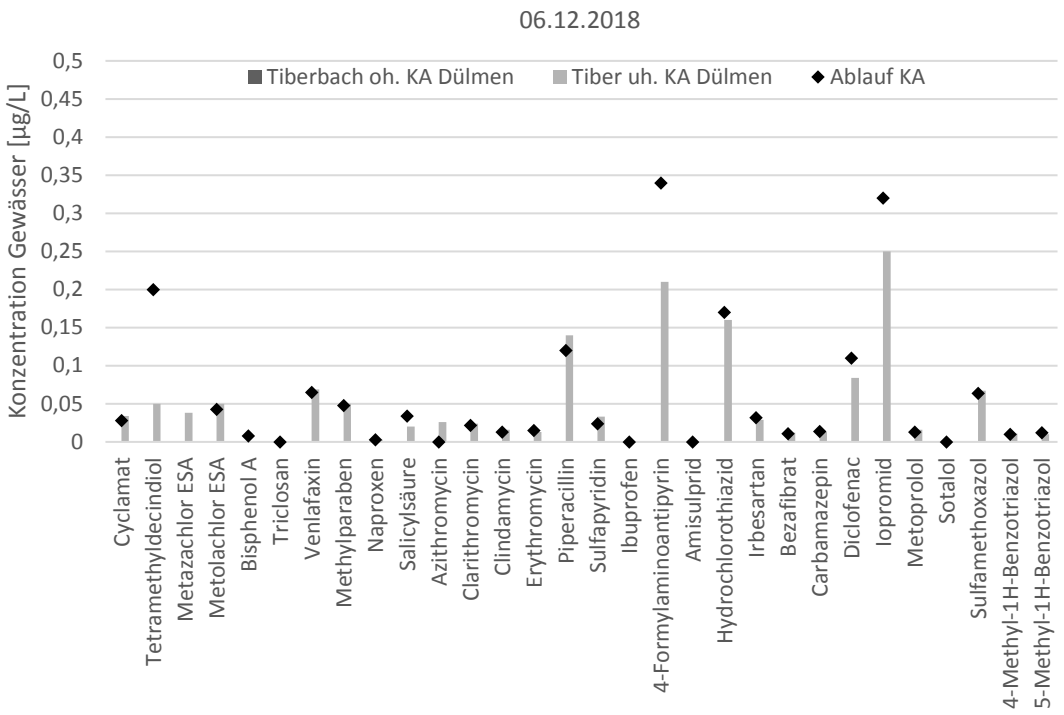



**Abbildung 34 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 06.12.2018**

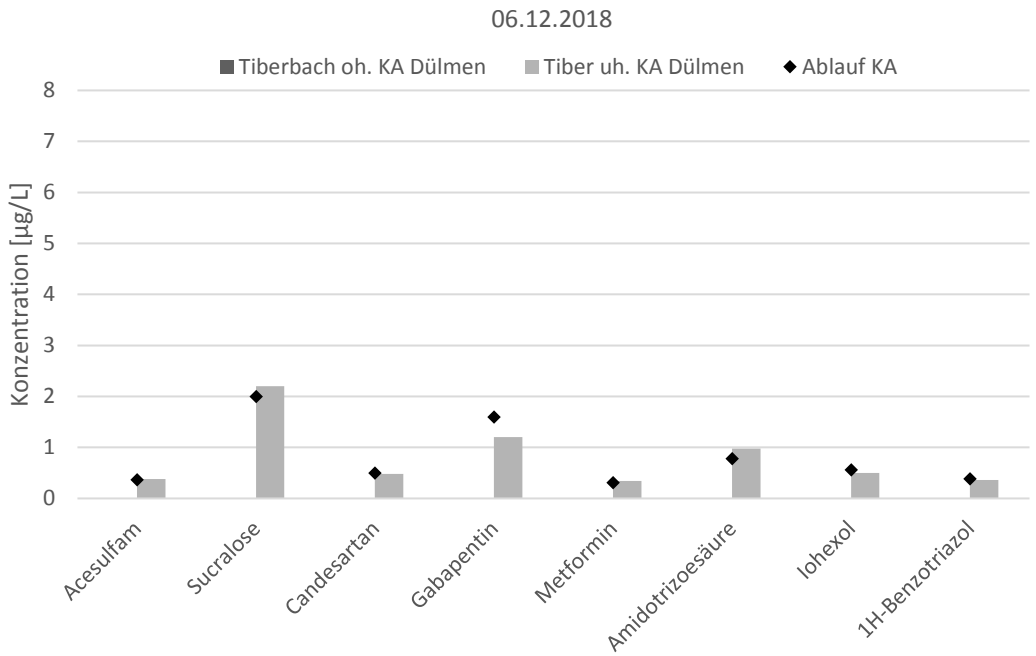



**Abbildung 35 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 06.12.2018**

In Abbildung 36 und Abbildung 37 sind die Spurenstoffkonzentrationen im Gewässer am 10.01.2019 dargestellt. Da der Tiberbach oberhalb der Kläranlageneinleitung an diesem Tag

Wasser führte, konnten zusätzlich die Konzentrationen an diesem Probenahmepunkt bestimmt werden. Es zeigte sich, dass oberhalb der Abwassereinleitung für Cyclamat, Metazachlor ESA, Metolachlor ESA, Perfluoroctansulfonsäure, Acesulfam, Tetramethyldecindiol, Bisphenol A, Methylparaben, Salicylsäure, Ibuprofen, 4-Formylaminoantipyrin, Gabapentin, Metformin, Carbamazepin und 1H-Benzotriazol Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt werden konnten. Cyclamat und Methylparaben lagen oberhalb der Klärnalgeneinleitung in höheren Konzentrationen vor als unterhalb der Einleiterstelle.

Unterhalb der Kläranlageneinleitung lagen die Konzentrationswerte für die Arzneimittelwirkstoffe Candesartan (0,33 µg/L), 4-Formylaminoantipyrin (0,77 µg/L), Gabapentin (1,9 µg/L) und Metformin (0,95 µg/L) oberhalb des Zielwertes von 0,1 µg/L. Die Diclofenackonzentration lag bei 0,13 µg/L und somit oberhalb des Orientierungswertes. Bei den Röntgenkontrastmitteln überschritten Iohexol (1,8 µg/L), Iopamidol (6,5 µg/L) und Amidotrizoesäure (0,18 µg/L) den Präventivwert von 0,1 µg/L. Für Acesulfam wurde eine Konzentration von 1,2 µg/L gemessen.

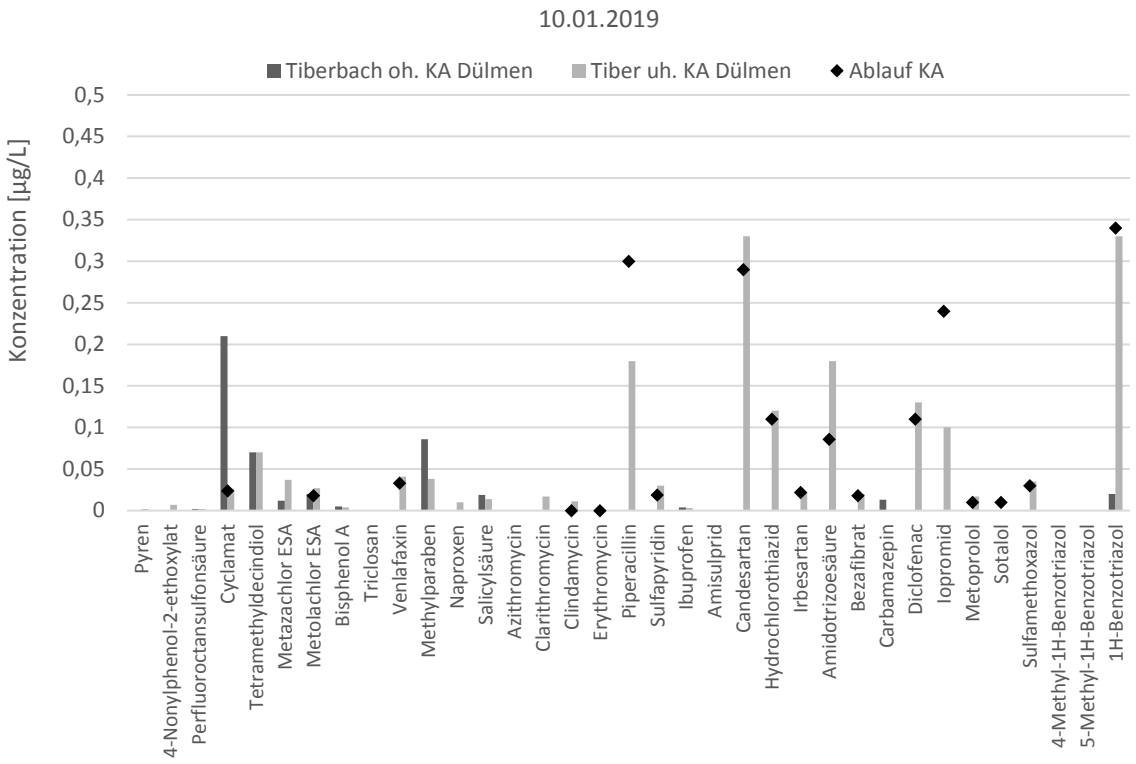



**Abbildung 36 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 10.01.2019**

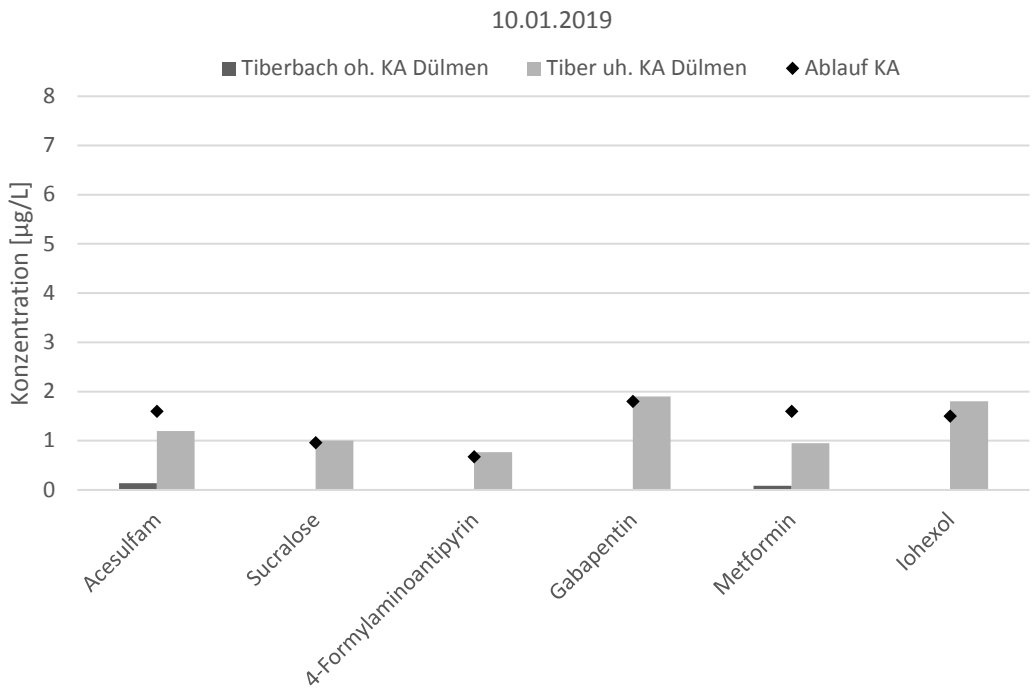



**Abbildung 37 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 10.01.2019**

Auch am 16.01.2019 konnte oberhalb der Einleiterstelle im Tiberbach eine Probe entnommen werden. Bis auf Gabapentin konnten oberhalb der Einleiterstelle die gleichen Spurenstoffe nachgewiesen werden wie am 10.01.2019 (Abbildung 38 und Abbildung 39). Zusätzlich wurde Candesartan nachgewiesen.

Im Tiberbach unterhalb der Kläranlageneinleitung konnten Konzentrationen für Candesartan (0,6 µg/L), 4-Formylaminoantipyrin (0,88 µg/L), Gabapentin (2,4 µg/L) und Metformin (1,5 µg/L) oberhalb des Zielwertes von 0,1 µg/L festgestellt werden. Die Diclofenackonzentration lag bei 0,13 µg/L und somit oberhalb des Orientierungswertes. Zudem überschritten die Konzentrationswerte für Iohexol (4,1 µg/L), Iopamidol (9,1 µg/L) und Amidotrizoesäure (0,6 µg/L) den Präventivwert von 0,1 µg/L. Für Acesulfam wurde eine Konzentration von 1,9 µg/L gemessen.

Berechnet man für die Spurenstoffe aus den vier Messkampagnen den Mittelwert an der Messstelle unterhalb der Kläranlageneinleitung werden zwölf der in Tabelle 8 aufgeführten Zielwerte nicht erreicht.

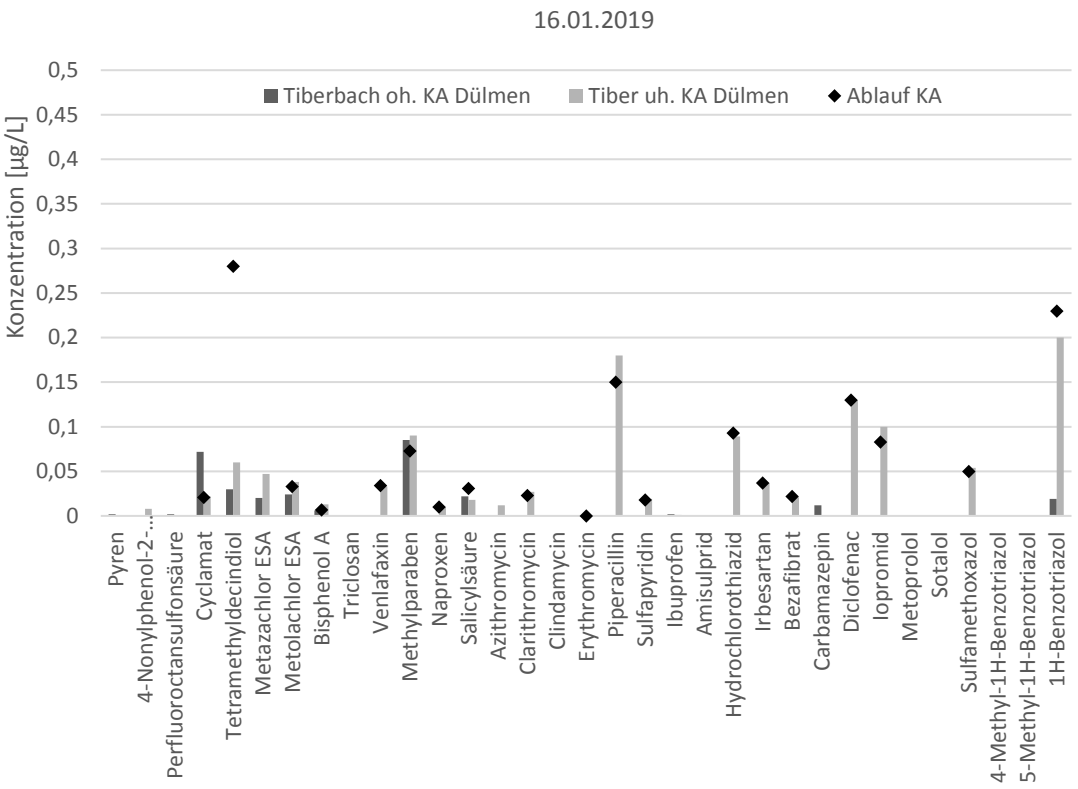



**Abbildung 38 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -0,5 µg/L am 16.01.2019**

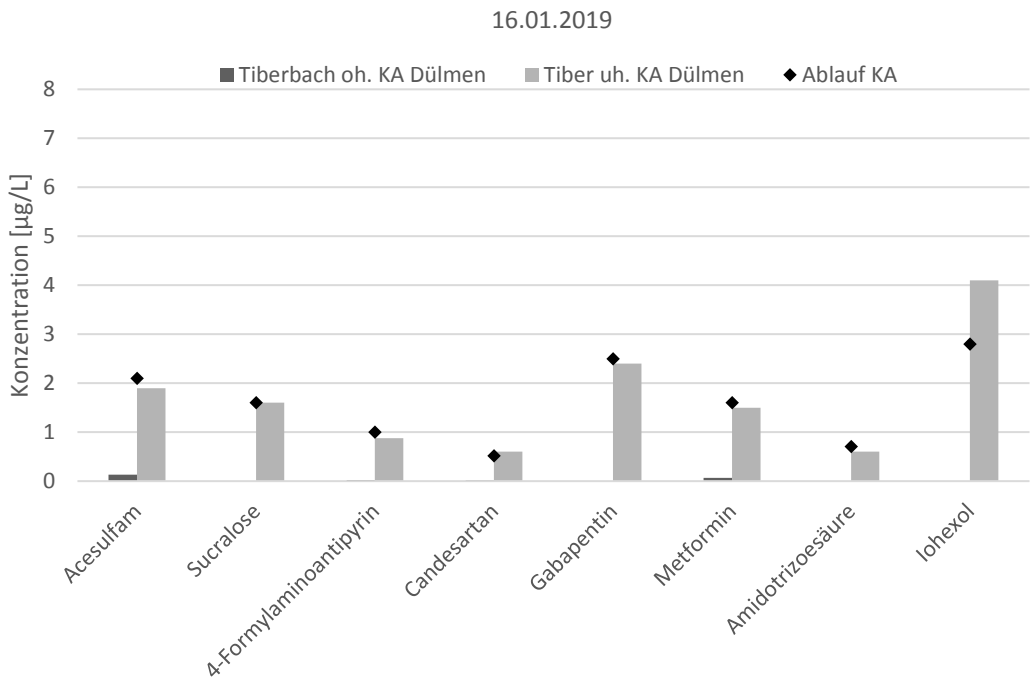



**Abbildung 39 Spurenstoffkonzentrationen unterhalb der Kläranlageneinleitung sowie Konzentrationswerte im Ablauf der Kläranlage für den Bereich 0 -8 µg/L am 16.01.2019**

In Tabelle 15 sind die über die jeweils vier Probenahmen gemittelten Konzentrationswerte für die Spurenstoffe zusammengefasst, die unterhalb der Kläranlageneinleitung den Zielwert nach

Anlage D (Zyklus 3) des Monitoringleitfadens Oberflächengewässer (MKULNV NRW 2019) überschreiten. Bei einer Dosierung von 5 mg/L Pulveraktivkohle auf der Kläranlagen Dülmen werden im Gewässer die Zielkonzentrationen bei 15 Stoffen der im Projekt gemessenen Parameter nicht eingehalten. Bei den PAK-Dosiermengen von 8 und 10 mg/L werden im Vergleich dazu die Zielkonzentrationen von Pyren, Carbamazepin und Clarithromycin unterschritten. Die Dosierung von 20 mg/L Pulveraktivkohle führt noch mal zu einer Einhaltung der Zielwerte für Diclofenac, Venflaxin und Iopromid. Grundsätzlich ist ein abfallender Trend bei den Konzentrationswerten aller Parameter mit steigender PAK-Dosierung auf der Kläranlage erkennbar.

Vergleicht man die Daten mit den in DSADS I (Lippeverband 2016) ausgewerteten Ergebnissen, zu dessen Zeitpunkt der Erhebung noch keine PAK-Stufe auf der Kläranlage installiert war, fällt auf, dass die Konzentrationen bei den Arzneimittelwirkstoffen im Gewässer jetzt geringer sind. Für Diclofenac und Metoprolol wurden unterhalb der Kläranlagenleinleitung als Mittel von neun Stichproben Konzentrationen > 1 µg/L ermittelt, für Carbamazepin, Clarithromycin, Sulfapyridin, Sotalol und Sulfamethoxazol wurden im Mittel Konzentrationen >0,3 µg/L gemessen und für Eurithromycin, Ritalinsäure, Bezafibrat, Atenolol, Ciproflaxin und Naproxen Konzentrationen >0,1 µg/L.

**Tabelle 15 Mittlere Konzentrationen der Spurenstoffe deren Zielwerte im Gewässer unterhalb der Kläranlageneinleitung nicht erreicht werden (rot gekennzeichnet)**

| PAK-Dosierung | 5 mg/L | 8 mg/L | 10 mg/L | 20 mg/L |
|---|---|---|---|---|
| **Spurenstoff (Zielwert)** | **Mittlere Konzentration [µg/L]** | | | |
| Pyren (0,0023 µg/L) | 0,0043 | 0,0009 | 0,0005 | 0,0009 |
| Perfluoroctansulfonsäure (0,00065 µg/L) | 0,025 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0013 |
| Acesulfam (0,1 µg/L) | 0,36 | 1,02 | 2,70 | 0,25 |
| Diclofenac (0,05 µg/L) | 0,73 | 0,56 | 0,34 | 0,03 |
| Carbamazepin (0,1 µg/L) | 0,14 | 0,06 | 0,04 | 0,005 |
| Venlafaxin (0,1 µg/L) | 0,36 | 0,19 | 0,12 | 0,02 |
| Clarithromycin (0,1 µg/L) | 0,17 | 0,02 | 0,02 | 0,005 |
| 4-Formylaminoantipyrin (0,1 µg/L) | 2,29 | 2,29 | 3,03 | 0,53 |
| Candesartan(0,1 µg/L) | 1,01 | 0,93 | 0,68 | 0,24 |
| Gabapentin (0,1 µg/L) | 2,47 | 1,88 | 2,19 | 0,62 |
| Metformin (0,1 µg/L) | 0,3 | 0,81 | 1,17 | 0,33 |
| Amidotrizoesäure (0,1 µg/L) | 0,62 | 0,48 | 0,64 | 0,70 |
| Iohexol (0,1 µg/L) | 2,49 | 2,60 | 3,28 | 0,41 |
| Iopamidol (0,1 µg/L) | 22 | 15,40 | 15,80 | 8,53 |
| Iopromid (0,1 µg/L) | 0,35 | 0,16 | 0,43 | 0,03 |

*Spurenstoffkonzentrationen über den weiteren Gewässerverlauf*

In Abbildung 40 sind die Konzentrationen der sechs Indikatorspurenstoffe, die für die Bewertung der PAK-Stufe herangezogen wurden, auch an den weiter unterhalb liegenden Probenahmepunkten im Gewässer dargestellt. Anhand der Spurenstoffkonzentrationen, die im Gewässer gemessen wurden, zeigte sich der Einfluss der Kläranlageneinleitung teilweise bis zum am weitesten entfernten Probenahmepunkt an der Brücke am Pegel Synthen. Oberhalb der Kläranlageneinleitung lagen die Konzentrationen im Tiberbach in einem niedrigen Bereich als nach der Einleiterstelle. Der höchste gemessene Wert oberhalb der Einleiterstelle wurde am 14.06.2018 für Carbamazepin mit 0,11 µg/L gemessen. Am 17.05.2017 wurde für Sulfamethoxazol eine Konzentration von 0,09 µg/L nachgewiesen. Am 22.11.2018, 16.08.2018 sowie am 19.09.2018 konnte oberhalb der Kläranlageneinleitung keine Probe genommen werden, da der Tiberbach kein Wasser führte.

Unterhalb der Kläranlageneinleitung wurden die höchsten Spurenstoffkonzentrationen am 19.04.2018 und am 22.11.2018 analysiert. Diclofenac sticht mit Konzentrationen von 1,2 µg/L (19.04.2018) bzw. 1,9 µg/L (22.11.2018) hervor. Auch die Konzentrationen der anderen

Spurenstoffe liegen am 19.04.2018 sowie am 22.11.2018 deutlich oberhalb der Konzentrationswerte, die anderen Probenahmetagen gemessen wurden. Im Neusträßer Graben oberhalb der Mündung des Tiberbachs liegen die Stoffkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze, mit Ausnahme von Clarithromycin am 22.11.2018. Nach der Mündung des Tiberbachs konnten insbesondere für Diclofenac und Sulfamethoxazol höhere Konzentrationswerte quantifiziert werden. Diese liegen durch die Verdünnung unterhalb der im Tiberbach gemessenen Konzentrationen. Im Heubach konnten vor der Mündung des Neusträßer Grabens bereits Stoffkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Das ist insbesondere an den Ergebnissen vom 16.08.2018 zu erkennen und in abgeschwächter Form am 14.06.2018, 17.05.2017 sowie am 19.09.2018. Es ist daher davon auszugehen, dass die am ‚Brücke am Pegel Synthen' gemessenen Stoffkonzentrationen nicht nur von der Kläranlage verursacht werden, sondern auch durch weitere Einleitungen in den Heubach. Am 16.08.218 kann der Einfluss der Kläranlageneinleitung sogar fast ausgeschlossen werden, da die Ergebnisse am Probenahmepunkt unterhalb der Kläranlageneinleitung unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

*Zwischenfazit*

Anhand der bisher erhobenen Daten ist davon auszugehen, dass die PAK-Stufe einen positiven Effekt auf die Spurenstoffkonzentrationen im Gewässer hat. Die Ergebnisse aus den Stichproben können jedoch keinen Jahresmittelwert abbilden, da die Probenahmen immer nur in einem begrenzten Zeitraum des Jahres stattfanden. Sollte die Pulveraktivkohlestufe zukünftig mit einer definierten PAK-Dosis betrieben werden, wären weitere Beprobungen des Gewässers sinnvoll, um jahreszeitliche Schwankungen in den Spurenstoffkonzentrationen einfließen lassen zu können. Weiterhin sollten bei weiteren Betrachtungen die Abflüsse im Gewässer erhoben werden, um die Frachten der Spurenstoffe bilanzieren zu können und damit den Einfluss der Kläranlage genauer definieren zu können.

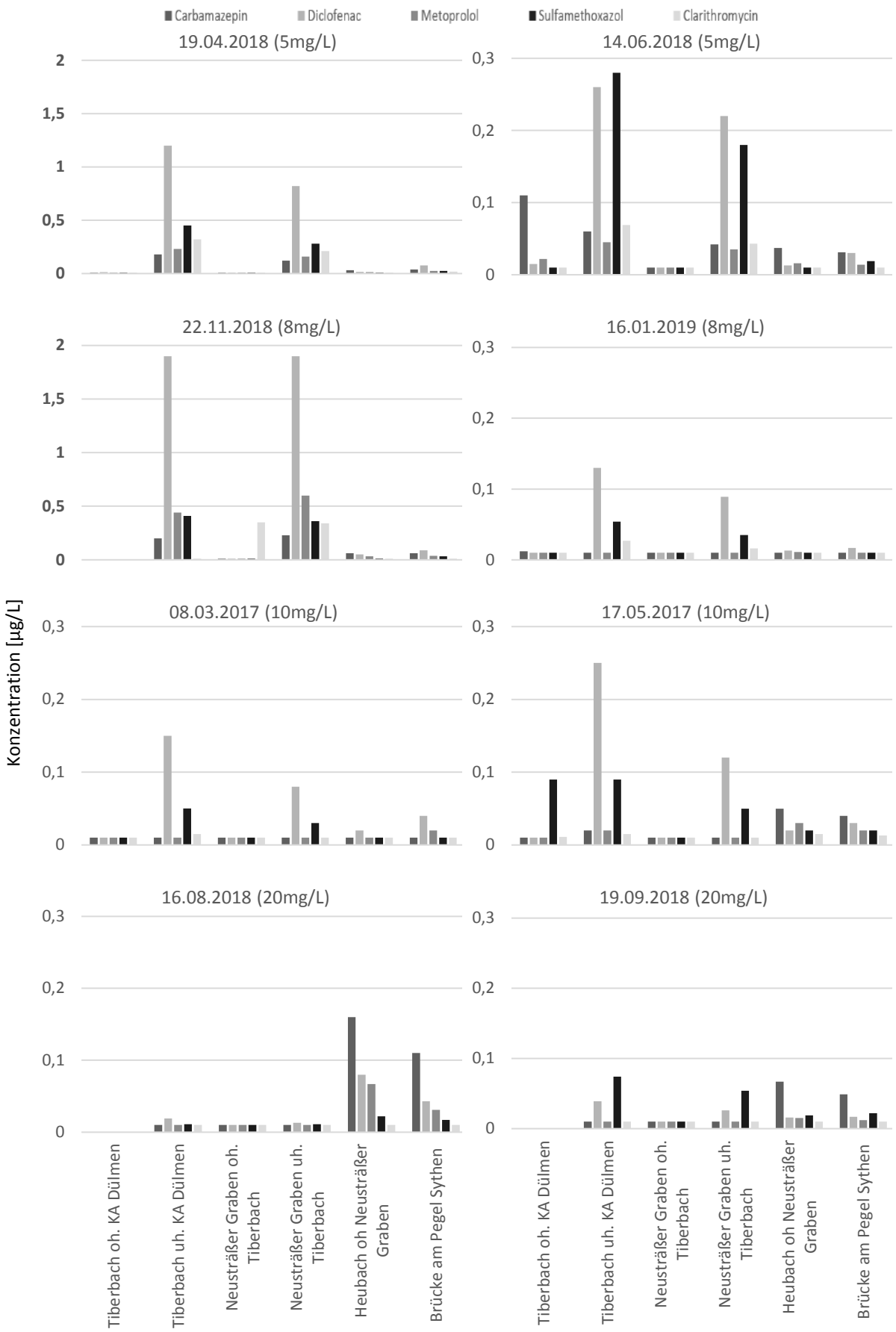



**Abbildung 40 Konzentrationen der sechs Indikatorstoffe an den Probenahmestellen im Gewässer während der erweiterten Gewässeruntersuchungen**

### 4.1.8 Empfehlungen für die Auslegung von PAK-Stufen

Detaillierte Empfehlungen zur Auslegung und den Betrieb von PAK-Anlagen werden in den ‚Anleitungen zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination', herausgegeben von der ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (2015) beschrieben. Die Auslegung der PAK-Stufe in Dülmen hält die dort gegebenen Bemessungsgrundsätze ein (bspw. Empfehlungen für Aufenthaltszeiten im Kontaktbecken sowie im Sedimentationsraum und für die Filtergeschwindigkeit). Die aus den Ergebnissen des Forschungsprojekts abgeleiteten Hinweise können nur als Ergänzung gesehen werden und sind spezifisch für die PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen zu sehen.

*PAK-Dosiermenge*: Empfehlungen gehen von PAK-Dosiermengen von 10 – 20mg/L bei nachgeschalteten PAK-Stufen mit dieser Verfahrensweise aus (ARGE Kompetenzzentrum Spurenstoffe NRW 2016). Die Untersuchungsergebnisse des Forschungsbetriebs in Dülmen zeigten, dass eine PAK-Dosiermenge von 8 mg/L ausreichend ist, um das Eliminationsziel nach KOM.M NRW zu erreichen. Die Eliminationsraten werden durch die Arte der PAK, die Verfahrensvariante der Pulveraktivkohledosierung sowie das Abwasser und den vorhergegangenen Abwasserreinigungsprozess beeinflusst. Zudem wurde gezeigt, dass die Betriebsmittelkosten stark von der dosierten PAK-Menge abhängig sind. Für einen wirtschaftlichen Betrieb ist daher sinnvoll, bei Inbetriebnahme einer PAK-Stufe unterschiedliche PAK-Dosiermengen zu testen, um die optimale Menge zwischen Wirtschaftlichkeit und Eliminationsziel zu ermitteln.

*Indikatorsubstanzen*: Die nach ARGE KOM.M NRW (2016) genannten Indikatorsubstanzen sind Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol sowie 1H-Benzotriazol. Bei der empfohlenen PAK-Dosiermenge von 8 mg/L konnten die Einzelsubstanzen Carbamazepin (93 %), Clarithromyzin (89 %), Diclofenac (86 %), Metoprolol (98 %) und 1H-Benzotriazol (96 %) teilweise deutlich über 80 % eliminiert werden. Einzig die Eliminationsrate für Sulfamethoxazol lag unter 80 %. Gegebenenfalls könnte die PAK-Dosierung weiter reduziert werden, wenn Sulfamethoxazol durch einen anderen, standortspezifischen Spurenstoff ersetzt werden würde.

*Auslegungswassermenge*: Der Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute empfiehlt bis auf einige Ausnahmen eine Auslegung auf den Vollstrom (VSA 2015). Die PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen wurde auf eine Teilstromwasserbehandlung von Q = 200 L/s ausgelegt, was etwa 85 % der Jahresabwassermenge entspricht. Die Beprobung der Regenereignisse zeigte, dass bei Nichtbehandlung eines Teilwasserstroms das Eliminationsziel trotzdem eingehalten werden kann. Der Grund dafür könnte unter anderem die Rückführung der Überschusskohle in die Belebtschlammstufe sein. Es ist allerdings auch anzumerken, dass Regenereignisse während des Forschungsbetriebs nur eingeschränkt untersucht werden konnten, da der Fokus auf dem Betrieb bei Trockenwetter lag. Beispielsweise konnten starke Regenereignisse, bei denen über die gesamte Probenahmezeit ein Teilwasserstrom nicht behandelt wurde oder die Aufenthaltszeiten in der PAK-Stufe gering waren, nicht betrachtet werden. Die Untersuchung der Eliminationsraten bei hohen Zuflüssen bei Regenwetter sollten daher noch erfolgen.

*Probenahme*: Der Belebtschlammprozess in Dülmen erfolgt nach dem Prinzip der Kaskade. Eine Probenahme im Zulauf zur Belebung war bei der dortigen Bauweise nicht möglich, weswegen die Beprobung des Zulaufs im Zulauf der Vorklärung stattfand. Die Planung der

Probenahme kann nur standortspezifisch erfolgen und kann daher von den Empfehlungen abweichen.

*Filtration*: Während des Forschungsbetriebs wurde festgestellt, dass die drei Raumfilter zum Rückhalt der PAK nicht gleichmäßig beschickt wurden. Die unterschiedliche Beschickung war hydraulisch bedingt und führte dazu, dass einer der Filter wesentlich stärker belastet wurde als die anderen. Entsprechend oft wurde der Filter automatisch in das Spülprogramm geleitet, wodurch wiederum den anderen beiden Filtern höhere Abwassermengen zugeführt wurden. Bei der Auslegung sollte daher auf eine gleichmäßige Verteilungsregelung der Abwasserströme geachtet werden.

## 4.2 Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung des Pulveraktivkohleaustrags (AP 4)

Durch Verbrennen der organischen Verbindungen entsteht beim Veraschen ein Gewichtsverlust (Glühverlust), welcher zur Bestimmung der anorganischen (mineralischen) Anteile dient. Dazu wird die mit Aktivkohle beladene Probe in einem Tiegel so lange erhitzt (geglüht), bis die organischen Substanzen verbrannt sind und nur die mineralischen Anteile zurückbleiben.

Die Herausforderung liegt darin, die Aktivkohle von der übrigen organischen Trockensubstanz (oTS) getrennt zu detektieren. Da die Aktivkohle bereits bei 300 °C anfangen kann zu verglühen und zudem jedes Mal ein anderes Glühverhalten aufweist, war es nicht möglich eine genaue Trennung zwischen der Aktivkohle und der restlichen oTS herzustellen (Abbildung 41)

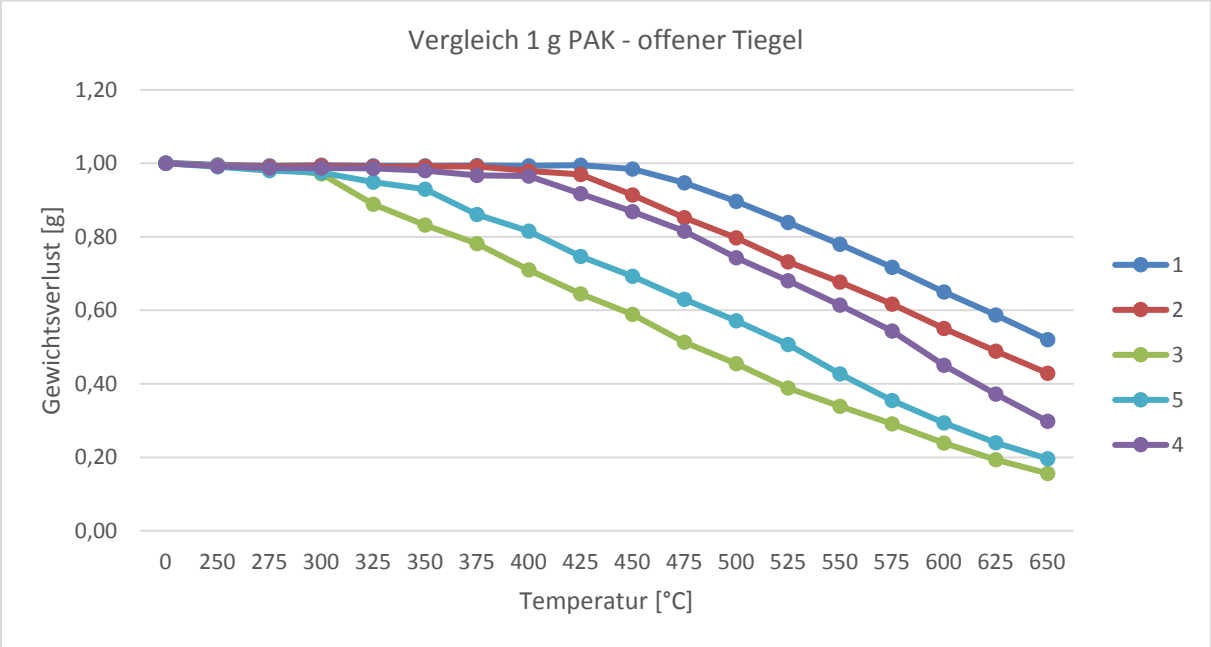



**Abbildung 41 Veraschung von 1 g Aktivkohle im Mikrowellen-Schnellverascher**

Deswegen werden selbstabdichtende Quarztiegel verwendet, in denen die Probe erhitzt wird, sodass der entstehende Gasdruck den Deckel anheben kann. Das Gas entweicht und der Tiegel dichtet sich von selbst ab. Die dabei entstehende pyrolytische Zersetzung sorgt für eine thermo-chemische Spaltung der organischen Verbindungen, wobei ein Bindungsbruch innerhalb großer Moleküle in kleinere erzwungen wird. Im Gegensatz zur Vergasung und zur Verbrennung geschieht dies ausschließlich unter der Einwirkung von hoher Temperatur und ohne zusätzlich zugeführten Sauerstoff [Kaltschmitt et al 2009]. Die Pyrolyse setzt bei den oTS des Klärschlamms eher ein, als bei der Aktivkohle. Dieser Effekt wird sich zu Nutze gemacht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass, abhängig von der Zusammensetzung des Kläranlagenablaufes, die darin enthaltenen organischen Substanzen über eine geeignete Thermogravimetrie-Analyse (TGA) von der PAK selektiv abgetrennt werden können.

Krahnstöver et al. schlugen eine zweistufige TGA für die anfängliche Entfernung des organischen Hintergrunds in $N_2$-Atmosphäre und die anschließende Oxidation von PAK in Sauerstoffatmosphäre vor, wobei eine Nachweisgrenze von 0,1 mg / l PAK im Abwasser von

Kläranlagen erreicht wurde [Krahnstöver et al 2016]. Die Pyrolyse führt zu einer Zersetzung, die ausschließlich von den chemischen Eigenschaften der Probe bestimmt wird. Daher sind spezifische Gewichtsverluste und Zersetzungstemperaturen in hohem Maße reproduzierbar und das Verfahren ist sehr stabil. Organische Bestandteile und PAK können gemäß ihrem jeweiligen Verhalten unter pyrolytischen und oxidativen Bedingungen unterschieden werden. Aktivkohlen unterliegen bereits während der thermischen Aktivierung pyrolytischen Bedingungen und zersetzen sich daher in $N_2$-Atmosphäre zu einem sehr geringen Ausmaß. Es ist bekannt, dass sich PAK in einer oxidativen Atmosphäre nicht unter einer beginnenden Temperatur von 500 ° C zersetzt [Dittmann et al 2018]. Rücklaufschlamm besteht aus organischem Material und zersetzt sich daher bei niedrigerer Temperatur.

### 4.2.1 Untersuchungen zur Machbarkeit der PAK-Detektion mittels Mikrowellen-Schnellverascher

Es hat sich gezeigt, dass selbstabdichtende Tiegel das Problem der vorzeitigen Verbrennung der Aktivkohle lösen können, indem mittels Pyrolyse bis 600 °C die organischen Substanzen der Probe mit Ausnahme des Aktivkohleanteils zersetzt werden können.

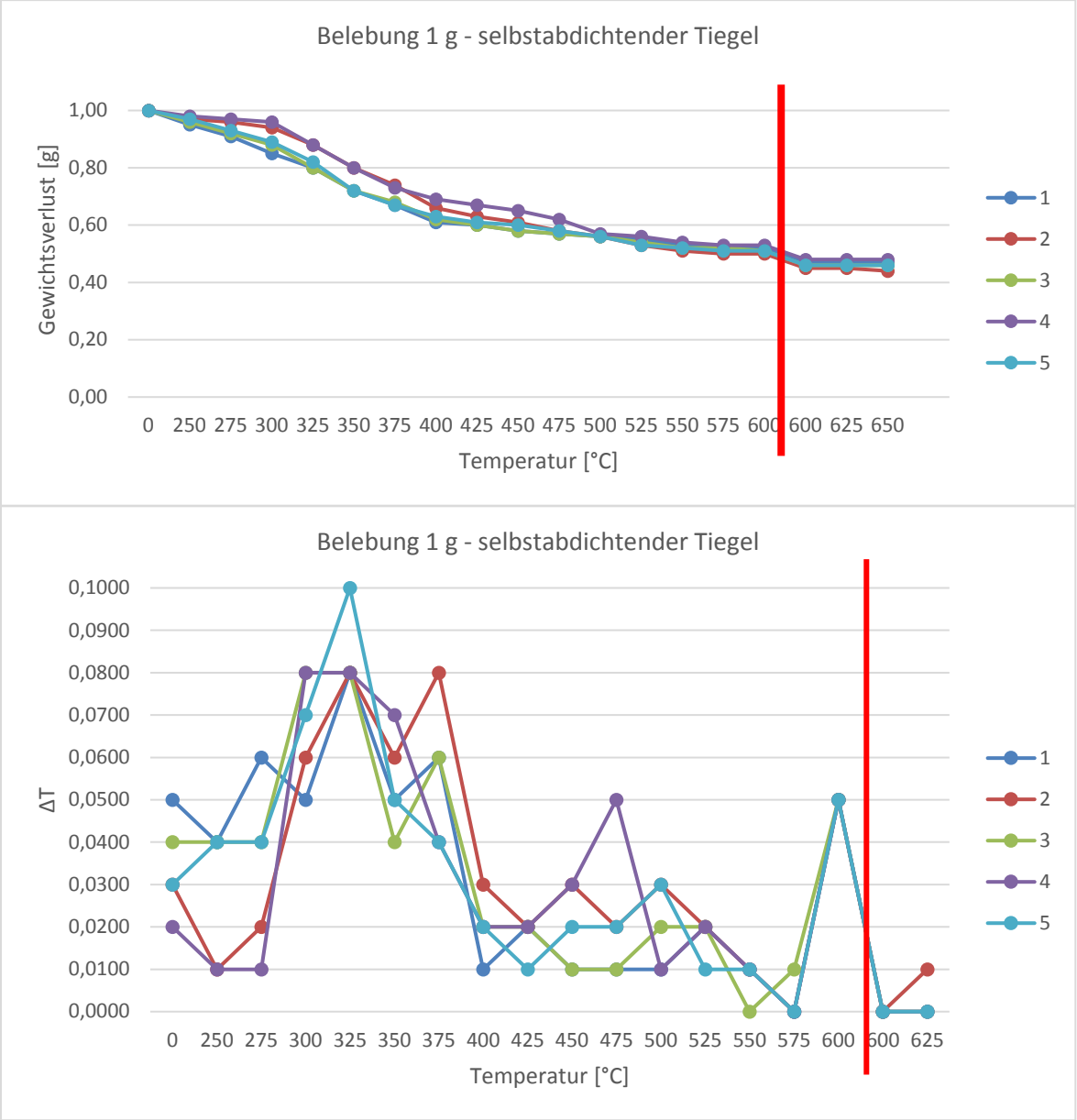



**Abbildung 42 Pyrolyse von 1 g Belebtschlamm im Mikrowellen-Schnellverascher bis 600 °C, Veraschung ab 600 °C**

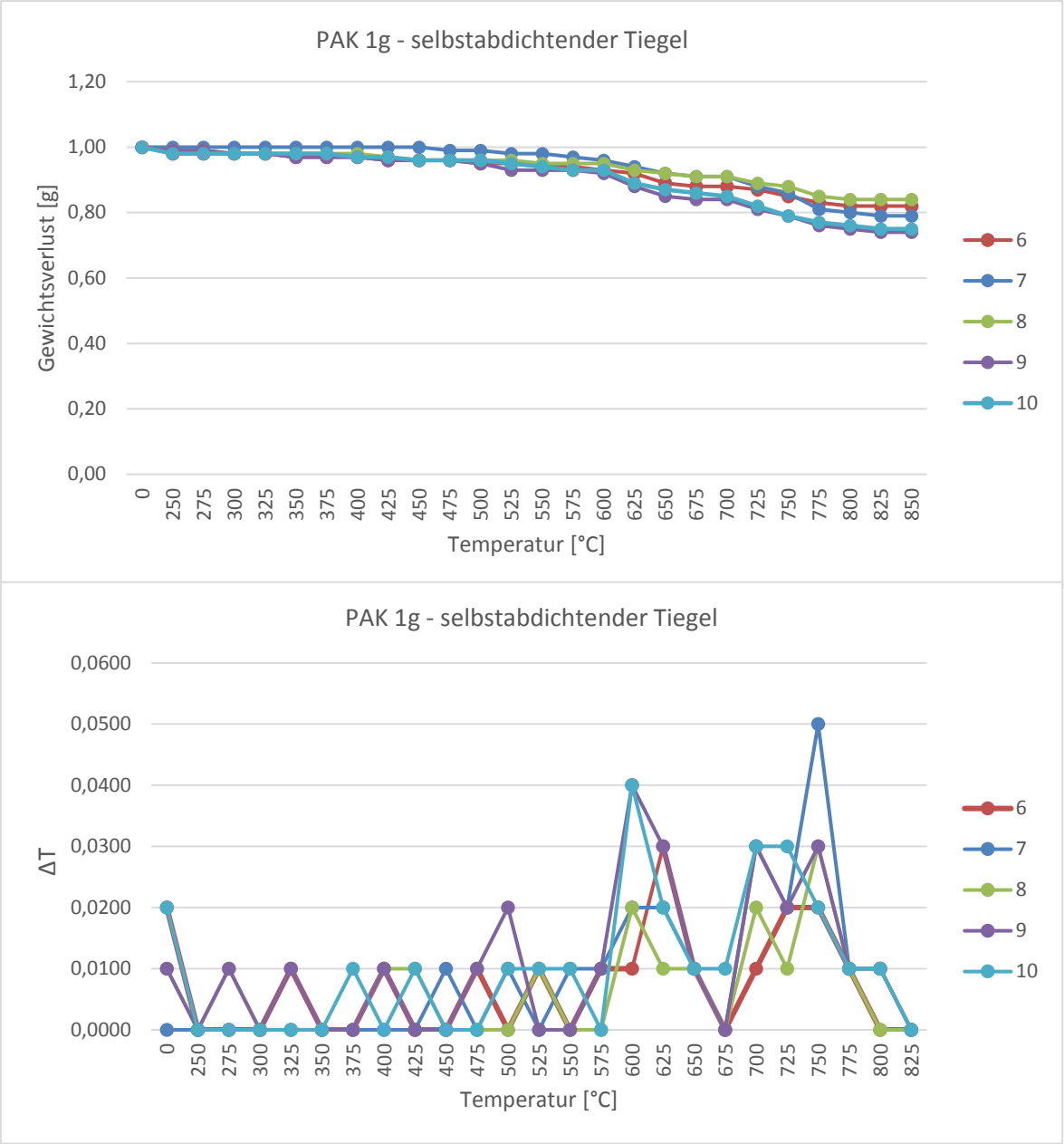



**Abbildung 43 Pyrolyse von 1 g PAK im Mikrowellen-Schnellverascher**

Mit Hilfe der Pyrolyse verliert die oTS fast vollständig bis 600 °C ihr Gewicht (Abbildung 42), wohingegen die Aktivkohle im selbstabdichtenden Tiegel bis 600 °C kaum an Gewicht verliert (Abbildung 43).

Eine prinzipielle Anwendbarkeit des Verfahrens ist gegeben, nach derzeitigem Kenntnisstand mangelt es an der Genauigkeit, da manche organischen Bestandteile nicht pyrolysieren und so fälschlicherweise dem Aktivkohleanteil zugerechnet werden sowie ein geringer Teil der Aktivkohle bereits unter Pyrolyse reduziert wird.

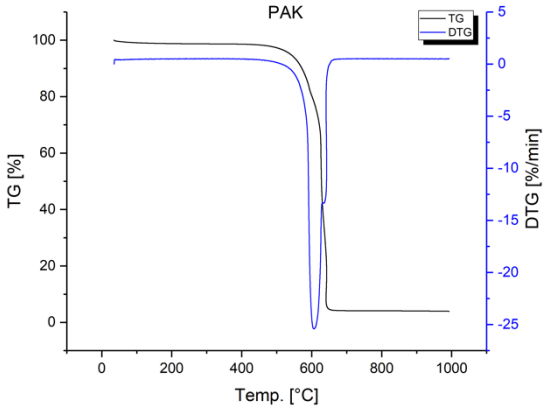
Eine Kombination aus Pyrolyse mittels Mikrowellen-Schnellverascher und Thermogravimetrie wird im nachfolgenden Unterkapitel abgehandelt.

### 4.2.2 Untersuchungen zur Machbarkeit der PAK-Detektion mittels Thermogravimetrie

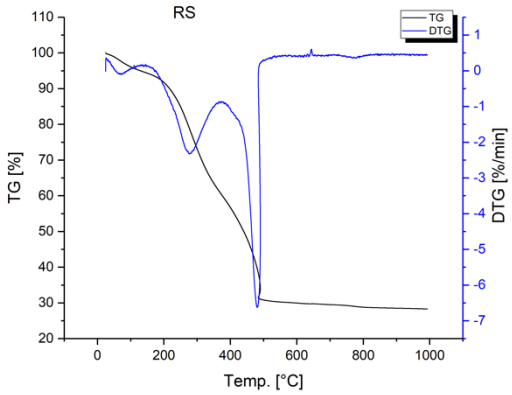
Zur Überprüfung der Methode wurde zunächst Rücklaufschlammproben aus einer Kläranlage ohne PAK-Reinigungsstufe als Reinsubstanz bzw. in definierten Mischungen mit PAK thermogravimetrisch untersucht. Diese Untersuchungen wurden zunächst in reiner Luftatmosphäre durchgeführt.

In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die Messkurven der thermischen Analyse der PAK, des Rücklaufschlamms (RS) sowie definierter Mischungen der beiden Stoffe dargestellt.

Wie in Abbildung 44a zu sehen ist, beginnt bei ca. 430 °C der Massenverlust der PAK. Die Ableitung der TG-Kurve zeigt ein symmetrisches, gut auswertbares Signal (%DTG), dessen Maximum bei 605 °C liegt. Auch die Temperaturänderung stimmt mit den Massenverlusten überein. In der Messkurve in Abbildung 44b sind zwei Signale in Temperaturbereichen von 153- 377 °C und 377-496 °C zu sehen, welche charakteristisch für leicht zersetzbare organische Substanzen sind. Die Analyse der Mischungen ergibt ebenfalls drei Signale, die der PAK sowie den leicht zersetzbaren organischen Substanzen aus der Trockensubstanz des Rücklaufschlamms zuzuordnen sind (Abbildung 45).

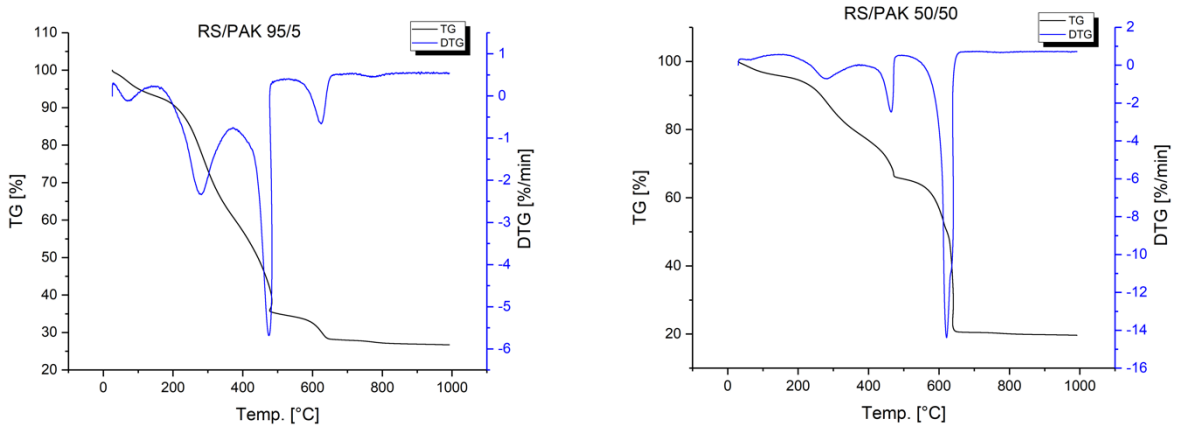



a)




b)

**Abbildung 44 a) TG/DTG-Diagramm PAK b) TG/DTG-Diagramm Trockensubstanz Rücklaufschlamm (RS)**




a) b)

**Abbildung 45 a) TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 95:5 b) TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50 : 50**

Die Auswertung der TG- bzw. DTG-Analyse ergibt folgende charakteristischen Werte: Das Ende der ersten Massenverluststufe liegt bei T = 376,6 °C, die Endtemperatur $T_{fin}$ bei 661 °C. Stofftypische, maximale Massenverlustraten sind bei folgenden Temperaturen:

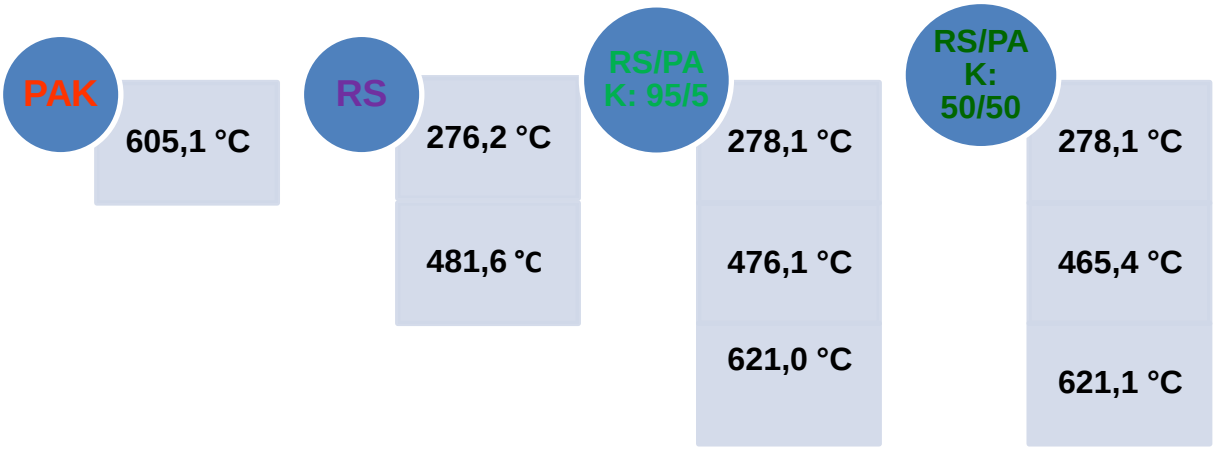



**Abbildung 46 Temperaturen der maximalen Massenverlustraten**

Somit ist eine Unterscheidung des PAK-Massenverlustes von anderen organischen Substanzen realisierbar.

Weiterhin ist mit dem beschriebenen Verfahren eine quantitative Bestimmung des PAK-Massenverlustes möglich. Die thermische Analyse der beiden Mischungen (RS/PAK: 95/5 und RS/PAK: 50/50) ergab folgende Massenverlustraten:

**Tabelle 16 Maximale Massenverlustraten PAK – RS**

| RS [Masse-%] | 5% PAK [Masse-%] | 50% PAK [Masse-%] | PAK [Masse-%] |
|---|---|---|---|
| 20.0 | 29.0 | 28.5 | |
| 39.0 | 16.0 | 14.3 | |
| | 5.1 | 43.5 | 93.4 |

Aufgrund der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die Detektion von PAK in Anwesenheit von organischen Matrixbestandteilen prinzipiell möglich ist.

### 4.2.3 Optimierung des TG-Verfahrens für die Detektion von PAK

Zur Optimierung des Verfahrens wurden die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, die Gasflussrate und die Aufheizrate variiert.

*Optimierung der Zusammensetzung der Gasatmosphäre*

Zur Überprüfung des Einflusses der Gasatmosphäre auf die Trennleistung der TGA wurde zunächst unter $N_2$-Atmosphäre pyrolisiert und die Gasatmosphäre zu unterschiedlichen Temperaturen auf synthetische Luft umgestellt. Die genauen Einstellungen sind Tabelle 16 zu entnehmen.

**Tabelle 17 Zusammensetzung der Gasatmosphäre TGA**

| Gasatmosphäre: $N_2$/Temperatur [°C] | Synthetische Luft/Temperatur [°C] |
|---|---|
| | 40 – 800 |
| 40 – 500 | 500 – 800 |
| 40 – 560 | 560 – 800 |
| 40 – 600 | 600 – 800 |
| 40 – 620 | 620 – 800 |

Abbildung 47 zeigt die TG- bzw. DTG-Analyse einer Mischung von 50 % PAK und 50 % Trockensubstanz des Rücklaufschlamms. Hierbei wurde von 40 – 500 °C Stickstoff als Gasatmosphäre verwendet, um störende Probenbestandteile, die eventuell die Signalintensität des PAK-Signals beeinflussen, zu pyrolysieren. Von 500 – 800 °C wurde auf synthetische Luft umgeschaltet. Diese Methode wird im weiteren Verlauf auch als „direct-switch“ bezeichnet. Auffällig ist der große Massenverlust sobald von Stickstoff auf synthetische Luft gewechselt wird (531,3 °C / 3,86 %/min). Dieser ist noch nicht der PAK zuzuordnen (vgl. Abbildung 44). Das Signal bei 595,5 °C / 22,25 %/min zeigt vermutlich die Aktivkohle.

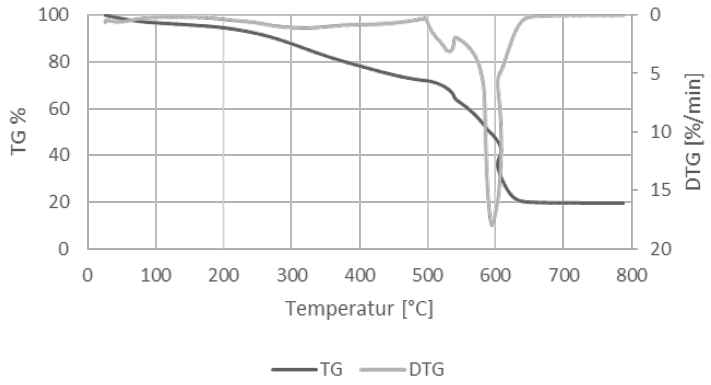



**Abbildung 47 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 500 °C: N2, 500 – 800 °C: synthetische Luft).**

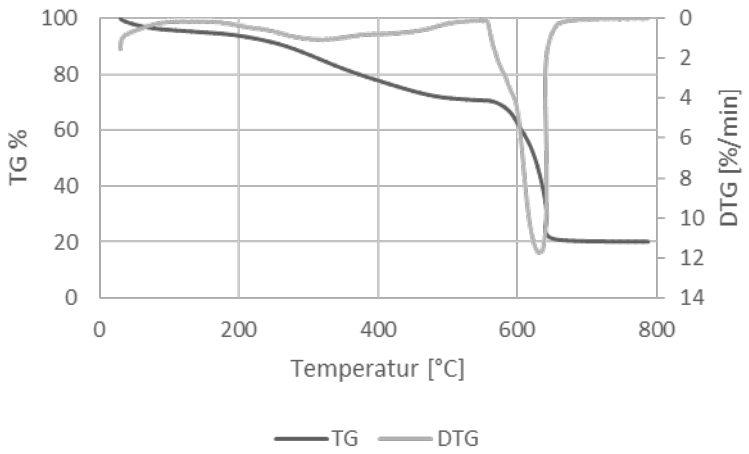



**Abbildung 48 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 560 °C: N2, 560 – 800 °C: synthetische Luft)**

Wird Stickstoff bis 560 °C als Atmosphäre gewählt, ist nur noch ein Extrempunkt bei 631,4 °C / 11,67 %/min vorzufinden. Allerdings zeigt der Peak bis circa 600 °C ein Fronting. Um dieses zu eliminieren, wurde in der folgenden Messung bis 600 °C mit Stickstoff gearbeitet.

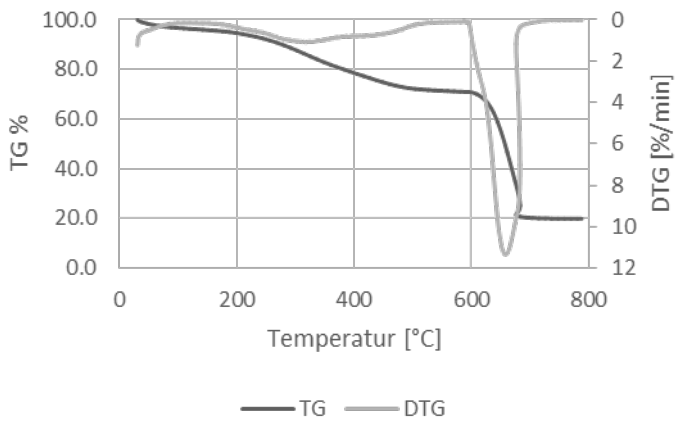



**Abbildung 49 16 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 600 °C: N2, 600 – 800 °C: synthetische Luft)**

In Abbildung 49 ist zu sehen, dass das Fronting minimiert, aber noch nicht vollständig verhindert werden konnte. Das Signal ist insgesamt breiter und weniger parabelförmig. Das Maximum der DTG liegt bei 657,8 °C / 11,32 %/min. In Abbildung 50 ist das TG/DTG-Diagramm bei der Verwendung von Stickstoff bis 620 °C als Gasatmosphäre dargestellt.

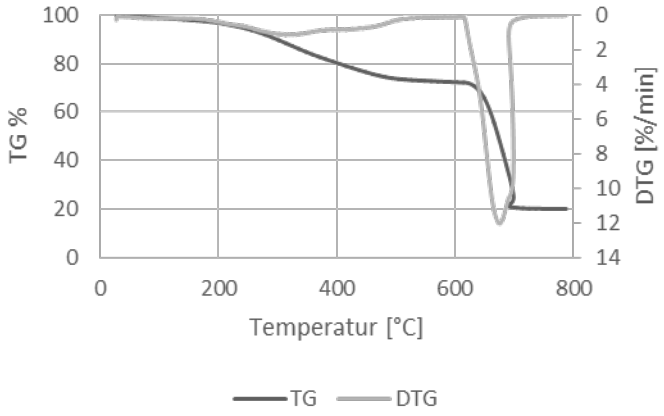



**Abbildung 50 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50:50. Heizrate: 10 °C/min. Gasfluss 160 mL/min (40 – 620 °C: N2, 620 – 800 °C: synthetische Luft)**

Abbildung 50 zeigt, dass das Signal durch die gewählte Methode noch breiter geworden ist und nach dem Extrempunkt nicht gleichmäßig abnimmt. Die Pyrolyse bis 620 °C eignet sich demnach nicht für eine optimale Separierung des PAK-Signals von den Signalen der organischen Matrix.

*Optimierung der Aufheizrate*

Im weiteren Verlauf wurden Aufheiz- und Flussrate optimiert. Da Zeit ein limitierender Faktor in der Analytik ist, wäre es von Vorteil eine höhere Aufheizrate anzuwenden und somit die Messzeit verkürzen zu können. In Abbildung 51 sind die DTG-Diagramme der Massenverlustaufzeichnungen von einer Mischung mit dem Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 95:5 bei 10, 15 und 20 °C/min zu sehen.

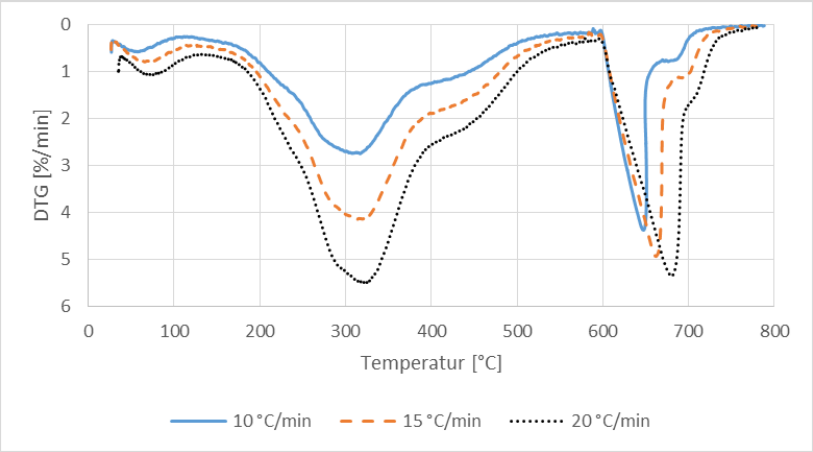



**Abbildung 51 Vergleich verschiedener Aufheizraten. Gasfluss: 160 mL/min. Synthetische Luft von 40 – 800 °C.**

Es wird deutlich, dass eine höhere Aufheizrate zu breiteren Signalen führt. Zudem findet eine Verschiebung zu höheren Temperaturen statt. Die Signale gewinnen zwar an Intensität, jedoch nimmt die Höhe der Signale der organischen Matrix, die nicht relevant sind, stärker zu, als die jeweiligen PAK-Signale (vgl. Bereich zwischen ca. 200 bis 500 °C und 600 bis 750 °C). Die durchgehende Linie beschreibt den Masseverlust bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. Das PAK-Signal weist mit 4,33 %/min eine höhere Intensität auf als die Signale der organischen Matrix mit 2,72 %/min. Die gestrichelte Linie zeigt den Massenverlust bei einer Aufheizrate von 15 °C/min. Das Hauptsignal für die organische Matrix weist hierbei schon eine deutlich höhere Intensität auf (4,12 %/min), das PAK-Signal liegt bei 4,91 %/min. Mit der gepunkteten Linie wird der Massenverlust in %/min der Mischung bei einer Aufheizrate von 20 °C/min gezeigt. Die Intensität für das PAK-Signal (5,31 %/min) ist nun niedriger als die Intensität des Hauptsignals für die organische Matrix (5,45 %/min). Es lässt sich zusammenfassen, dass der Intensitätsunterschied zwischen den Signalen mit zunehmender Aufheizrate abnimmt. Daher wird für die weiteren Analysen eine Aufheizrate von 10 °C/min verwendet.

*Optimierung der Flussrate*

Um Material und somit auch Kosten zu sparen wurde überprüft, ob der Gasfluss verringert werden kann. Für diese Untersuchung wurde wie zuvor mit der Mischung mit dem Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 95:5 gearbeitet. Von dieser wurde der Massenverlust bestimmt sowie dessen erste Ableitung (DTG) gegen die Temperatur aufgetragen. Die Flussrate wurde in 20 mL/min Schritten gesenkt. In Abbildung 52 sind die DTG-Diagramme vergleichend aufgetragen.

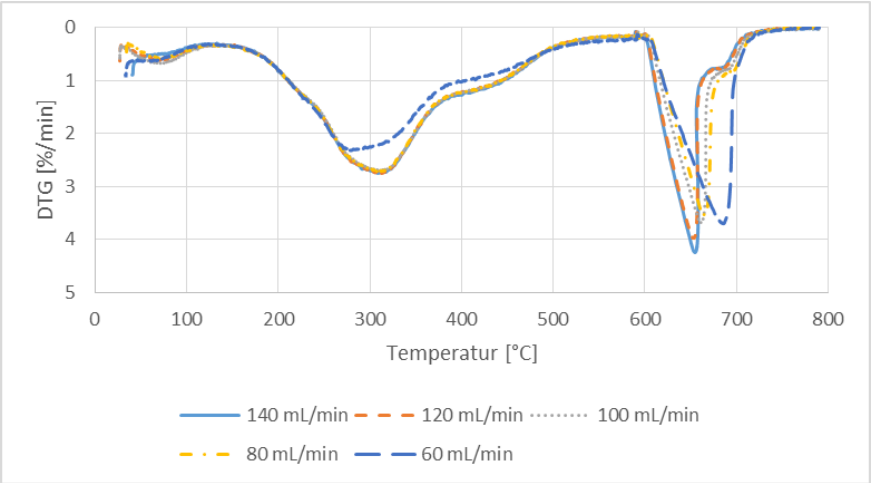



**Abbildung 52 Einfluss verschiedener Flussraten auf das PAK-Signal. Synthetische Luft von 40 – 800 °C.**

Abbildung 52 verdeutlicht, dass sich kleinere Flussraten negativ auf die Form des PAK-Signals auswirken. Je geringer die Flussraten gewählt wurden, desto stärker bildete sich ein Fronting aus. Dadurch wurde die Signalspitze zu höheren Temperaturen verschoben. Zudem hat die Signalbreite bei gleichzeitiger Intensitätsverringerung zugenommen. Daraus resultierend wird bei den weiteren Analysen mit einer Flussrate von 160 mL/min gearbeitet.

*Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze*

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde nach [E 2161, Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA. ] bestimmt. Dabei wird die Leerwertmethode zugrunde gelegt, d.h. aus dem Rauschen des DTG-Signal wird der Mittelwert gebildet und ein Vielfaches der Standardabweichung (s) addiert. Für die Nachweisgrenze (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) gelten:

$NWG = X_{Mittelwert} + 3.3\ s$

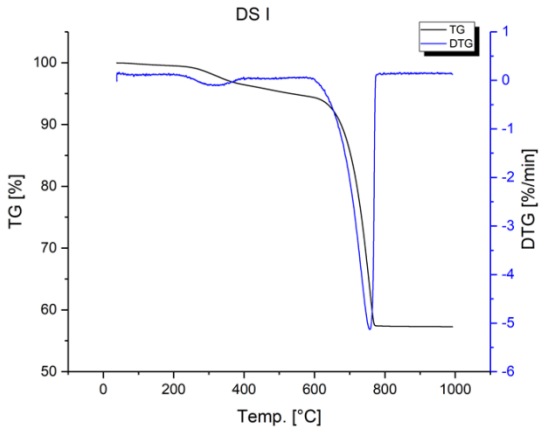
$BG = X_{Mittelwert} + 10\ s$

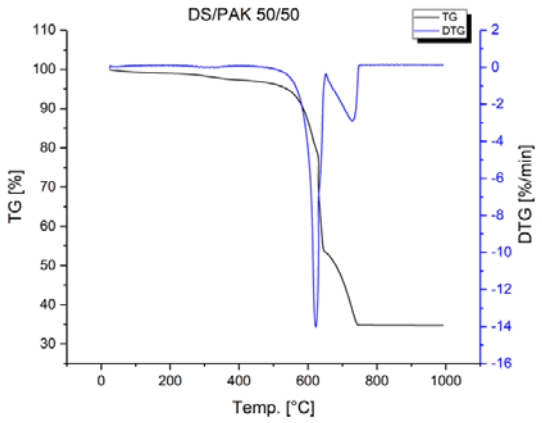
Danach liegt die Nachweisgrenze für die Bestimmung von PAK bei 11 µg/min (entspricht ca. 1 mg PAK/L) und die Bestimmungsgrenze bei 20 µg/min (entspricht 2 mg PAK/L).

*Thermogravimetrische Analyse von Ablaufwasser aus dem Filter der Kläranlage Dülmen*

Die Zusammensetzung des Ablaufwassers kann, abhängig vom Betrieb der jeweiligen Kläranlage, variieren. Daher wurde für die thermogravimetrische Analyse des Ablaufwassers aus dem Filter der Kläranlage Dülmen der getrockneten Probe eine definierte Menge PAK hinzugefügt.

Der getrocknete Filterkuchen wurde unter Einstellung der oben beschriebenen experimentellen Parameter thermisch analysiert.

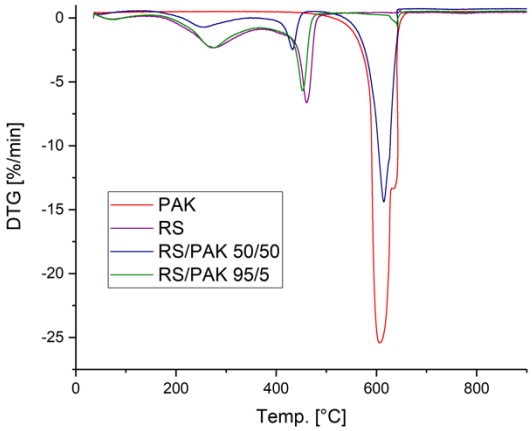


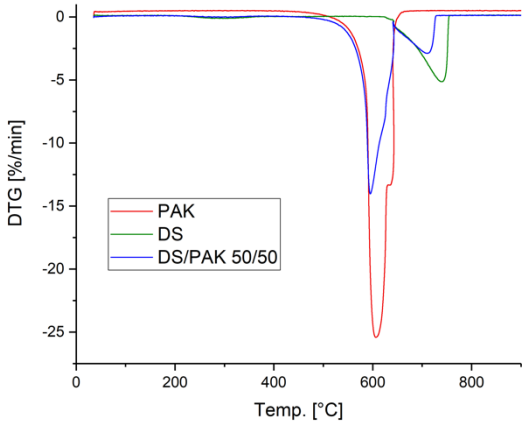




a) b)

**Abbildung 53 Messkurven a) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen b) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen/PAK 50:50**

Die thermische Analyse der Trockensubstanz aus dem Kläranlagenablauf Dülmen ergibt zwei maximale Massenverluste bei T = 313 °C und 757 °C. Der Massenverlust für die zugegebene Menge PAK erfolgt bei T = 622 °C.




a) b)

**Abbildung 54 Vergleich der Messkurven für a) Trockensubstanz Kläranlagenablauf ohne PAK-Reinigungsstufe b) Trockensubstanz Kläranlagenablauf Dülmen**

Durch die Überlagerung der Messkurven für die Einzelsubstanzen bzw. Mischungen wird die Zuordnung der Signale erleichtert. Das Signal für den Massenverlust der PAK ist deutlich von den Signalen der Trockensubstanz getrennt. Somit lag der Pulveraktivkohleanteil in dieser Probe unter 2 mg/L.

Weitere Probenahmen wurden an unterschiedlichen Stellen des Kläranlagenprozesses durchgeführt, um zu überprüfen, ob tatsächlich kein PAK-Anteil von > 2 mg/L zu beobachten ist. An jeder Probenahmestelle (siehe Aufzählung) sind 30 L Wasser entnommen worden und wie in Kap. 3 beschrieben, für die TG-Analyse vorbereitet worden. Generell ist zu bedenken, dass abhängig von dem Zeitpunkt der Aktivkohlebeimischung auch die mit der Thermogravimetrie bestimmten PAK-Konzentrationen variieren und nicht dem tatsächlichen PAK-Anteil in den unterschiedlichen Bereichen der Kläranlage entsprechen.

*Probeentnahmestellen*

1. Zulauf Kläranlage

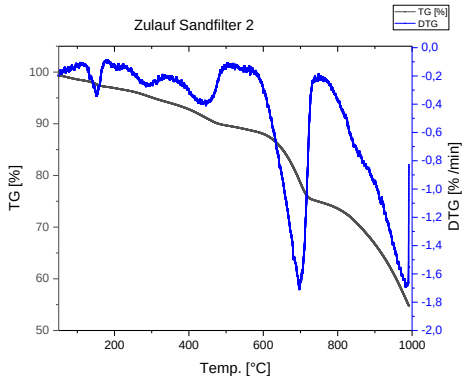
2. Ablauf Nachklärbecken = Zulauf PAK-Stufe

3. Kontaktbecken der PAK-Stufe

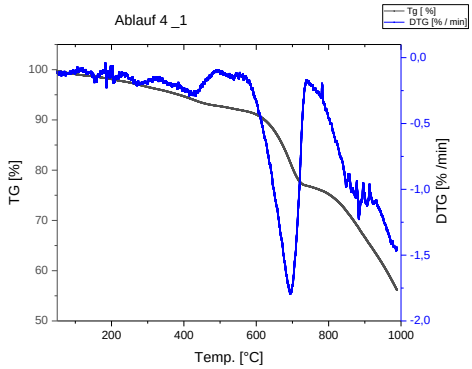
4. Ablauf Sedimentation der PAK-Stufe = Zulauf Filter

5. Ablauf Filter

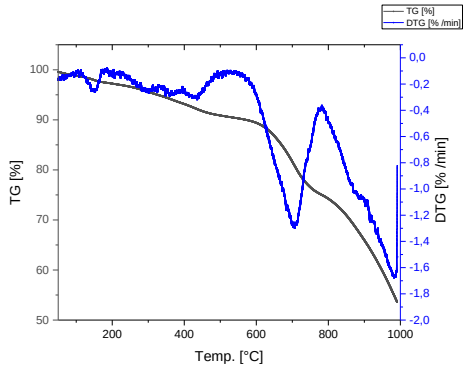
In Abbildung 55 sind die Messkurven der TG/DTG-Analyse der oben genannten Proben von verschiedenen Stellen des Kläranlagenprozesses dargestellt. Wie schon zuvor bei der thermischen Analyse der Trockensubstanz des Kläranlagenablaufs in Dülmen, zeigen die Messkurven in Abbildung 55 maximale Massenverluste im unteren Temperaturbereich zwischen T = 170 °C und 430 °C, die organischen Begleitsubstanzen entsprechen. Der größte Massenverlust ist bei ca. 700 °C zu beobachten. Um sicherzustellen, dass es sich hierbei nicht um Pulveraktivkohle handelt, wurde noch einmal reine Pulveraktivkohle thermisch analysiert. (s. Abbildung 56). Der Massenverlust für die zugegebene Menge PAK erfolgt bei ca. T = 600 °C. Somit lag die bei allen Proben bestimmte PAK-Konzentration unter 2 mg/L.



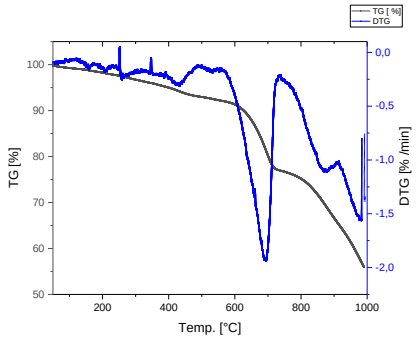

a) Zulauf Kläranlage (1)




b) Ablauf Sedimentation der PAK-Stufe (4)




c) Ablauf Nachklärbecken - Zulauf PAK-Stufe (2)




d) Ablauf Filter (5)

**Abbildung 55 TG/DTG-Messkurven der Probeentnahmestellen 1, 2, 4, 5**

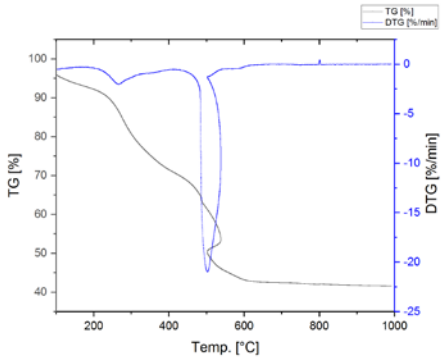



**Abbildung 56 TG/DTG-Messkurven von reiner PAK aus Kläranlage**

Durch die Kombination aus Mikrowellenveraschung und Thermogravimetrie sollte eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit für PAK erreicht werden. Zur Überprüfung dieser

Hypothese wurden drei Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe zunächst thermogravimetrisch analysiert. Die Thermogramme sind in Abbildung 57 dargestellt.

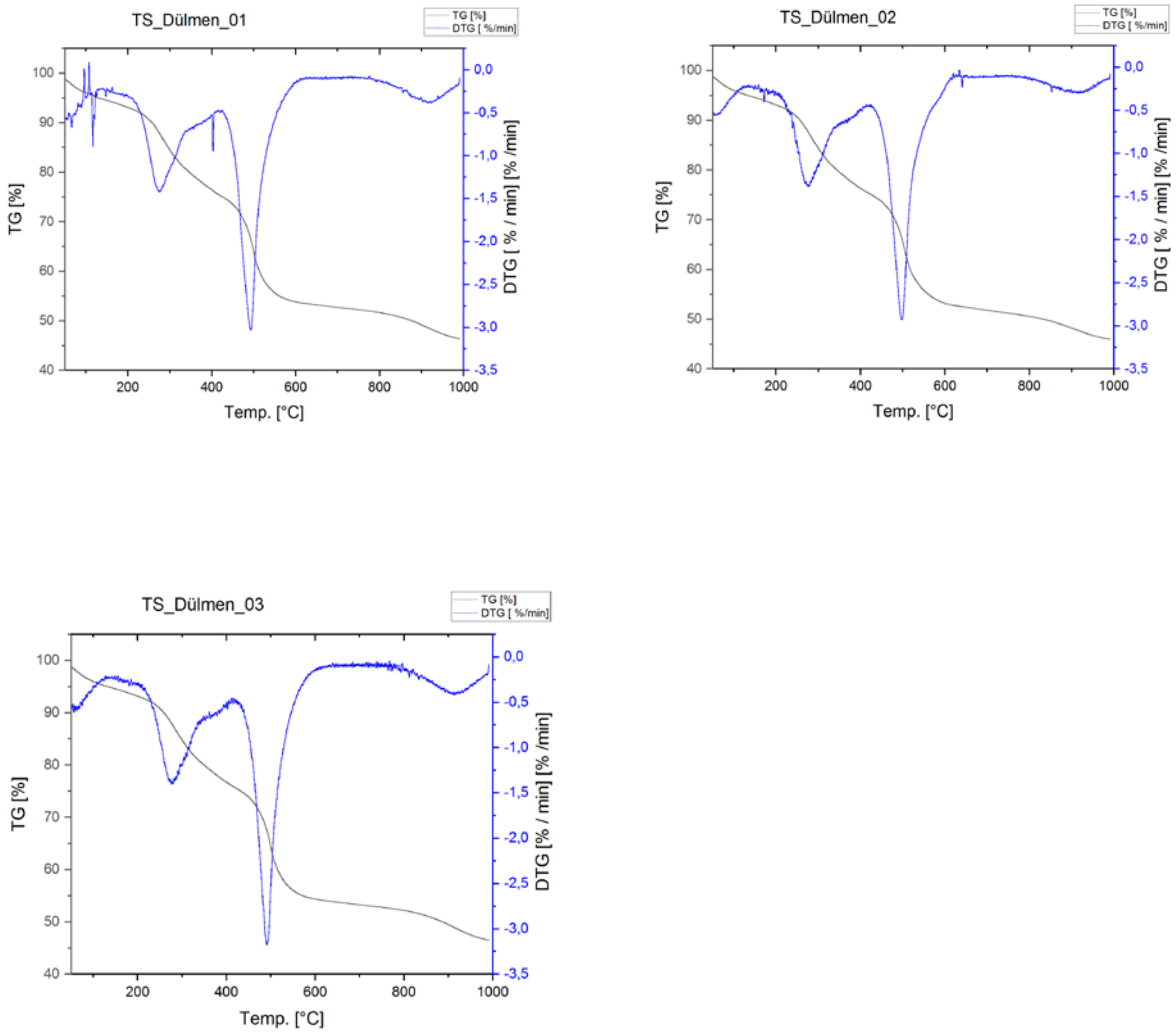



**Abbildung 57 TG/DTG-Messkurven von Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe (3)**

Auch diese Analysen ergaben eine PAK-Konzentration von < 2 mg/L. Das entsprechende Signal bei ca. 530 °C stimmt mit dem Signal der reinen PAK (Abbildung 56) überein.

Aliquote Teile der Proben wurden zunächst dem oben beschriebenen Procedere der Mikrowelllen-Veraschung unterzogen. Der Rückstand wurde thermogravimetrisch analysiert. In Abbildung 58 sind die entsprechenden TG/DTG-Messkurven dargestellt.

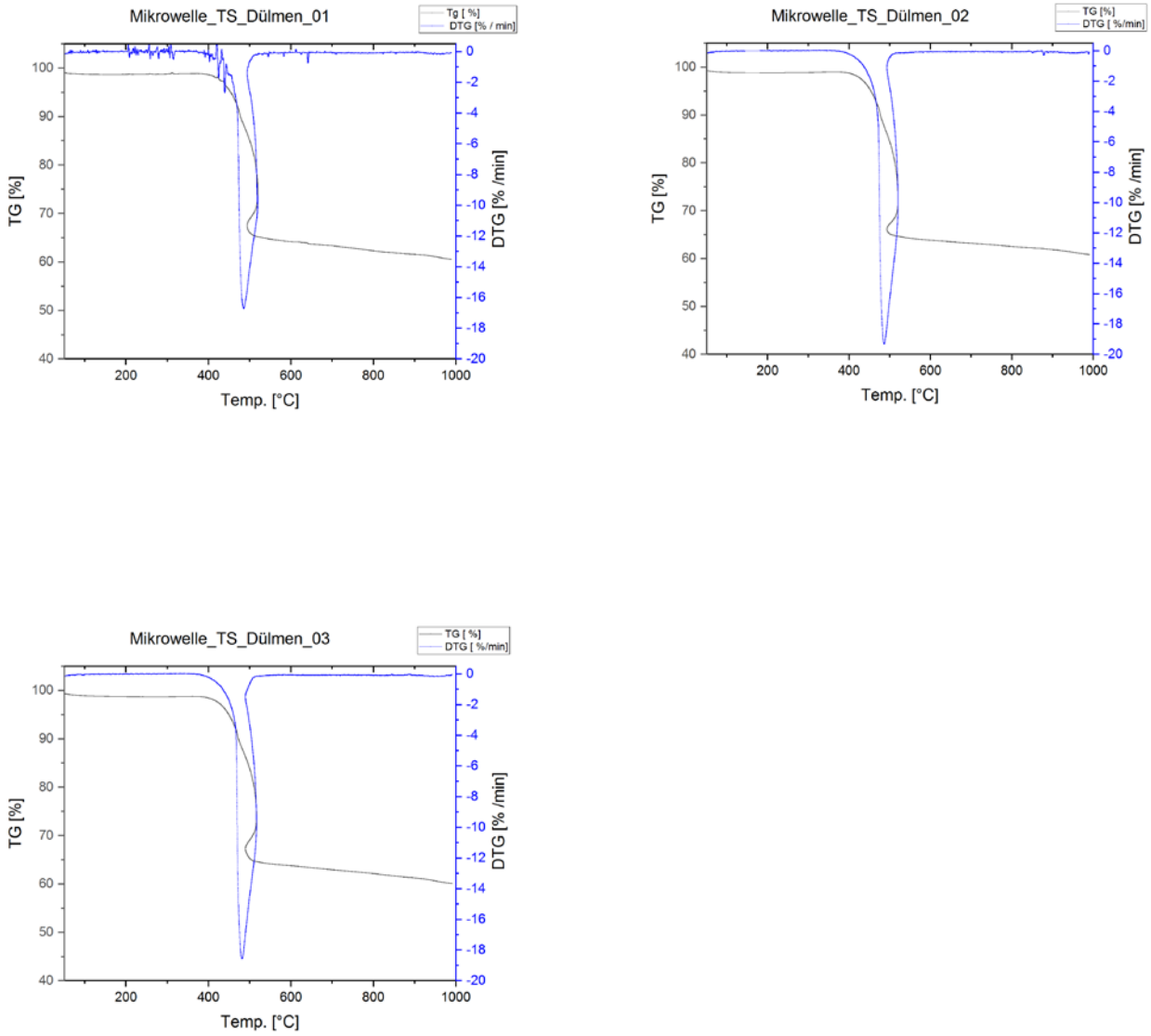



**Abbildung 58 TG/DTG-Messkurven von Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe nach Mikrowellen-Veraschung**

Wie in Abbildung 58 zu sehen ist, gibt es keine Massenverluste im unteren Temperaturbereich zwischen T = 170 °C und 430 °C, die organischen Begleitsubstanzen entsprechen würden. Dafür ist die Basislinie deutlich herabgesetzt (um ca. 10 %) und das PAK-Signal ist bei ca. 530 °C ohne Überlagerung durch störende Signale zu erkennen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass erstens ein signifikanter PAK-Anteil in den Proben aus dem Kontaktbecken (Probeentnahmestelle 3) enthalten ist (200 mg/L) und zweitens die Kombination Mikrowellenveraschung – Thermogravimetrie zu einer Abtrennung der störenden Begleitsubstanzen und somit zu einer verbesserten Empfindlichkeit des Verfahrens führt.

Aus den TG/DTG-Kurven (Abbildungen 56-58) lässt sich ein ungefährer PAK-Anteil aus dem Feststoffanteil der Proben von 40 – 45 % abschätzen.

## 4.3 Bewertung des Einflusses der Aktivkohlestufe auf Gewässer (AP 5)

### 4.3.1 Immobilitätstest mit *Daphnia magna* nach OECD 202

Die berechneten Konzentrations-Wirkungskurven der akuten Tests mit *Daphnia magna* sind in Abbildung 59 dargestellt. Auf der y-Achse befindet sich der gemessene Effekt in Prozent und auf der x-Achse ist die logarithmische Konzentration in mg/L aufgetragen. Bei den jeweils linken Graphiken sind die Ergebnisse der Immobilität nach 24 und 48 Stunden (in grau und schwarz) präsentiert und bei den rechten Graphiken die Letalität. Die mit diesen Kurven berechneten $EC_{50}$-Werte befinden sich in Tabelle 18. Die Kurven und Werte für die Pulveraktivkohle aus der Kläranlage sind nicht dargestellt, da bei diesen Tests selbst bei der höchsten Konzentration von 500 mg/L kein Effekt auf die Mortalität und Immobilität beobachtet wurde. Alle dargestellten Tests erfüllen die Validitätskriterien der OECD Guideline.

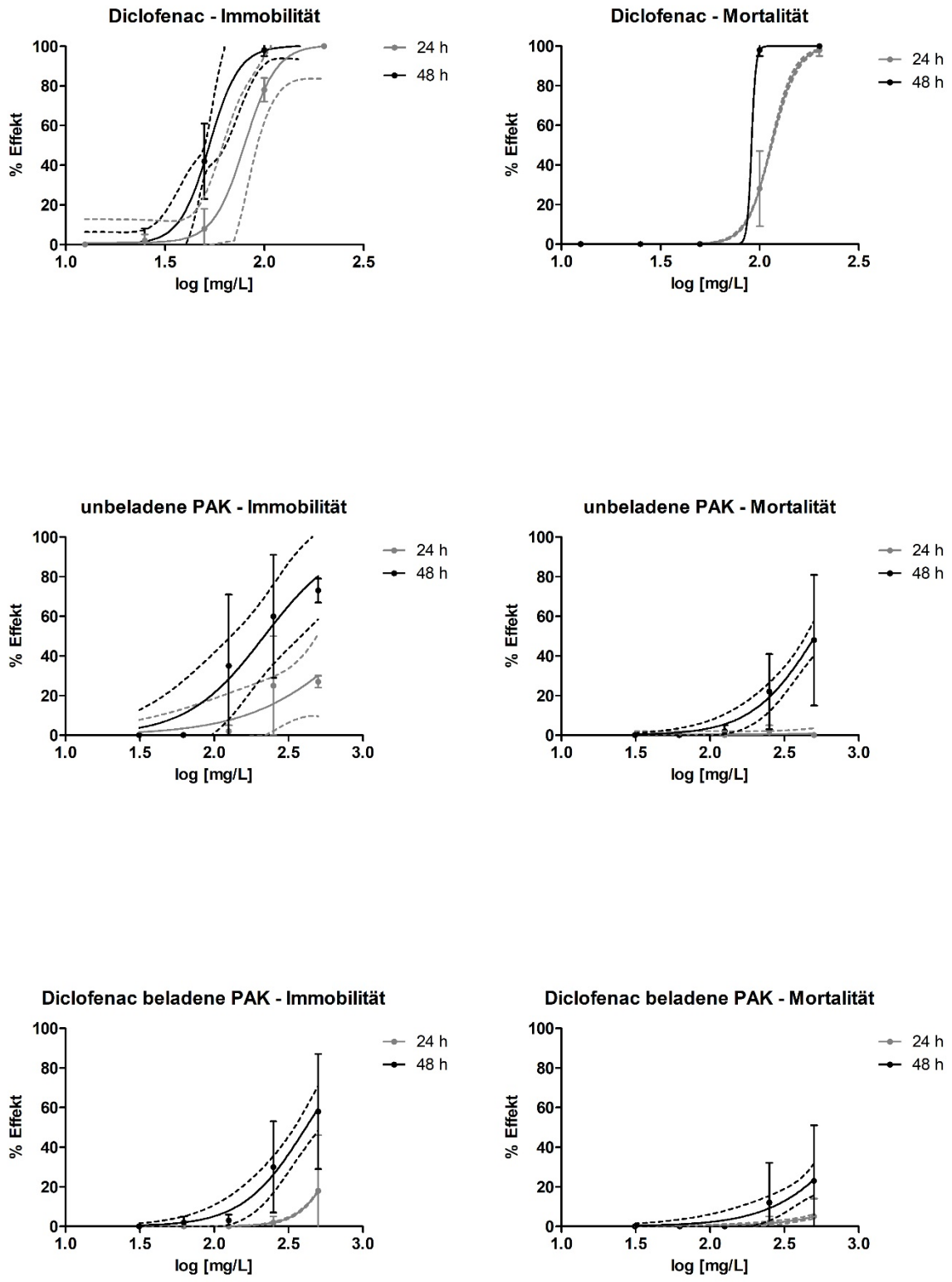



**Abbildung 59 Konzentrations-Wirkungskurven der akuten Tests mit *Daphnia magna* in Bezug auf Immobilität (links) und Mortalität (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der drei durchgeführten Versuche mit Standardabweichungen und 95 % Konfidenzintervallen.**

In der Abbildung 59 ist zu sehen, dass die Konzentrations-Wirkungs-Kurven für Diclofenac den typischen Verlauf einer sigmoiden Kurve aufweisen. Die Standardabweichung ist außer beim

exponentiellen Anstieg der Kurve sehr gering zwischen den Tests ausgefallen. Die Kurven der Pulveraktivkohlegruppen zeigen dagegen nicht den typischen Verlauf und es wurden zwischen den drei ausgeführten Tests sehr hohe Schwankungen festgestellt. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Versuchstiere erst bei den höchsten Konzentrationen von 250 und 500 mg/L immobilisiert waren. Auf die Mortalität zeigte die PAK bei beiden Expositionsgruppen erst nach 48 Stunden Auswirkungen. Weiterhin lässt sich ablesen, dass die mit Diclofenac beladene Pulveraktivkohle eine geringere Toxizität aufweist als die unbeladene PAK, da die Effekte hier geringer waren. Die resultierenden $EC_{50}$-Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 18 $EC_{50}$ Werte mit 95 % Konfidenzintervallen von für Immobilisation und Mortalität nach 24 und 48 Stunden für *Daphnia magna*.**

| **Testsubstanz** | 24 h Immobilität | 48 h Immobilität | 24 h Mortalität | 48 h Mortalität |
|---|---|---|---|---|
| Diclofenac | 79 mg/L (63-102) | 53 mg/L (49-58) | 114 mg/L (113-115) | 91 mg/L (n.b.) |
| Unbeladene PAK | Effekt zu gering | 217 mg/L (137-344) | Kein Effekt bis 500 mg/L | n.b. |
| Diclofenac beladene PAK | Effekt zu gering | 414 mg/L (342-501) | Kein Effekt bis 500 mg/L | Effekt zu gering |
| PAK aus der Kläranlage | Kein Effekt bis 500 mg/L | Kein Effekt bis 500 mg/L | Kein Effekt bis 500 mg/L | Kein Effekt bis 500 mg/L |

n.b.: nicht bestimmbar

Die $EC_{50}$-Werte für Immobilität und Mortalität nach Diclofenac-Exposition stimmen mit den Werten aus der Literatur überein. Die $EC_{50}$-Werte nach 48 Stunden für Immobilität und Mortalität liegen zwischen 22,4 mg/L und 80,1 mg/L (Cleuvers 2004; Ferrari et al. 2003; Ferrari et al. 2004; Haap et al. 2008; Han et al. 2006;). Beim Vergleich der Pulveraktivkohlegruppen fällt auf, dass die unbeladene PAK geringere $EC_{50}$-Werte und somit eine höhere Toxizität aufweist und damit schädlicher ist als die mit Diclofenac beladene PAK. Diese Ergebnisse passen zu den Beobachtungen, die während der Versuchsdurchführung gemacht wurden. Es fiel auf, dass die Wasserflöhe vor allem mechanisch von der PAK beeinträchtigt wurden. Besonders die unbeladene PAK haftete stark an den Wasserflöhen an, so dass die Antennen und Kiemen verklebten. In geringerem Maße wurde dieser Effekt auch bei der mit Diclofenac beladenen PAK festgestellt. Mit dieser Beobachtung lassen sich auch die hohen Standardabweichungen zwischen den Tests erklären, da es von dem Schwimmverhalten der Wasserflöhe abhing, ob diese mit PAK, die sich auf dem Gefäßboden befand, in Kontakt kamen. Die PAK aus dem Klärwerk heftete sich nicht an die Wasserflöhe, ungeachtet des Schwimmverhaltens der Tiere. Die mit Diclofenac beladene PAK und die beladene PAK aus dem Klärwerk haben vermutlich einen geringeren Effekt auf die Wasserflöhe, da sie durch eine höhere Beladung weniger Bindungsstellen aufweisen und dadurch schlechter an den Wasserflöhen anhaften und somit keine mechanische Beeinträchtigung stattfindet, wie bei der Exposition mit der unbeladenen PAK.

Um zu überprüfen, ob die PAK während der Exposition von den Daphnien aufgenommen wurde, wurden die Tiere nach den Tests fotografiert. Die Bilder des Versuchs mit der unbeladenen PAK sind in Abbildung 60 zu sehen.

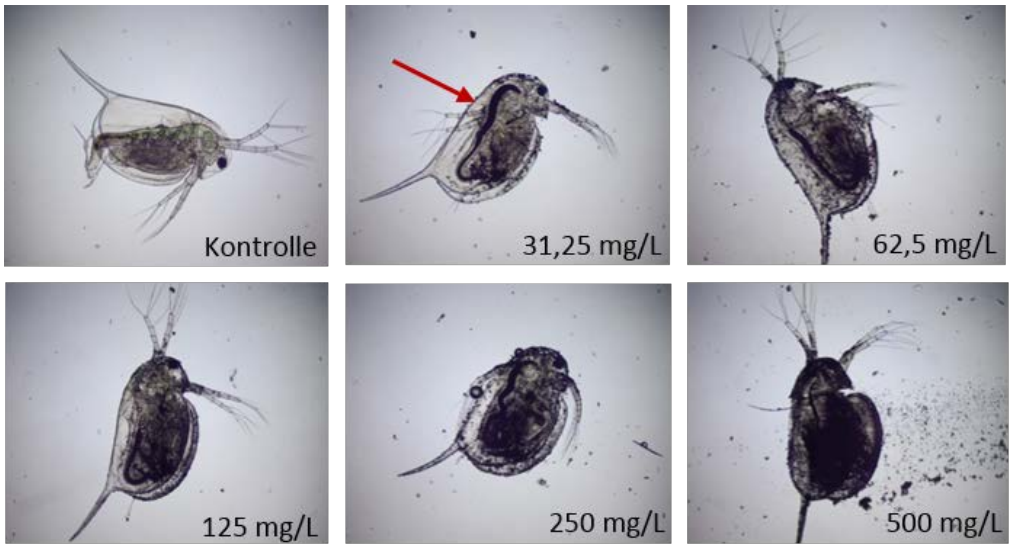



**Abbildung 60 Fotos von Wasserflöhen, die mit unbeladener Pulveraktivkohle exponiert wurden. Der Pfeil markiert beispielhaft den mit PAK gefüllten Darm.**

Wie zuvor beschrieben, kann man auf diesen Fotos sehr gut sehen, dass die Wasserflöhe mit zunehmender PAK Konzentration eine verstärkte Interaktion mit PAK aufweisen. Die Kiemen und andere innere Organe sind durch die Anheftung der PAK nur schlecht zu erkennen. Dagegen kann man anhand der schwarzen Färbung leicht erkennen, dass durch die Filtration, selbst bei der kleinsten Konzentration, sehr viel Pulveraktivkohle im Darm aufgenommen wurde (mit rotem Pfeil gekennzeichnet). Denselben Sachverhalt kann man bei den Wasserflöhen beobachten, die mit Diclofenac-beladener Pulveraktivkohle exponiert wurden. Die Fotos sind in Abbildung 61 dargestellt.

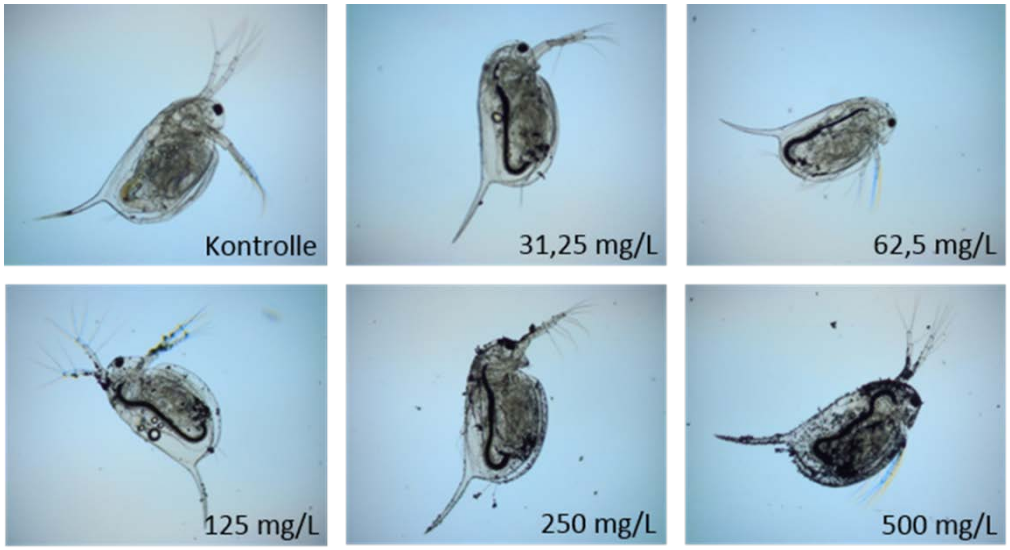



**Abbildung 61 Fotos von Wasserflöhen, die mit Diclofenac beladener Pulveraktivkohle exponiert wurden.**

Auch hier ist zu erkennen, dass mit steigenden PAK Konzentrationen die Anheftung der PAK zunimmt. Im Vergleich zur unbeladenen PAK ist der Effekt bei dieser Expositionsgruppe aber schon deutlich abgeschwächt. Zudem wird auch auf diesen Bildern deutlich, dass die Wasserflöhe sehr viel Pulveraktivkohle durch Filtrieren aufgenommen haben, da auch hier der Darm – im Gegensatz zur Kontrolle – schwarz ist. Ähnlich verhält es sich mit den Wasserflöhen, die mit Pulveraktivkohle aus dem Klärwerk exponiert wurden. Die Bilder sind in Abbildung 62 dargestellt.

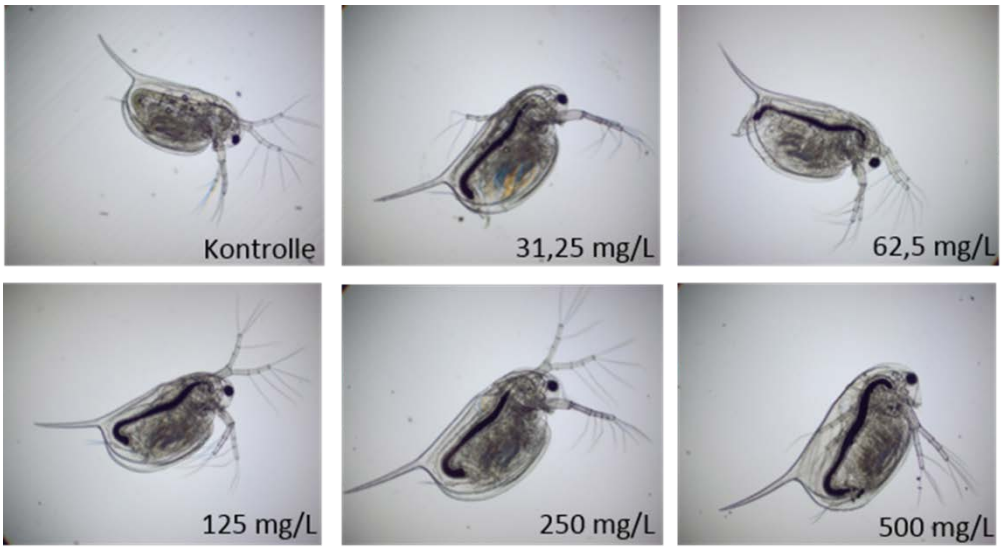



**Abbildung 62 Fotos von Wasserflöhen, die mit Pulveraktivkohle aus der Kläranlage exponiert wurden.**

Auf diesen Fotos ist zu erkennen, dass alle Wasserflöhe die Pulveraktivkohle über das Filtrieren in ihren Darm aufgenommen haben, aber selbst bei den höchsten Konzentrationen äußerlich keine PAK anhaftet. Trotz der Aufnahme der beladenen PAK in den Darm entfalten die gebundenen Spurenstoffe keine negativen Effekte, die sich im Rahmen der Studien mit den Wasserflöhen nachweisen lassen. Um jedoch potentielle chronische Effekte zu erfassen, die sich bei einer vergleichsweise kurzen Versuchsdauer von 24 oder 48 h nicht zeigen, wurden standardisierte, chronische Tests mit *Daphnia magna* durchgeführt.

### 4.3.2 Reproduktionstest mit *Daphnia magna* nach OECD 211

Die Ergebnisse der chronischen Tests mit *Daphnia magna* sind in Abbildung 63 zusammengefasst. Auf der linken Seite befinden sich die Konzentrations-Wirkungskurven bezogen auf die Reproduktion und auf der rechten Seite befinden sich die Konzentrations-Wirkungskurven bezogen auf die Mortalität. Wie bei den akuten Tests ist die Konzentration auf x-Achse und der Effekt au der y-Achse aufgetragen. Die durchgeführten Tests sind nach den Kriterien der OECD Richtlinie valide.

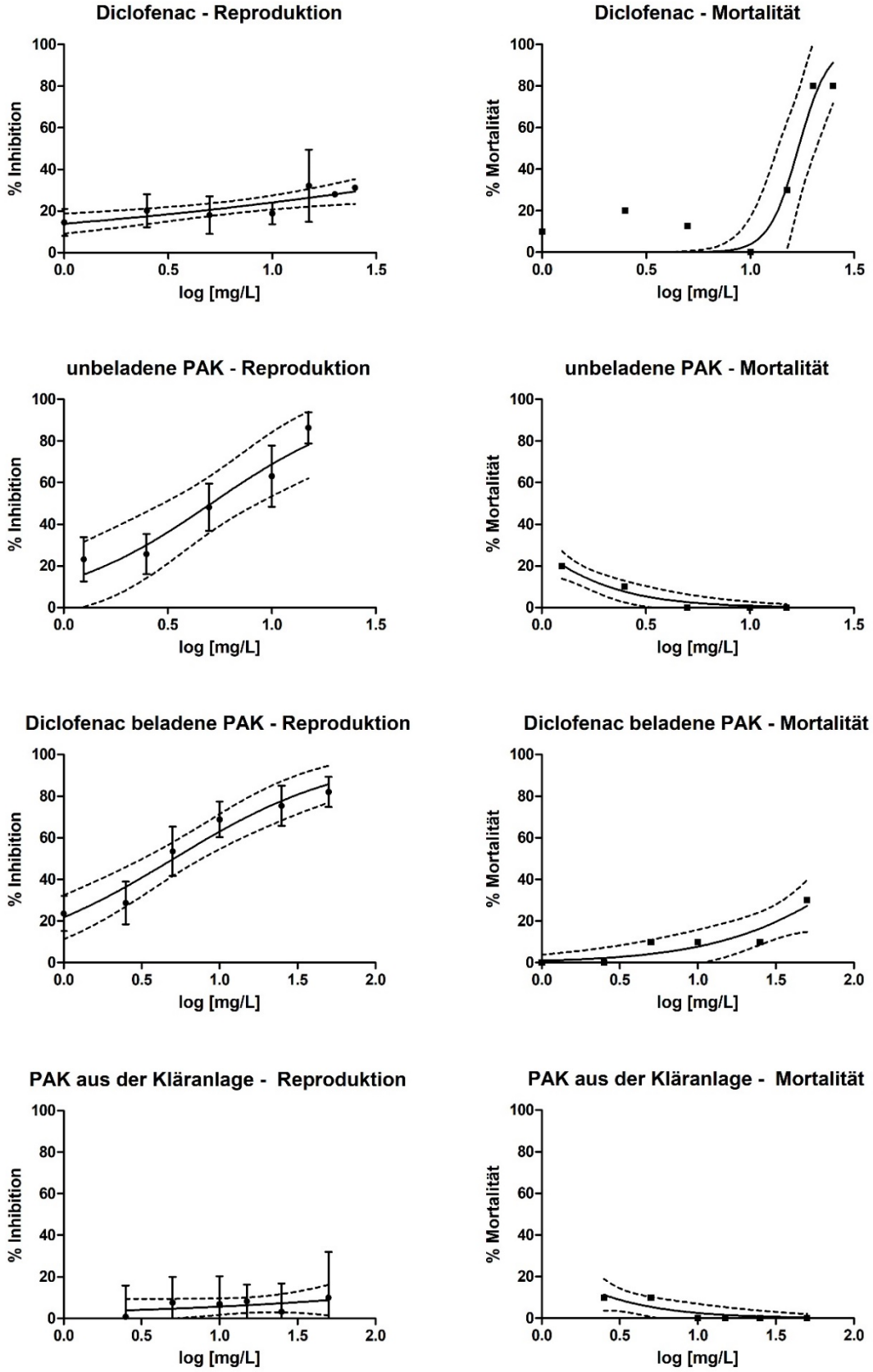



**Abbildung 63 Konzentrations-Wirkungsbeziehungen der chronischen Tests mit *Daphnia magna* in Bezug auf Reproduktion (links) und Mortalität (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der Replikate mit Standardabweichungen (n=10) und 95 % Konfidenzintervallen.**

Beim Vergleich der Kurven fällt auf, dass die Exposition mit Diclofenac bei den beiden höchsten Konzentrationen von 20 und 25 mg/L nur eine Reproduktionsinhibition von ca. 30 % aufweist, die Mortalität aber bei 80 % liegt. Das bedeutet, dass acht der zehn eingesetzten Daphnien während der Exposition mit Diclofenac gestorben sind, die verbliebenen beiden Daphnien dennoch relativ viele Nachkommen im Vergleich zur Kontrolle bekommen haben. Somit ist die direkte Wirkung von Diclofenac bei den getesteten Konzentrationen auf die Reproduktion eher gering. Allerdings ist durch die hohe Mortalität der Muttertiere der negative Einfluss auf die Reproduktion insgesamt hoch. Der $EC_{50}$-Wert für die Mortalität liegt bei 17 mg/L. Der Graph der unbeladenen PAK für die Reproduktionsinhibition weist einen sigmoiden Verlauf auf ($R^2$=0,938), der typisch für Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen ist. Die Standardabweichungen liegen zwischen 7 und 14 %. Bei der höchsten Konzentration von 15 mg/L unbeladener Pulveraktivkohle bekamen die Muttertiere durchschnittlich 80 % weniger Nachkommen als die Daphnien aus der Kontrolle. Die Mortalität war in dieser Versuchsgruppe gering. Auch bei den höchsten getesteten Konzentrationen sind keine Muttertiere verendet. Die Kurve der mit Diclofenac beladenen PAK-Versuchsgruppe ($R^2$=0,9565) ist vergleichbar mit der Kurve der unbeladenen PAK. Bei dieser Versuchsgruppe wurde aufgrund der Vortests mit höheren Konzentrationen exponiert. Auch hier wurden starke Effekte auf die Reproduktion festgestellt. Darüber hinaus konnte bei den höheren Konzentrationen zusätzlich ein Effekt auf die Mortalität festgestellt werden. Bei einer Exposition von 50 mg/L beladener PAK sind drei von den zehn eingesetzten Daphnien gestorben. Im Gegensatz zu den starken Effekten, die bei diesen beiden PAK-Expositionen gemessen wurden, konnte bei der Pulveraktivkohle aus dem Klärwerk auch bei der höchsten Konzentration von 50 mg/L nur eine geringe Reproduktionsinhibition von ca. 10 % festgestellt werden. Da dieser Wert innerhalb der Standardabweichung liegt, ist er nicht signifikant ($F_{6,66}$=0,665; p=0,678). Infolgedessen fällt die Kurve ($R^2$=0,305) sehr flach aus und ein $EC_{50}$ konnte nicht berechnet werden. Außerdem konnte bei dieser Versuchsgruppe auch keine Mortalität im Zusammenhang mit der Exposition festgestellt werden. Die $EC_{50}$-Werte aller Gruppen sind in Tabelle 19 dargestellt.

**Tabelle 19 $EC_{10}$- und $EC_{50}$-Werte inklusive 95 % Konfidenzintervallen der verschiedenen PAK-Versuchsgruppen für die Reproduktionsinhibition nach 21 Tagen von *Daphnia magna*.**

| Testsubstanz | $EC_{10}$ Reproduktionsinhibition | $EC_{50}$ Reproduktionsinhibition |
|---|---|---|
| Diclofenac | Effekt zu hoch | Effekt zu gering |
| Unbeladene PAK | 0,8 mg/L (0,2-2,7) | 5,1 mg/L (3,2-8,1) |
| Diclofenac beladene PAK | 0,3 mg/L (0,1-1,0) | 5,1 mg/L (3,4-7,7) |
| PAK aus der Kläranlage | Effekt zu gering | Effekt zu gering |

Ein $EC_{50}$-Wert für die Reproduktion konnte bei Diclofenac aufgrund der geringen direkten Inhibition nicht berechnet werden. Da die Effekte auf die Mortalität deutlich höher waren, konnte aber der Wert für Mortalität berechnet werden, welcher bei 17 mg/L liegt. Wie bereits beschrieben, gibt es dadurch einen indirekten Einfluss auf die Reproduktion, weil weniger Daphnien überleben, die Nachkommen zeugen können. Die berechneten $EC_{50}$-Werte für die unbeladene und die mit Diclofenac beladene PAK liegen beide bei 5,1 mg/L. Die chronische

Toxizität ist für beide Gruppen folglich als gleich einzuschätzen. Die niedrigste Toxizität wurde bei der PAK aus dem Klärwerk gemessen, da hier gar kein signifikanter Effekt auf Reproduktion oder Mortalität festgestellt werden konnte. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen wurden die Daphnien am Ende des Tests vermessen, um Effekte auf das Wachstum festzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt.

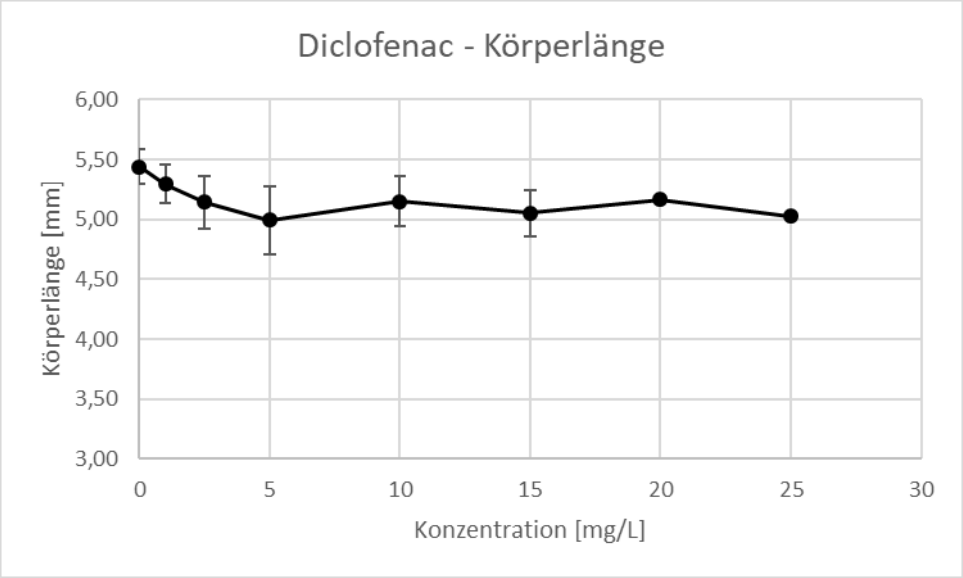



**Abbildung 64 Die Körperlänge der Daphnien nach 21 Tagen Diclofenac Exposition.**

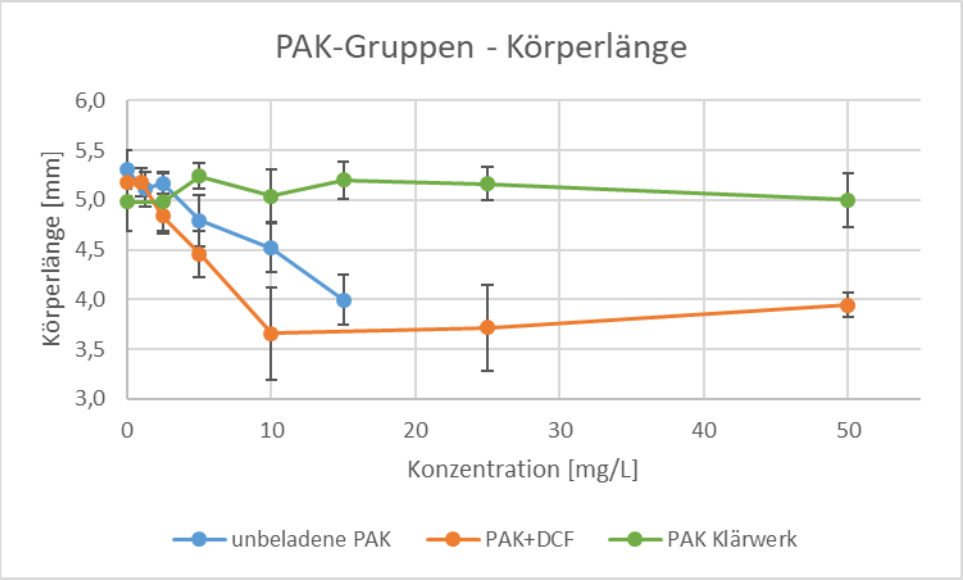



**Abbildung 65 Die Körperlänge der Daphnien nach 21 Tagen PAK Exposition.**

Wie in Abbildung 64 zu sehen ist, sind die Daphnien, die mit den höheren Diclofenac Konzentrationen exponiert waren, etwa einen halben Millimeter kleiner als die Daphnien aus der Kontrolle. Der Effekt auf das Wachstum ist daher als gering einzuschätzen. Die Daphnien, die mit unbeladener und Diclofenac beladener PAK exponiert wurden, zeigen einen deutlich höheren, signifikanten Effekt (entsprechend: $F_{5,55}$=51,53; p<0,0001; $F_{6,58}$=40,87; p<0,0001) (siehe Abbildung 65). Die Wasserflöhe sind bei den höchsten Konzentrationen mit ca. 4 mm Körperlänge im Schnitt 1,5 mm kleiner als die Tiere aus der Kontrolle. Kein signifikanter Effekt konnte hingegen bei der PAK aus dem Klärwerk festgestellt werden ($F_{6,66}$=2,159; p=0,0596).

In allen getesteten Konzentrationen haben die Daphnien eine mit den Kontrolltieren vergleichbare Körperlänge.

Insgesamt decken sich diese Ergebnisse mit den Untersuchungen aus den akuten Tests mit *Daphnia magna*. Auch hier stellten die unbeladene PAK und die mit Diclofenac beladene PAK die Gruppen mit der höchsten Toxizität dar und bei der PAK aus dem Klärwerk konnte kein signifikanter Effekt gemessen werden. Da bei den akuten Tests festgestellt wurde, dass die Daphnien in jeder Versuchsgruppe Pulveraktivkohle in das gastrointestinale System aufnehmen, sollte mit den chronischen Tests aufgeklärt werden, ob sich die adsorbierten Stoffe schädlich auf den Organismus auswirken können. Bezüglich dieser Fragestellung lässt sich für die PAK aus dem Klärwerk festhalten, dass selbst bei der relativ hohen Konzentration von 50 mg/L keine negativen Effekte auf die Reproduktion, Mortalität oder Körperlänge festgestellt werden konnten. Welcher Wirkungsmechanismus für die Toxizität der beiden anderen PAK-Versuchsgruppen verantwortlich ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Es besteht die Möglichkeit, dass die PAK die Nahrungsaufnahme der Daphnien verringert und/oder die Schwimmbewegung der Daphnien mechanisch durch Anheften an die Antennen hemmt (Beobachtungen während der Tests). Zusammenfassend lässt sich jedoch anhand der durchgeführten Tests festhalten, dass die Pulveraktivkohle aus dem Klärwerk für Wasserflöhe weder eine akute noch eine chronische Gefahr darstellt, obwohl die PAK in das gastrointestinale System aufgenommen wird.

### 4.3.3 Sediment-Wasser Toxizität Test mit *Lumbriculus variegatus* nach OECD 225

Die Ergebnisse der chronischen Sedimenttests mit *Lumbriculus variegatus* sind in Abbildung 66 zu sehen. Dargestellt sind die Konzentrations-Wirkungskurven für Reproduktion (jeweils links) und Wachstum (jeweils rechts). Auf der y-Achse befindet sich der gemessene Effekt in Prozent berechnet im Vergleich zur Kontrolle und auf der x-Achse ist die exponierte logarithmische Konzentration in mg PAK pro kg Sediment aufgetragen. Die mit diesen Kurven berechneten $EC_{50}$-Werte befinden sich in Tabelle 20. Die Tests mit der unbeladenen PAK und mit der PAK aus der Kläranlage erfüllen die erforderlichen Validitätskriterien der OECD Richtlinie 225. In dem Test mit der Diclofenac beladenen PAK wurde ein Kriterium nicht erfüllt, da die Anzahl der Nachkommen in der Kontrolle zu gering war. Dennoch sind die Würmer deutlich gewachsen und die Biomasse hat zugenommen.

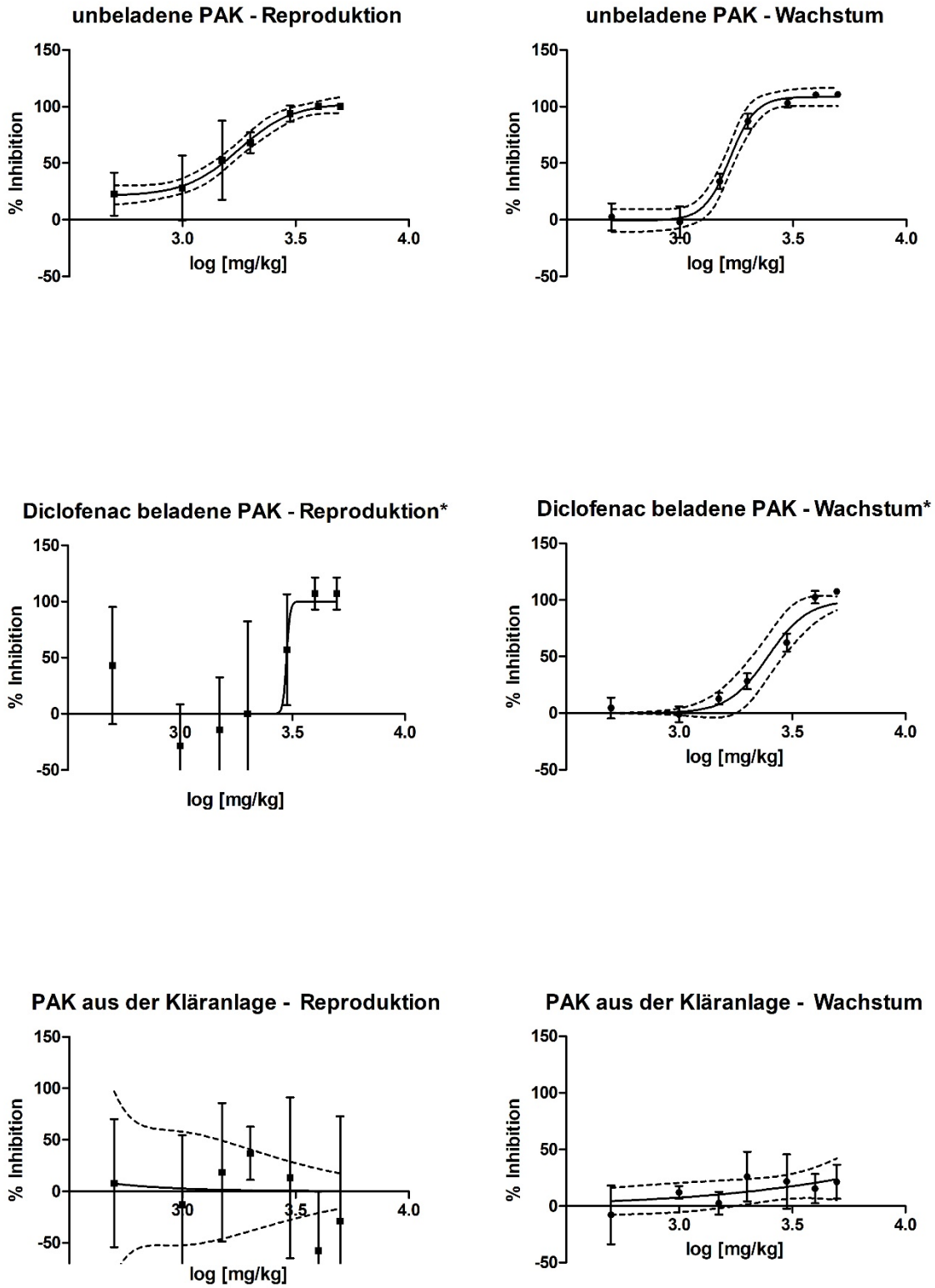



**Abbildung 66 Konzentrations-Wirkungsbeziehungen der chronischen Tests mit *Lumbriculus variegatus* in Bezug auf Reproduktion (links) und Wachstum (rechts). Dargestellt sind die Mittelwerte der vier Replikate mit Standardabweichungen und 95 % Konfidenzintervallen. *Test nach OECD nicht valide, da die Anzahl der Nachkommen in der Kontrolle zu gering war.**

Bei der Exposition mit der unbeladenen PAK konnten auch schon bei den geringeren eingesetzten Konzentrationen Effekte auf die Reproduktion festgestellt werden. In den beiden höchsten exponierten Konzentrationen von 4 und 5 mg/g haben sich die Würmer gar nicht vermehrt und es wurden nur die zehn Würmer gefunden, die zu Beginn des Tests eingesetzt wurden. Für das Wachstum sieht der Verlauf ähnlich aus. Hier hatte die unbeladene PAK zunächst keinen Effekt auf die Zunahme der Biomasse. Aber ab einer Konzentration von 1,5 mg PAK pro g Sediment haben die Würmer durchschnittlich knapp 35 % weniger Biomasse aufgebaut als die Kontrolle. Bei den drei höchsten Konzentrationen lag die Wachstumsinhibition sogar über 100 %, was bedeutet, dass Würmer nach den 28 Tagen sogar weniger Biomasse hatten als zu Beginn der Exposition. Die Effekte der Diclofenac beladenen PAK fallen bei der Reproduktion und dem Wachstum im Vergleich zur unbeladenen PAK etwas geringer aus. Die Effekte auf die Reproduktion zeigen sich erst bei den höher eingesetzten Konzentrationen. Aber auch hier wurde die Reproduktion um 100 % gehemmt. Starke Effekte auf das Wachstum zeigten sich erst ab einer Konzentration von 3 mg/g. Bei den beiden höchsten eingesetzten Konzentrationen haben die Würmer, wie bei der unbeladenen PAK, Biomasse über den Testzeitraum verloren. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnte bei der PAK aus der Kläranlage kein Effekt auf die Reproduktion oder das Wachstum festgestellt werden. Bei den höchsten getesteten Konzentrationen haben sich die Würmer im Schnitt sogar stärker vermehrt als die Tiere aus der Kontrolle. Bei den Effekten auf das Wachstum ist lediglich ein leichter Trend zu erkennen, der aber nicht signifikant ist ($F_{7,24}$=1,763; p=0,1416). Generell fällt auf, dass die Standardabweichungen bei dem Endpunkt Reproduktion deutlich höher ausfallen als bei dem Endpunkt Wachstum. Es zeigt sich auch bei den $EC_{50}$-Werten (siehe Tabelle 20), dass das Wachstum der sensitivere Endpunkt zu sein scheint, da die Werte hier kleiner sind als für die Reproduktion.

**Tabelle 20 $EC_{50}$-Werte inklusive 95 % Konfidenzintervalle der verschiedenen PAK-Versuchsgruppen für die Reproduktions- und Wachstumsinhibition nach 28 Tagen von *Lumbriculus variegatus*.**

| Testsubstanz | $EC_{50}$ Reproduktionsinhibition | $EC_{50}$ Wachstumsinhibition |
|---|---|---|
| Unbeladene PAK | 1,8 mg/g (1,6-2,0) | 1,7 mg/g (1,6-1,8) |
| Diclofenac beladene PAK | 3,0 mg/g (n.b.) | 2,5 mg/g (2,1-2,9) |
| PAK aus der Kläranlage | Effekt zu gering, um $EC_{50}$ zu bestimmen | Effekt zu gering, um $EC_{50}$ zu bestimmen |

n.b.: nicht bestimmbar

Die $EC_{50}$-Werte zeigen auch, was sich in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** bereits abzeichnet: die unbeladene PAK ist schädlicher als die Diclofenac beladene PAK, da die $EC_{50}$-Werte deutlich kleiner sind. Dieser Sachverhalt wurde auch schon während der Daphnien-Tests festgestellt. Möglicherweise werden auch die Würmer durch die PAK mechanisch beeinträchtigt, indem sie verklebt werden. Außerdem gibt der Verlust der Biomasse Hinweise darauf, dass die PAK aufgrund der freien Ladungskapazität Nährstoffe aus dem Sediment und Medium entzieht. Denkbar ist auch, dass die Pulveraktivkohle auch die Nahrungsaufnahme im Darm behindern könnte. Die Effekte der Diclofenac beladenen PAK

fallen dann geringer aus, weil weniger freie Bindungsstellen zur Verfügung stehen. Folglich zeigt die PAK aus der Kläranlage daher keine Effekte, weil sie bereits mit Substanzen aus dem Abwasser beladen ist und die Testtiere dadurch weder mechanisch behindert noch die Nährstoffaufnahme in irgendeiner Weise blockiert.

### 4.3.4 Langzeitexposition mit *Corbicula* sp.

Die Resultate der Biomarkeranalysen aus dem Langzeitexperiment mit *Corbicula* sp. können in Abbildung 67 eingesehen werden. Dargestellt sind die Stresslevel der Muscheln vor dem Expositionsstart, der Muscheln aus der Kontrolle nach zehn Wochen und der Muscheln, die zehn Wochen lang mit unbeladener PAK und PAK aus der Kläranlage exponiert wurden. Bei der Katalaseaktivität und der Lipid Peroxidation, die Hinweise auf den oxidativen Stress eines Organismus anzeigen, konnten keine Unterschiede zwischen den exponierten Tieren und der Kontrolle festgestellt werden. Weder die Art der Pulveraktivkohle mit der exponiert wurde, noch die dotierte Menge hatte einen Effekt auf den oxidativen Stress in den Tieren. Der Stresslevel ist im Vergleich zu den Muscheln vor der Exposition gleichgeblieben. Auch die Aktivität des Enzyms Glutathion-S-Transferase wurde durch das Vorhandensein der Pulveraktivkohle in den Muscheln nicht erhöht. Daraus lässt sich schließen, dass in keiner der Versuchsgruppen eine nennenswerte Schadstoffbelastung vorlag. Für die untersuchten Hitzeschickproteine liegt keine Abbildung vor, da das Signal in allen Gruppen zu schwach war, um es weitergehend zu analysieren. Deswegen kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die Belastung durch die PAK zu gering war, um eine Reaktion hinsichtlich der HSPs hervorzurufen.

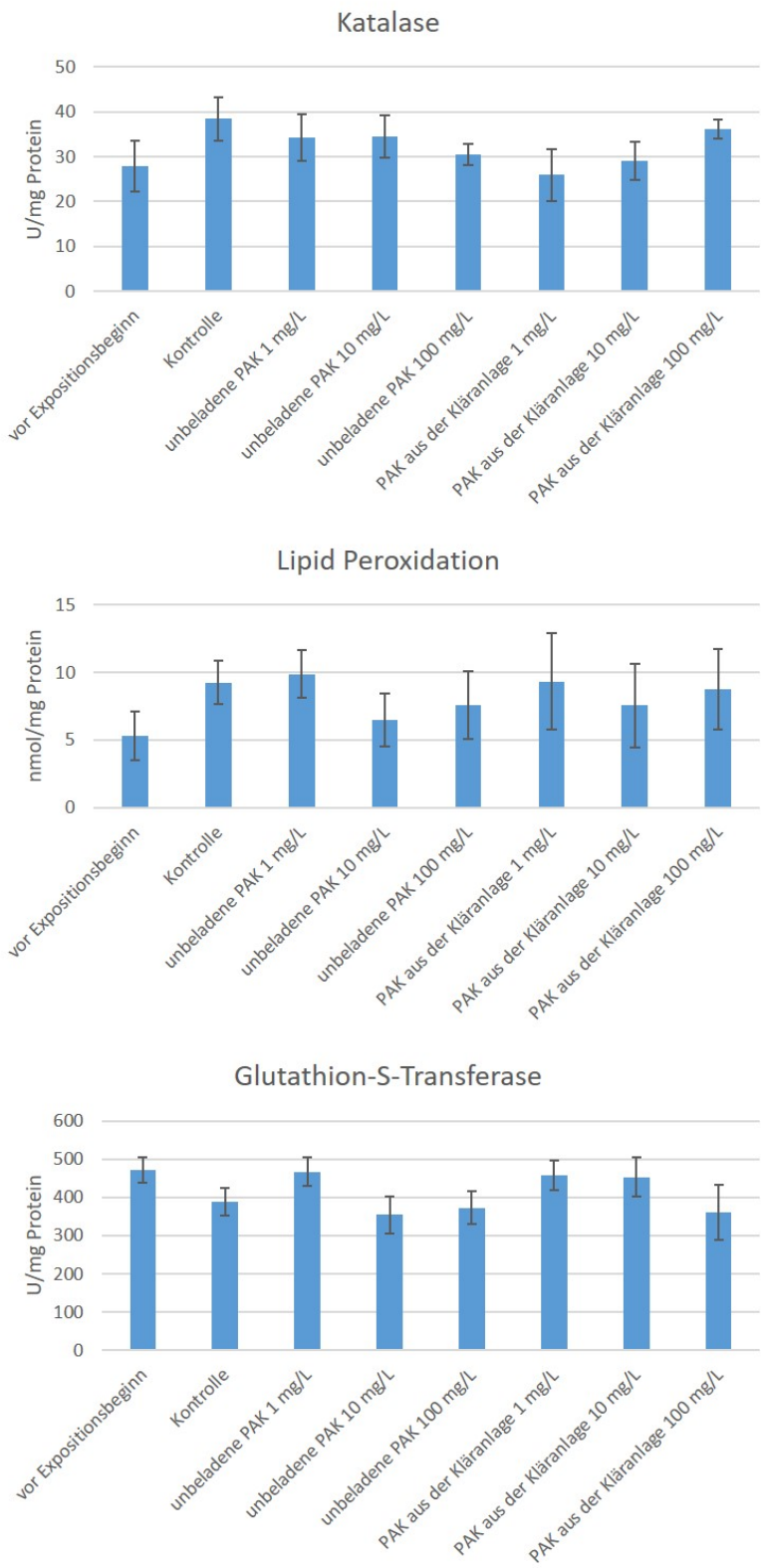



**Abbildung 67 Ergebnisse der Biomarker Analysen von *Corbicula* sp. zu Expositionsbeginn und nach zehnwöchiger Exposition mit unbeladener PAK und PAK aus der Kläranlage. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte von sechs Muscheln mit Standardabweichungen. Untersucht wurde die Katalase Aktivität (oben), die Lipid Peroxidation (Mitte) und die GST Aktivität (unten).**

Zusätzlich zu den Biomarker Untersuchungen wurde zu drei Zeitpunkten der Exposition ein Filtrationsexperiment mit jeweils fünf Muscheln aus jeder Versuchsgruppe durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in Abbildung 68

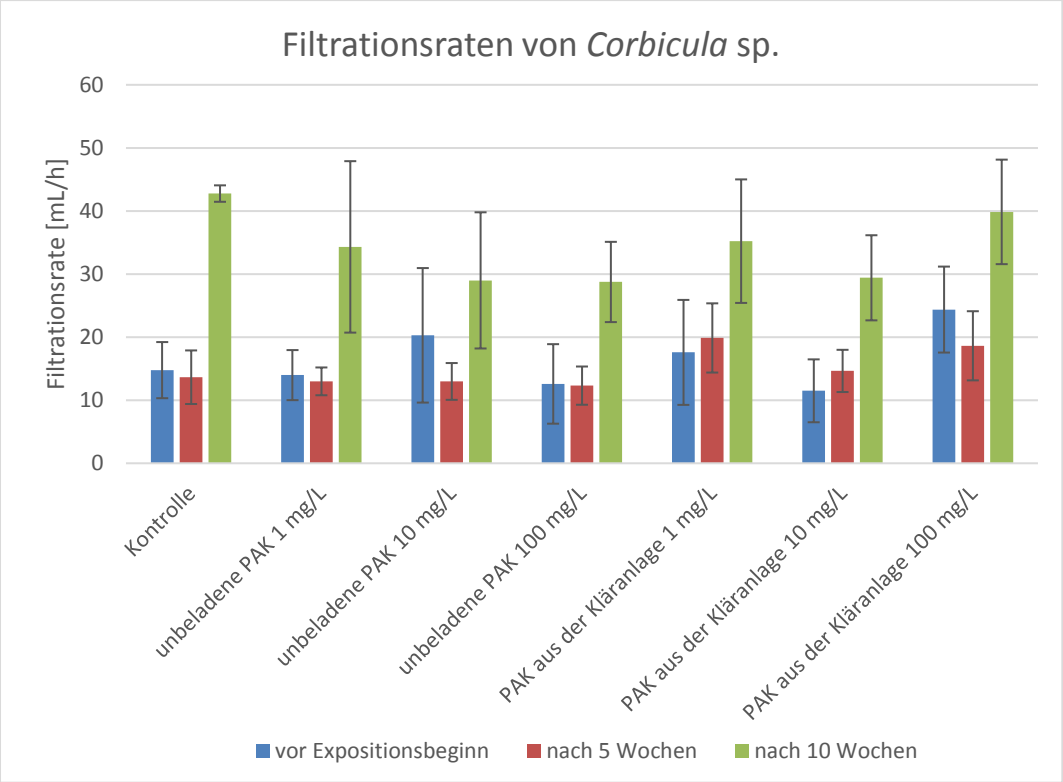



**Abbildung 68 : Filtrationsraten der unterschiedlichen Expositionsgruppen von *Corbicula* sp. vor Expositionsbeginn (blau), nach 5 Wochen Exposition (rot) und nach 10 Wochen Exposition (grün). Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils fünf Muscheln mit Standardabweichungen.**

Vor Beginn des Experiments liegen die Filtrationsraten der Muscheln zwischen 10 und 20 mL/h und es gibt zwischen den Versuchsgruppen lediglich kleinere Unterschiede, die nicht signifikant sind (H=11,05; p=0,0869). Nach fünf Wochen Exposition sehen die Werte ähnlich aus wie zu Beginn und auch hier kann kein Unterschied zwischen den Muscheln aus der Kontrolle und den mit der Pulveraktivkohle ausgesetzten Muscheln festgestellt werden (H=9,051; p=0,1707). Nach weiteren fünf Wochen, am Ende des Versuchs, haben die Muscheln aus allen Gruppen deutlich mehr filtriert. Die Werte liegen zwischen 29 und 43 mL/h. Insgesamt sind aber auch hier keine Unterschiede zwischen den einzelnen Expositionsgruppen festzustellen (H=10,48; p=0,1057). Daher lässt sich aus diesen Ergebnissen folgern, dass weder die Anwesenheit von unbeladener PAK, noch die Anwesenheit von PAK aus der Kläranlage einen negativen Effekt auf die Filtrationsrate der Körbchenmuschel hat.

Insgesamt konnten, im Gegensatz zu den anderen durchgeführten Versuchen, in diesem Experiment keine negativen Auswirkungen der unbeladenen Pulveraktivkohle auf die Tiere festgestellt werden. Das liegt möglicherweise daran, dass die untersuchten Endpunkte hauptsächlich das Vorhandensein von Substanzen anzeigen, die im Organismus toxische Wirkungen hervorrufen. Die vermutete Wirkungsweise der unbeladenen PAK in den anderen

Versuchen war auf eine mechanische Belastung durch Verkleben und eine indirekte Wirkung durch Nährstoffentzug zurückzuführen. Vermutlich standen den Muscheln trotz des Vorhandenseins der unbeladenen PAK immer noch genügend Nährstoffe zur Verfügung. Abschließend kann aus diesem Experiment gefolgert werden, dass die PAK aus der Kläranlage auch bei hohen Expositionskonzentrationen von 100 mg/L und über einen Zeitraum von zehn Wochen keine toxischen Effekte bei *Corbicula* sp. hervorruft und auch keine Effekte auf die Filtrationsrate der Tiere zeigt.

### 4.3.5 Freiland Untersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach

Die Ergebnisse der MZB Untersuchungen im Tiberbach aus den Jahren 2013, 2017 und 2018 sind in Tabelle 21 dargestellt.

**Tabelle 21 Ökologische Zustandsklassen des Tiberbachs oberhalb und unterhalb der Kläranlage in den Jahren 2013, 2017 und 2018 (ng = nicht gesichert).**

| | Probenahmestelle | Ökologische Zustandsklasse (bezogen auf MZB) |
|---|---|---|
| 2013 | oberhalb KA | unbefriedigend |
| | unterhalb KA | schlecht |
| 2017 | oberhalb KA | schlecht |
| | unterhalb KA | unbefriedigend |
| 2018 | oberhalb KA | schlecht (ng) |
| | unterhalb KA | schlecht |

Die Probenahmestelle vor der Kläranlage wurde 2013 mit „unbefriedigend“ und 2017 und 2018 mit „schlecht“ bewertet. Die Untersuchungsstelle unterhalb der Kläranlage wurde zunächst mit „schlecht“, vier Jahre später um eine Qualitätsklasse besser mit „unbefriedigend“ bewertet. Bei der letzten Untersuchung im Mai 2018 hatte sich die Situation wieder um eine Klasse verschlechtert. Insgesamt wurde bei allen Untersuchungen nur eine verarmte Zusammensetzung der MZB Gemeinschaften aus hauptsächlich belastungstoleranten Arten vorgefunden. Gründe hierfür sind die organische Belastung, die angrenzende Landwirtschaft und das temporäre Austrocknen des Oberlaufs. Darüber hinaus weist der Tiberbach an den Beprobungsstellen aufgrund fehlender Uferrandstreifen und eines begradigten Gewässerverlaufs eine schlechte Gewässerstruktur auf. Grundsätzlich lässt sich aus diesen Untersuchungen schließen, dass das MZB von vielen Faktoren negativ beeinflusst wird, die mögliche Effekte der Kläranlage überprägen. Daher ist es nicht möglich, eine Verbesserung der biologischen Situation im Tiberbach durch die Aufrüstung der Kläranlage mit der vierten Reinigungsstufe festzustellen.

### 4.4 Kommunikation (AP 6)

Mit einer abschließenden Absichtserklärung 2015 verpflichteten sich alle Schlüsselakteure der Stadt Dülmen zur weiteren Sensibilisierung der Bevölkerung für einen wasserschonenden Medikamentenumgang. Im Rahmen des Projekts DSADS III übernahm das Umweltamt der Stadt Dülmen die Federführung und initiierte in Unterstützung mit dem Lippeverbandes mehrere Planungstreffen mit Vertretern der Ärzte- und Apothekerschaft, der Schulverwaltung, der VHS-Dülmen, der Grundschulen, des Biologischen Zentrums Kreis Coesfeld sowie des örtlichen Sportverbandes (TSG). Ziel war es, langfristige Maßnahmen zu entwickeln, um die Spurenstoffproblematik in den Schulen und in der Dülmener Stadtbevölkerung weiterhin zu kommunizieren, die Sensibilisierung für das Problem aufrechtzuhalten bzw. weiter auszubauen, Handlungsoptionen zur Vermeidung einer Spurenstoffbelastung aufzuzeigen und diese nachhaltig im Bewusstsein der Menschen zu etablieren.

**Tabelle 22 Maßnahme/Aktion vom AP 6**

| Partner | Maßnahme/Aktion | Status |
|---|---|---|
| Schulen | Thema Spurenstoffe als fester Bestandteil im Lehrplan der Grundschulen (Sachunterricht)<br>✓ Exkursion zur Kläranlage Dülmen<br>✓ Exkursion zum Biologischem Zentrum Lüdinghausen<br>→ ***Unterstützung durch Schulamt Dülmen mit Übernahme Transportkosten*** | Fortlaufend |
| Schulen & Bürger | Entwicklung einer Spurenstoff-App (mit Actionbound) für Schulen und Bürger<br>→ ***Entwicklung durch die Biologiedidaktik der Uni DUE*** | Fortlaufend |
| Apotheken | Frühjahrsputz in Rahmen der Aktion „Sauberes Dülmen“ (2 Wochen im März; integriert im Müllkallender der Stadt Dülmen)<br>✓ Gemeinsame kreisweite Aktion mit den Wirtschaftsbetrieben Kreis Coesfeld<br>→ ***Alle Apotheken in Dülmen & Kr. Coesfeld (ca. 50 Apotheken) in Kooperation mit dem Umweltamt der Stadt Dülmen; Wirtschaftsbetriebe Kreis Coesfeld GmbH*** | Fortlaufend |
| Sportvereine | Dülmener Wasserlauf mit Kampagnenbaustein „Spurenstoffe“<br>→ ***Unterstützung durch Apotheken, Umweltamt der Stadt Dülmen, Stadtwerke in der Organisation*** | Fortlaufend |
| Schulen & Biolog. Zentrum Kreis Coesfeld e. V. | Bereitstellung von Wasserkisten zum Thema Spurenstoffe aus dem Projekt Essen Macht’s Klar (insg. 9)<br>→ ***Entwicklung durch die Biologiedidaktik der Uni DUE*** | Fortlaufend |

In diesen Planungstreffen wurden die nachfolgenden Maßnahmen geplant, umgesetzt und nachhaltig in den Entsorgungs- und Veranstaltungskalender der Stadt Dülmen platziert. Darüber hinaus etablierte sich eine langfristige Zusammenarbeit mit der *Wirtschaftsbetriebe Kreis Coesfeld GmbH* im Rahmen der 2-wöchigen Frühjahrsputzaktion mit allen Apotheken im

Kreis Coesfeld, wo die Bürger die Gelegenheit haben, ihre abgelaufenen bzw. nicht gebrauchten Medikamente in ihrer Apotheke zurückzugeben.

## Zahlen und Fakten

### I. Teilnahme Schulen am Exkursionsprogramm Biologisches Zentrum Kr. Coesfeld und Kläranlage Dülmen

**2016:** 318 SchülerInnen

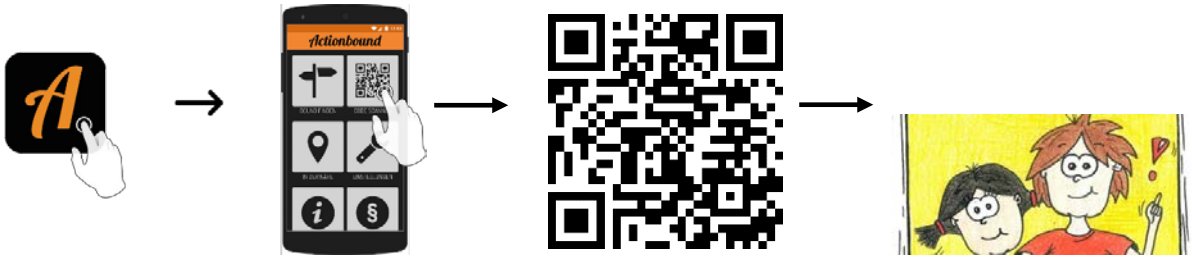
**2017:** 172 SchülerInnen

**2018:** 349 SchülerInnen

**2019:** 230 SchülerInnen

### II. Bound: Auf Spurensuche...

1. Actionbound-App in App Store oder Google Play kostenlos herunterladen
2. QR-Code mit der Actionbound-App scannen




### III. Apothekenaktion „Frühjahrsputz“

Insgesamt nehmen **ca. 50 Apotheken** im Kreis Coesfeld an der Aktion „Frühjahrsputz“ zur Rücknahme von Altmedikamenten und Sensibilisierung der Menschen für die sachgerechte Entsorgung von Medikamente zuhause und die Problematik, jährlich teil.

### IV. Dülmener Wasserlauf

In 2019 nahmen **weit über 500 TeilnehmerInnen** teil; in 2018 hatte die Veranstaltung **ca. 400 TeilnehmerInnen; 2017 waren es ca. 10 % weniger.** Die Moderatoren weisen immer auf den Ursprung der Veranstaltung hin und halten so das Thema in der Stadtbevölkerung präsent. Begleitet wird die Veranstaltung mit Plakaten und Informationen zum Projekt DSADS und das Thema.

### V. Aussicht

Oberste Prämisse in der Fortsetzung der Bildungs- und Kommunikationsarbeit zum Thema „Medikamentenrückstände im Wasserkreislauf“ in Dülmen war es, die Entwicklung eines tragfähigen Netzwerkes aller Schlüsselakteure unter der Federführung des Umweltamtes der Stadt Dülmen zu etablieren. Der regelmäßige Austausch brachte die Ideen und die Ressourcen der Netzwerkpartner zusammen, die diese dann gemeinsam kritisch in Hinblick auf Machbarkeit und Nachhaltigkeit überprüften. Dadurch wurden Rahmenbedingungen geschaffen, die eine Langfristigkeit der Maßnahmen gewährleisten, wie z. B. die Übernahme der Fahrtkosten für die SchülerInnen zu den Exkursionsstandorten „Kläranlage Dülmen“ und „Biologisches Zentrum Lüdinghausen“ durch das Schulamt, das nun jährlich ein Budget dafür in ihrem Haushaltsplan zur Verfügung stellt.

Alle vorgestellten Maßnahmen werden über die Projektlaufzeit hinaus weitergeführt. Das Thema bleibt somit in der Bevölkerung der Stadt Dülmen und darüber hinaus (Kreis Coesfeld) noch viele Jahre präsent.

### 4.5 Projektkoordination

Die Aktivitäten im Bereich des Projektmanagements wurden gemäß Antrag durchgeführt. Diese umfassten im Wesentlichen die Planung und Durchführung von regelmäßigen Projekttreffen in verschiedenen Partnerkonstellationen und die Koordination der Berichterstellung. Insgesamt wurden 11 Projekttreffen mit allen Projektpartnern, 20 Projektbesprechungen zur Betriebsoptimierung bei AP 1 bis 3 und mehrere Projektbesprechungen mit einzelnen Projektpartnern durch die Projektkoordination organisiert und durchgeführt. Die Projekttreffen finden i. R. quartalsweise statt. Alle Projekttreffen und Projektbesprechungen zur Betriebsoptimierung wurden protokolliert und die Protokolle liegen vor.

# 5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen mit den PAK-Dosiermengen von 5, 8, 10 und 20 mg/L zeigten, dass eine Dosierung von 8 mg/L für das Erreichen des Eliminationsziels nach KOM.M NRW ausreichend ist. Die Berechnung der mittleren Eliminationsrate über die sechs Indikatorstoffe ergab, dass diese im Vergleich zum Zulauf der Vorklärung zu 90±6 % reduziert wurden. Mit der höchsten getesteten PAK-Dosis von 20 mg/L konnte eine mittlere Elimination von 99±0,7 % für die Indikatorsubstanzen und mit der geringsten Dosiermenge (5 mg/L) wurde eine mittlere Eliminationsrate von 65±14 % erzielt werden. Es wurden insgesamt vier Regenereignisse beprobt. Die Auswertung der Ergebnisse bestätigte, dass im Gesamtkläranalagenablauf schlechtere Eliminationsraten als im Ablauf der PAK-Stufe erreicht wurden und dass diese mit der Menge an Abwasser zusammenhängt, die über den Bypass an der PAK-Stufe vorbeifloss. Unter Einbeziehung der im Gesamtablauf gemessenen Konzentrationen in die Berechnung der mittleren Elimination konnte keine signifikante Verschlechterung festgestellt werden als unter Einbeziehung der Konzentrationen im Ablauf der PAK-Stufe. Die Auswertung der Eliminationsraten, die für die Belebtsschlammstufe berechnet wurden ergab, dass die Rückführung der Überschusskohle einen positiven Effekt auf die Elimination der Spurenstoffe hat. Eine deutliche Auswirkung höherer PAK-Dosiermengen auf die Eliminationsraten konnte bei einem Großteil der Spurenstoffe erst bei der Dosierung von 20 mg/L festgestellt werden.

Es wurde eine Kosten-Nutzen-Betrachtung durchgeführt, in der die Investitionskosten, Betriebsmittelkosten sowie ein virtueller Nutzen über Einsparungen bei der Abwasserabgabe berücksichtigt wurde. Die Investitionskosten für die PAK-Stufe in Dülmen wurden auf 8,2 Cent/m³ kalkuliert. Für eine PAK-Dosierung von 8 mg/L wurden während des Forschungsbetriebs Betriebsmittelkosten von 7 Cent/m³ ermittelt. Zur Kalkulation des Nutzens der PAK-Stufe wurde angenommen, dass der Kläranalgenbetreiber die Werte für CSB und P noch niedriger erklärt und somit wurde eine virtuelle Einsparung über die Abwasserabgabe von 1 Cent/m³ berechnet. Die spezifischen Kosten belaufen sich somit auf 14,1 Cent pro behandelten Kubikmeter Abwasser, wodurch sich die Abwassergebühr in der Stadt Dülmen bei Umlegung auf die Verursacher um 6,2 % erhöhen würde. Die spezifischen Kosten belaufen sich auf einen üblichen Rahmen für die Behandlung von Abwasser in einer nachgeschalteten PAK-Stufe für eine Anlage mit einer Anschlussgröße von 55.000 EW.

Anhand der erhobenen Daten im Gewässer ist davon auszugehen, dass die PAK-Stufe einen positiven Effekt auf die Spurenstoffkonzentrationen im Gewässer hat. Statt 15 Überschreitungen bei den aus der Anlage D4 des Monitoringleitfaden Oberflächengewässer abgeleiteten Spurenstoffen während der PAK-Dosierung von 5 mg/L kam es bei der Dosiermenge von 8mg/L noch zu Überschreitungen bei 12 Parametern und bei einer Dosierung von 20mg/L bei 9 Parametern. Trotz Inbetriebnahme der PAK-Stufe konnten nicht alle Zielwerte erreicht werden. Hierbei stellten sich insbesondere die Röntgenkontrastmittel sowie das Süßungsmittel Acesulfam, einige Arzneimittelwirkstoffe und Perfluoroctansulfonsäure als problematische Stoffe heraus.

Mit dem vorgestellten thermogravimetrischen Verfahren ist die Detektion von PAK in Anwesenheit von organischen Matrixbestandteilen in Kläranlagenabläufen möglich. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegt bei 1 bzw. 2 mg PAK/L. Eine Empfindlichkeitssteigerung lässt sich durch die Kombination der Mikrowellenveraschung mit der Thermogravimetrie erreichen. Mit dem vorgestellten Verfahren konnten PAK-

Konzentrationen in der Größenordnung von 200 mg/L in den Proben aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe der Kläranlage Dülmen nachgewiesen werden.

Mit den durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen sollte abgeklärt werden, ob durch den Schlupf der eingesetzten Pulveraktivkohle eine Gefahr für aquatische Lebewesen ausgeht. Um diese Frage zu beantworten, wurden Tests mit verschiedenen Ernährungstypen aus unterschiedlichen Trophiestufen der aquatischen Umwelt durchgeführt. Zunächst wurden akute und chronische Tests standardisiert nach OECD mit *Daphnia magna* durchgeführt. Hier konnten keine negativen Effekte auf die Schwimmfähigkeit, das Wachstum und die Reproduktion festgestellt werden. In dem Sediment-Wasser Toxizitätstest (OECD 225) mit dem sedimentlebendem Wurm *Lumbriculus variegatus*, konnte ebenfalls keine negative Beeinflussung der Pulveraktivkohle aus der Kläranlage auf die Reproduktion und das Wachstum beobachtet werden. Ebenso verhält es sich bei der Körbchenmuschel *Corbicula* sp.. Hier wurde durch die PAK aus der Kläranlange über einen langen Expositionszeitraum keine negative Wirkung auf den Schadstoffmetabolismus der Tiere erfasst und es gab keinen Zusammenhang zur Filtrationsleistung der Muscheln. Zusammenfassend konnten anhand der durchgeführten Experimente mit verschiedenen relevanten Organismengruppen keine Hinweise darauf gefunden werden, dass mit dem Austreten der PAK aus der Kläranlage schädliche Auswirkungen für Organismen verbunden sind.

## 6 Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten

Fuchs, L., 2017: Toxicity Screening of Pulverized Activated Carbon with *Daphnia magna.* Masterarbeit angefertigt an der Universität Duisburg-Essen, Abteilung Aquatische Ökologie

Heidicker, L., 2018: Optimierung der Pulveraktivkohlestufe auf der Kläranlage Dülmen hinsichtlich des Kohlerückhalts. Masterarbeit angefertigt beim Lippeverband und der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik

Hölscher, C., 2017: Chronische Toxizitätstests mit *Daphnia magna*: Der Einfluss von pulverisierter Aktivkohle auf die Reproduktion des Wasserflohs. Masterarbeit angefertigt an der Universität Duisburg-Essen, Abteilung Aquatische Ökologie

Ozan, M., 2019: Entwicklung von Konzepten zum technischen und wirtschaftlichen Betrieb der Pulveraktivkohlestufe auf der Kläranlage Dülmen. Masterarbeit angefertigt an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik

Quick, R., 2018: Effects of Powdered Activated Carbon Addition to Sediments on Reproduction, Growth and Lipid Content of *Lumbriculus variegatus*. Studienarbeit angefertigt an der Universität Duisburg-Essen, Abteilung Aquatische Ökologie

Quick, R., 2019: Effects of Powdered Activated Carbon on Reproduction, Growth, and Fertility of *Caenorhabditis elegans*. Masterarbeit angefertigt an der Universität Duisburg-Essen, Abteilung Aquatische Ökologie

Röhrig, Anna Lena, 2018: Qualitativer und quantitativer Nachweis von Aktivkohle in Kläranlagenabläufen und Belebtschlamm, Bachelorarbeit 2018

Setyorini, L. U., 2018: Effect of Activated Carbon on the Reproduction of *Daphnia magna*. Studienarbeit angefertigt an der Universität Duisburg-Essen, Abteilung Aquatische Ökologie

Tempel, I., 2017: Methodenentwicklung zur Bewertung der Reinigungsleistung und Betriebsoptimierung der Pulveraktivkohlestufe auf der Kläranlage Dülmen. Bachelorarbeit angefertigt beimLippeverband und der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik

Wischnewski, T., 2018: Bilanzierung des Pulveraktivkohleverbleibs auf der Kläranlage Dülmen. Masterarbeit angefertigt an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik

# 7 Literatur


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

ARGE Kompetenzzentrum Spurenstoffe NRW, 2016: Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage.

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

ASTM D2035-13, 2013: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water, ASTM International, West Conshohocken.

Bartnik, P.; Metzner, K., 2014: Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Grundsteinheim, Kurzbericht, Paderborn

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.

Boekels, A.; Schulze-Hennings, U., 2017: Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination auf der Zentralkläranlage Lippstadt, Abschlussbericht, Köln

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.

Christ, O.; Mitsdoerffer, R., 2013: Weitergehende Reduzierung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage Espelkamp, Studie, München

Cleuvers, M., 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. Ecotoxicology and Environmental Safety 59, 309-315.

Dittmann, D., Braun, U., Jekel, M., Ruhl, A. S., 2018. Quantification and characterisation of activated carbon in activated sludge by thermogravimetric and evolved gas analyses. J. Environ. Chem. Eng. 6, 2222-2231.

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

Emscher Genossenschaft: Biologische Begleitforschung innerhalb des Projektes „Den Spurenstoffen auf der Spur“, Endbericht, Mai 2018

Evers, M., Lange, R., Jagemann, P., Heinz, E., Lübken, M., Wichern, M., 2018: Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbtechnischen Maßstab am Technikum auf der KLEM unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung auf wesentliche Prozessstufen. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

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.

Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxéus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., Garric, J., 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? Environ. Toxicol. Chem. 23, 1344-1354

Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicology and Environmental Safety 55, 359–370

Haap, T., Triebskorn, R., Köhler,H., 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. Chemospere 73, 353-359.

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.

Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., 2009. Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren, 378–379.

Kellner, L.; Schmidt, H., 2016: Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage in Brühl, Erläuterungsbericht, Bad Honnef

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.

Krahnstöver, T., Plattner, J., Wintgens, T., 2016. Quantitative detection of powdered activated car on in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). Water Res. 101, 510-518.

Lippeverband, 2016: Den Spurenstoffen auf der Spur in Dülmen - Herkunftsanalyse und Sensibilisierung zur Vermeidung des Eintrages von Spurenstoffen in Dülmen. Abschlussbericht des F&E-Vorhabens, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MKULNV), AZ 500-8657198/0001.F

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.

Mauritz-Kaub, J.; Biebersdorf, N., 2014: Kläranlage Neuenkirchen/wettringen 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen, 1. Ausfertigung, Bochum

Metzger, S., 2010: Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser: Oldenbourg-Industrieverl.

MKULNV NRW, 2019: Monitoringleitfaden Oberflächengewässer Anlage D4. https://www.flussgebiete.nrw.de/monitoringleitfaden-oberflaechengewaesser-anlage-d4-7724. Abgerufen am 26.09.2019

OECD 2004. Guideline for Testing of Chemicals, 202, Daphnia sp., Acute Immobilisation Test. Environment Directorate OECD, Paris.

OECD 2012. Guideline for Testing of Chemicals, 211, *Daphnia magna* Reproduction Test. Environment Directorate OECD, Paris.

OECD, 2007. Guideline for Testing of Chemicals, 225. Sediment-Water *Lumbriculus* Toxicity Test Using Spiked Sediment., Environment Directorate OECD, Paris.

PFI Planungsgemeinschaft GbR, 2013: Abschneidung von Mikroschadstoffen auf der KA Minden, Machbarkeitsstudie, Hannover

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.

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

Schütte, M., 2016a: Machbarkeitsstudie zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Hopsten, Kurzbericht, Vechta, Aachen

Schütte, M., 2016b: Machbarkeitsstudie zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Schöppingen, Kurzbericht, Vechta, Aachen

Stadt Dülmen, 2019: Schmutzwassergebühren. https://serviceportal.duelmen.de/suche/-/egov-bis-detail/dienstleistung/662/show. Abgerufen am 29.09.2019

VSA, 2015: VSA-Empfehlung: Zu behandelnde Abwassermenge und Redundanz von Reinigungsstufen zur Entfernung von Mikroverunreinigungen. https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/03_Vollzugshilfen/20151027_Empfehlung_d.pdf. Abgerufen am 26.09.2019.

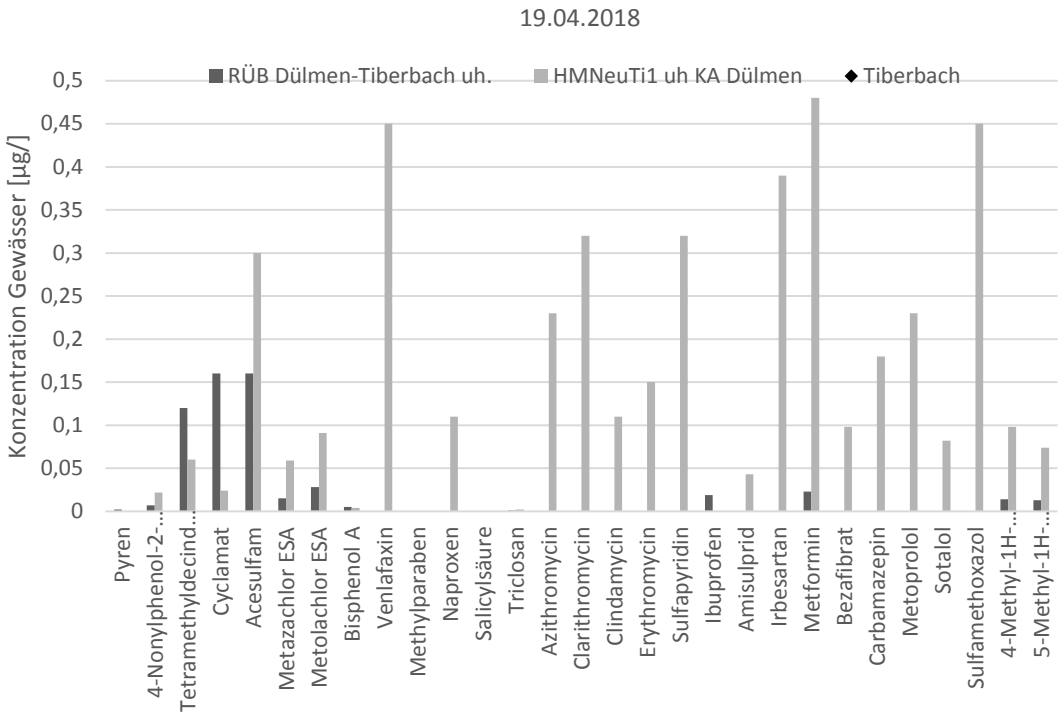
Zhang, Dong Qing; Hua, Tao; Gersberg, Richard M.; Zhu, Junfei; Ng, Wun Jern; Tan, Soon Keat, 2013: Carbamazepine and naproxen. Fate in wetland mesocosms planted with Scirpus validus. In: *Chemosphere* 91 (1), S. 14–21. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.018.

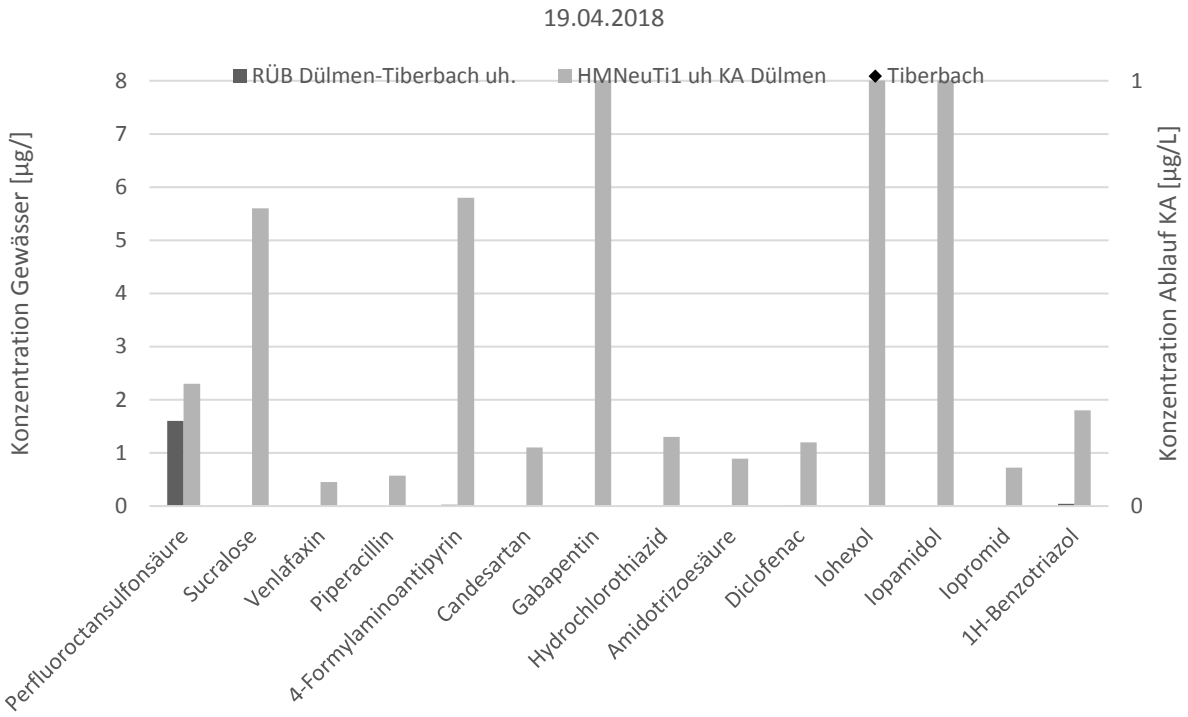
Zwickenpflug, B.; Böhler, M.; Sterkele, B.; Joss, A.; Siegrist, H.; Traber, J. et al., 2010: Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Abschlussbericht, Dübendorf.

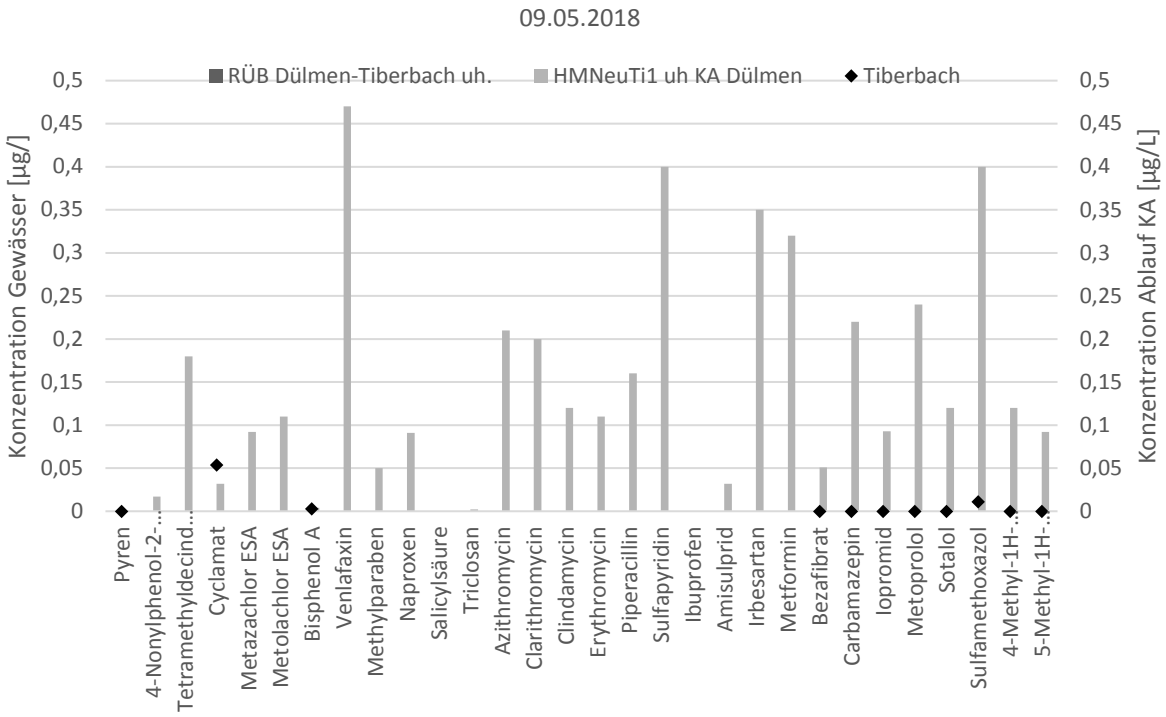
# 8 Anhang

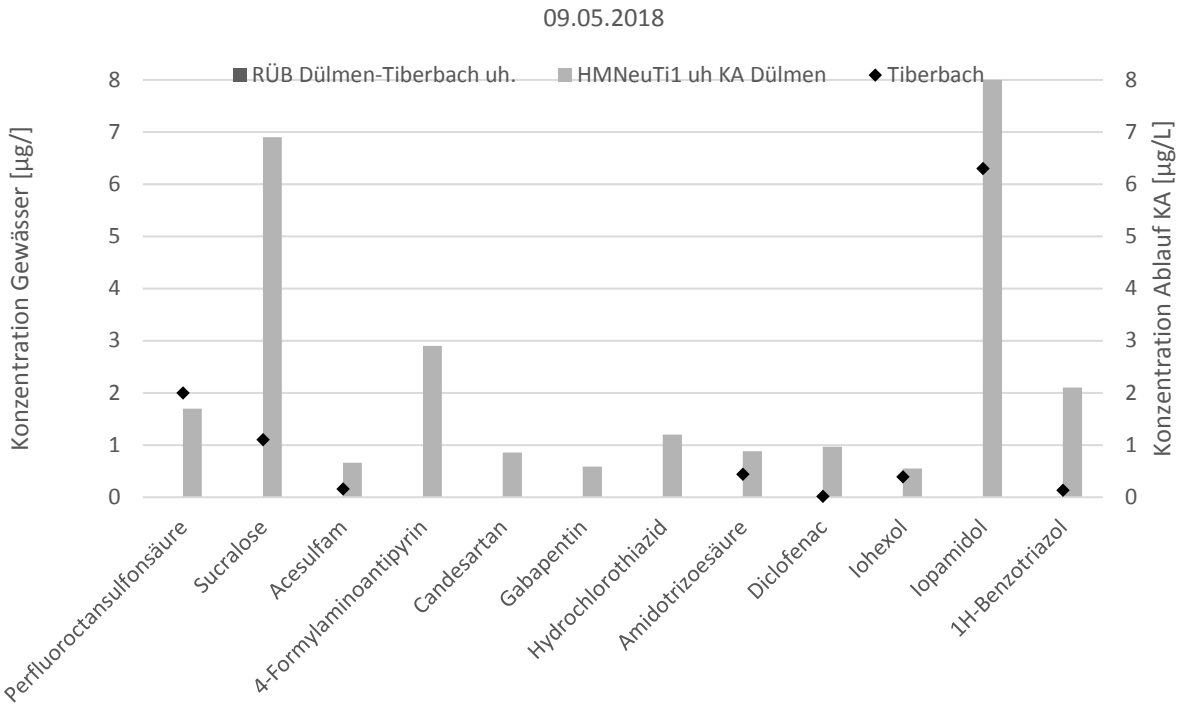
## 8.1 A: Spurenstoffkonzentrationen im Tiberbach oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitung

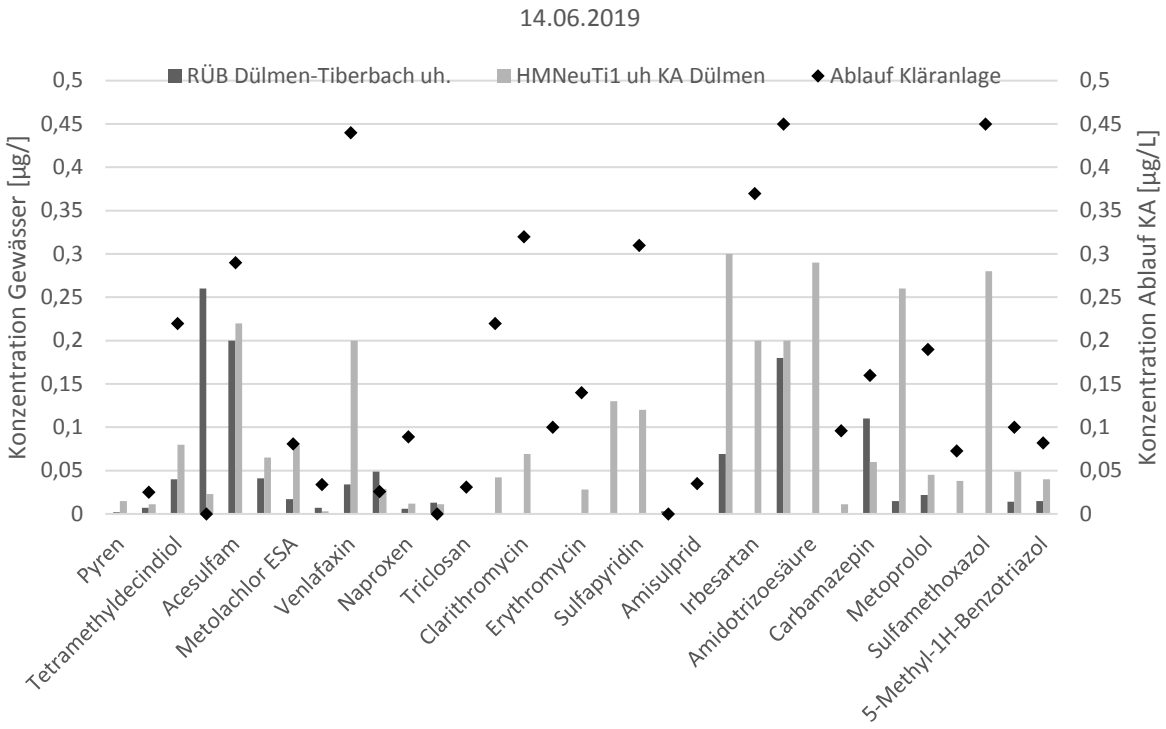
PAK-Dosierung 5 mg/L

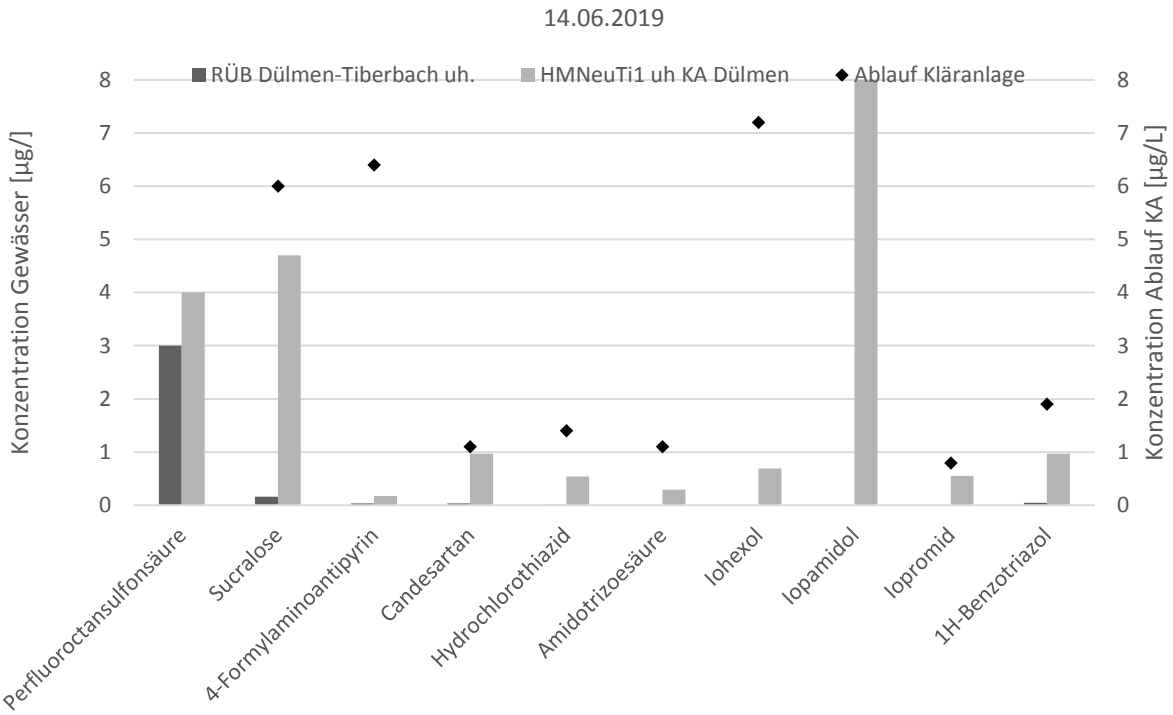


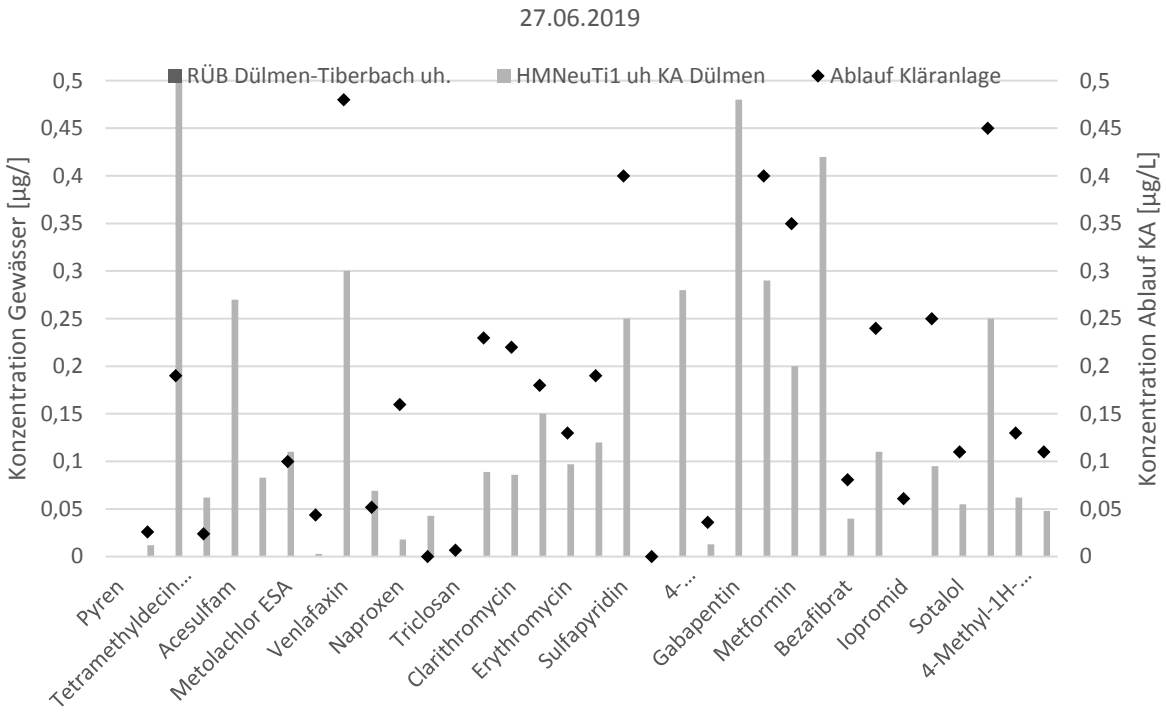



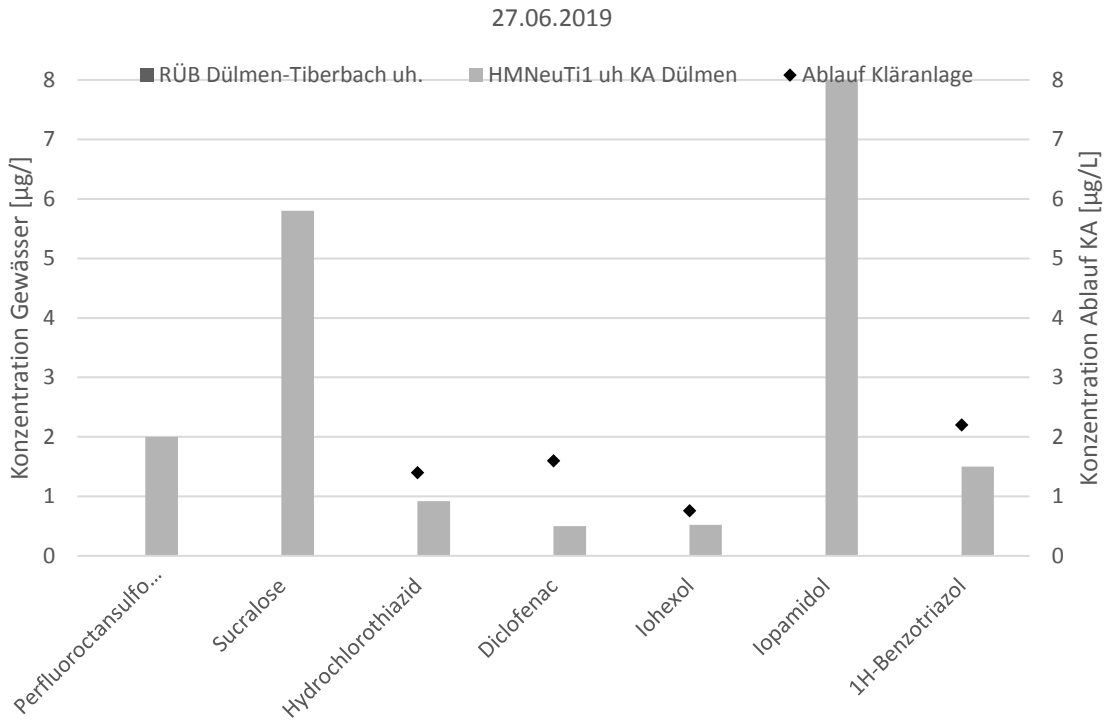

09.05.2018
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Tiberbach
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Pyren
4-Nonylphenol-2-...
Tetramethyldecind...
Cyclamat
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Bisphenol A
Venlafaxin
Methylparaben
Naproxen
Salicylsäure
Triclosan
Azithromycin
Clarithromycin
Clindamycin
Erythromycin
Piperacillin
Sulfapyridin
Ibuprofen
Amisulprid
Irbesartan
Metformin
Bezafibrat
Carbamazepin
Iopromid
Metoprolol
Sotalol
Sulfamethoxazol
4-Methyl-1H-...
5-Methyl-1H-...


09.05.2018
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Tiberbach
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfonsäure
Sucralose
Acesulfam
4-Formylaminoantipyrin
Candesartan
Gabapentin
Hydrochlorothiazid
Amidotrizoesäure
Diclofenac
Iohexol
Iopamidol
1H-Benzotriazol

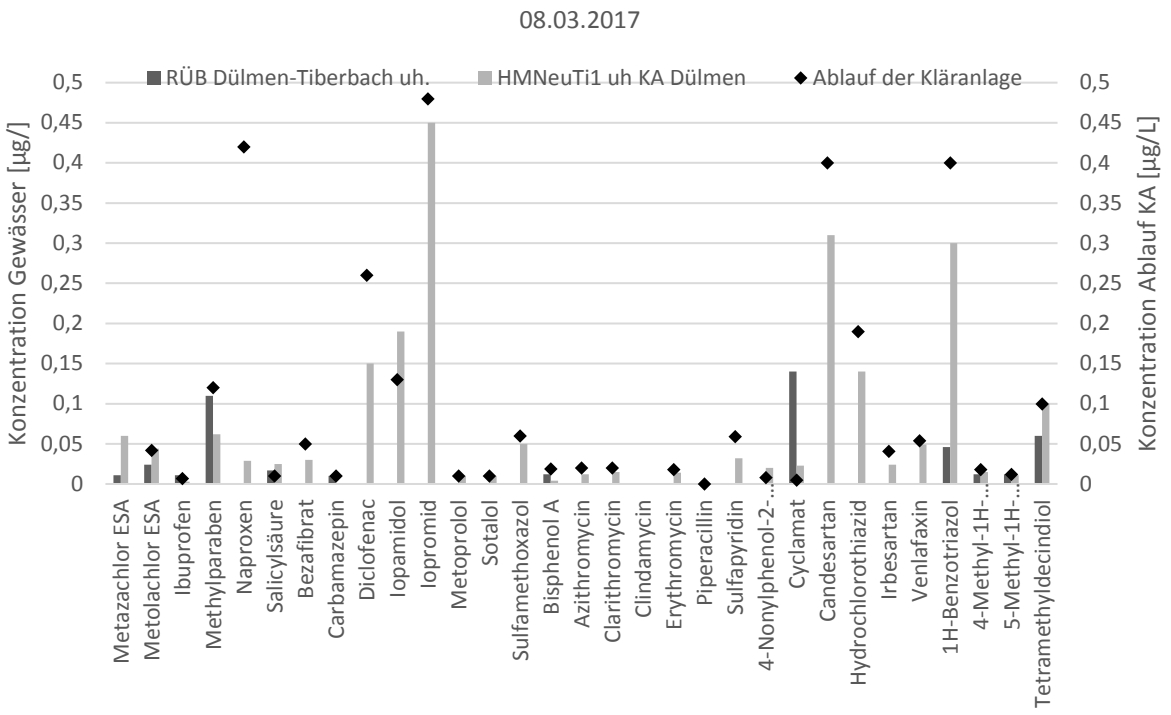

14.06.2019
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Pyren
Tetramethyldecindiol
Acesulfam
Metolachlor ESA
Venlafaxin
Naproxen
Triclosan
Clarithromycin
Erythromycin
Sulfapyridin
Amisulprid
Irbesartan
Amidotrizoesäure
Carbamazepin
Metoprolol
Sulfamethoxazol
5-Methyl-1H-Benzotriazol

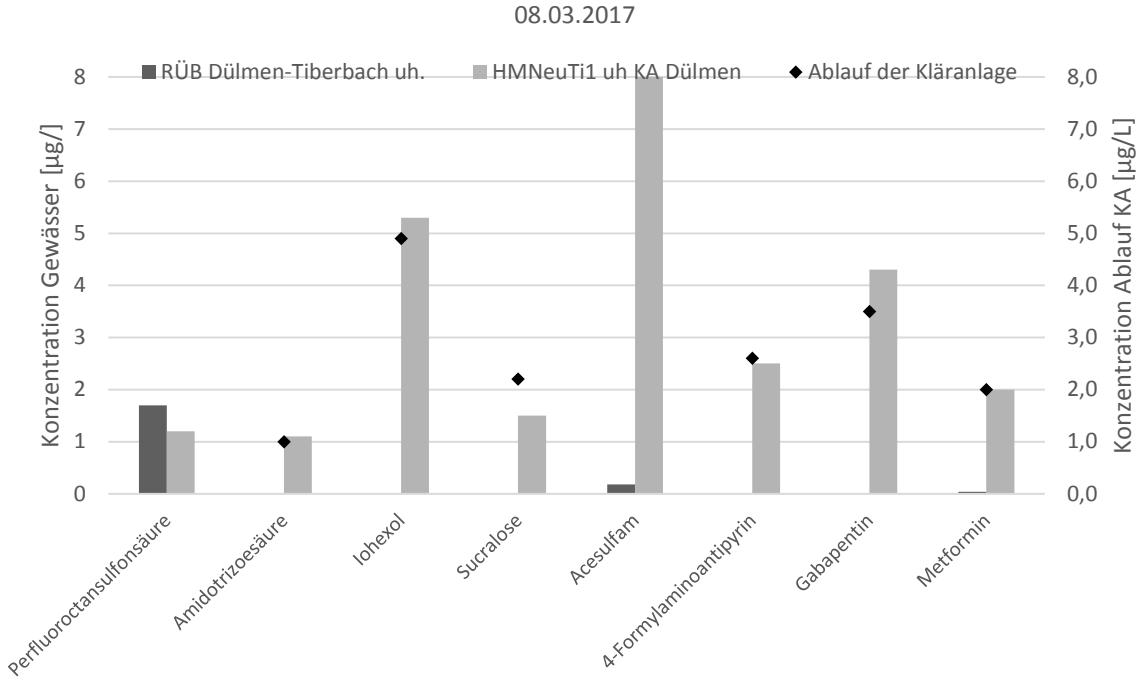

14.06.2019
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfonsäure
Sucralose
4-Formylaminoantipyrin
Candesartan
Hydrochlorothiazid
Amidotrizoesäure
Iohexol
Iopamidol
Iopromid
1H-Benzotriazol

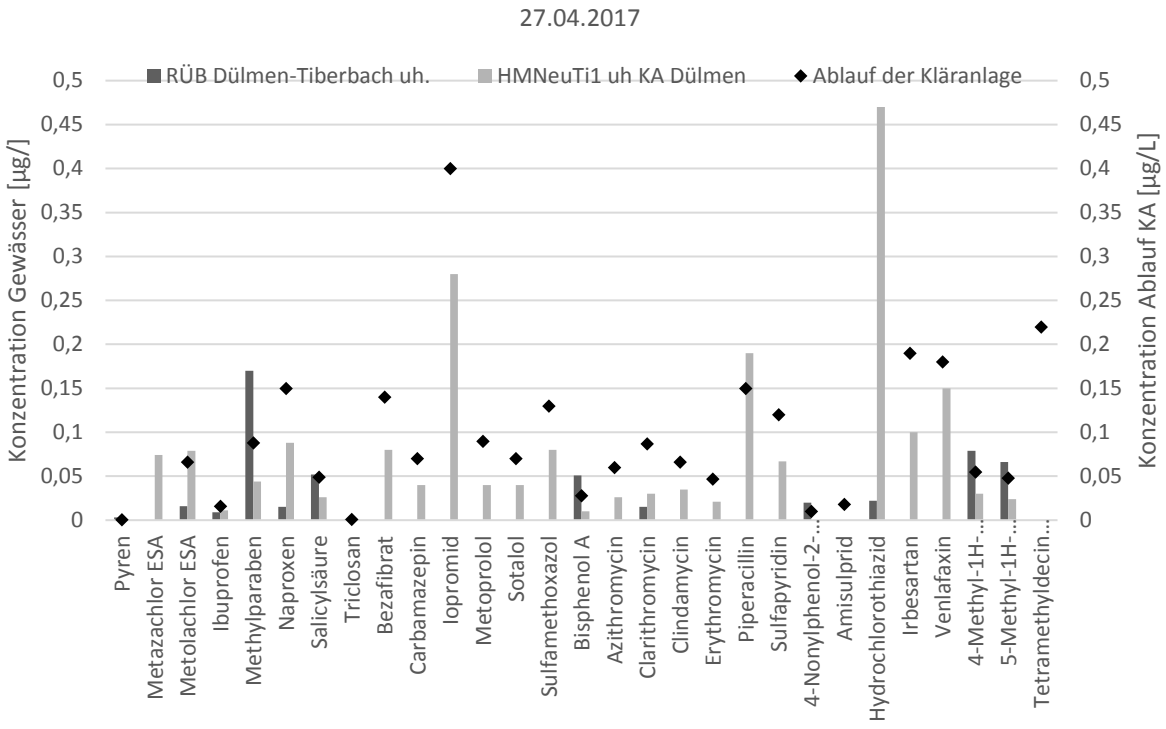

27.06.2019
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Pyren
Tetramethyldecin...
Acesulfam
Metolachlor ESA
Venlafaxin
Naproxen
Triclosan
Clarithromycin
Erythromycin
Sulfapyridin
4-...
Gabapentin
Metformin
Bezafibrat
Iopromid
Sotalol
4-Methyl-1H-...

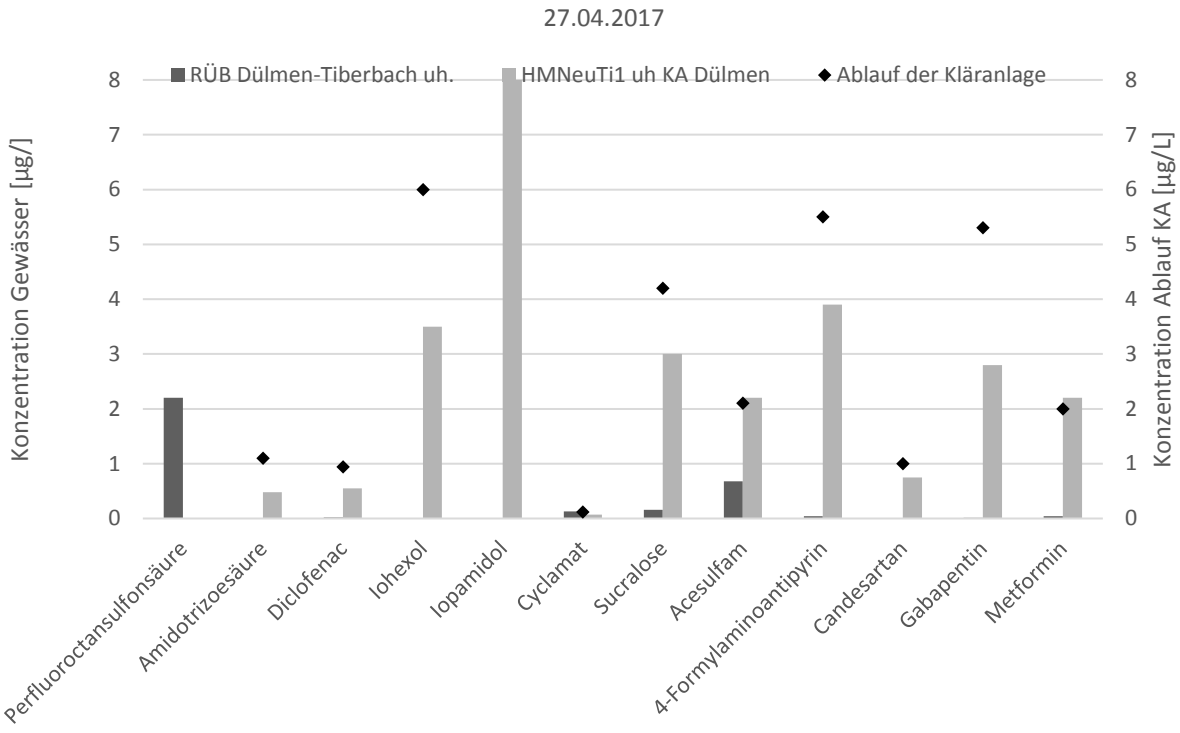

27.06.2019
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfo...
Sucralose
Hydrochlorothiazid
Diclofenac
Iohexol
Iopamidol
1H-Benzotriazol

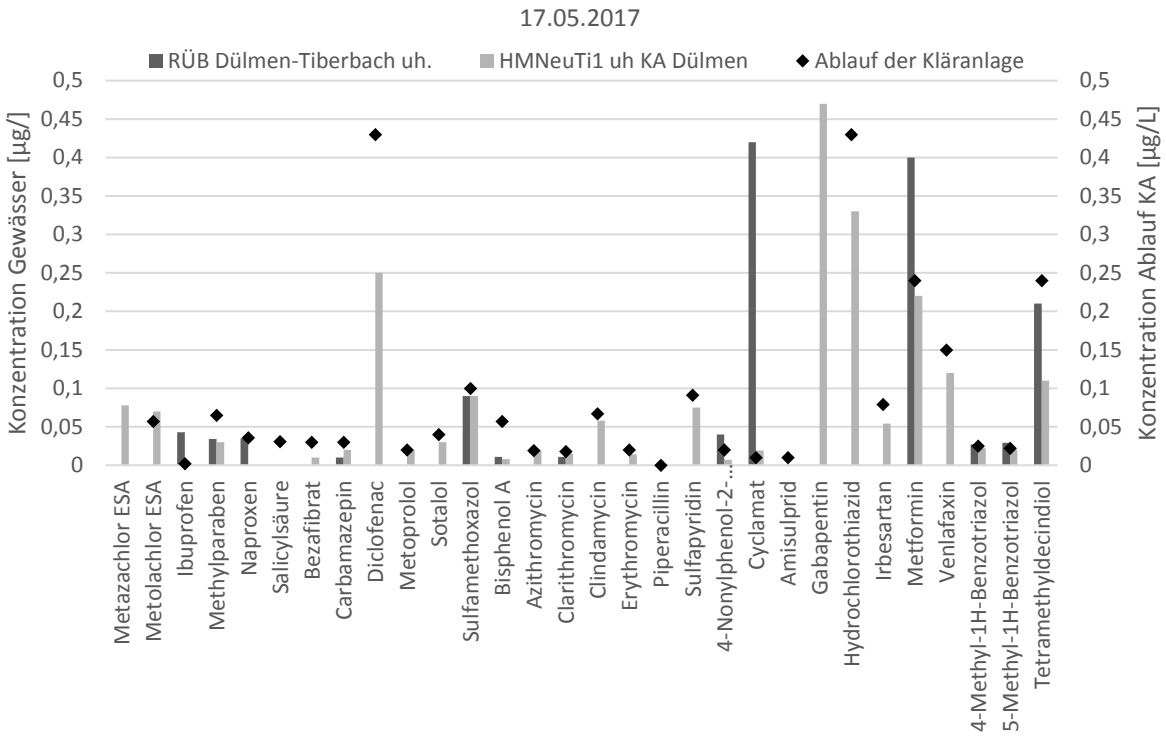
PAK-Dosierung 10 mg/L

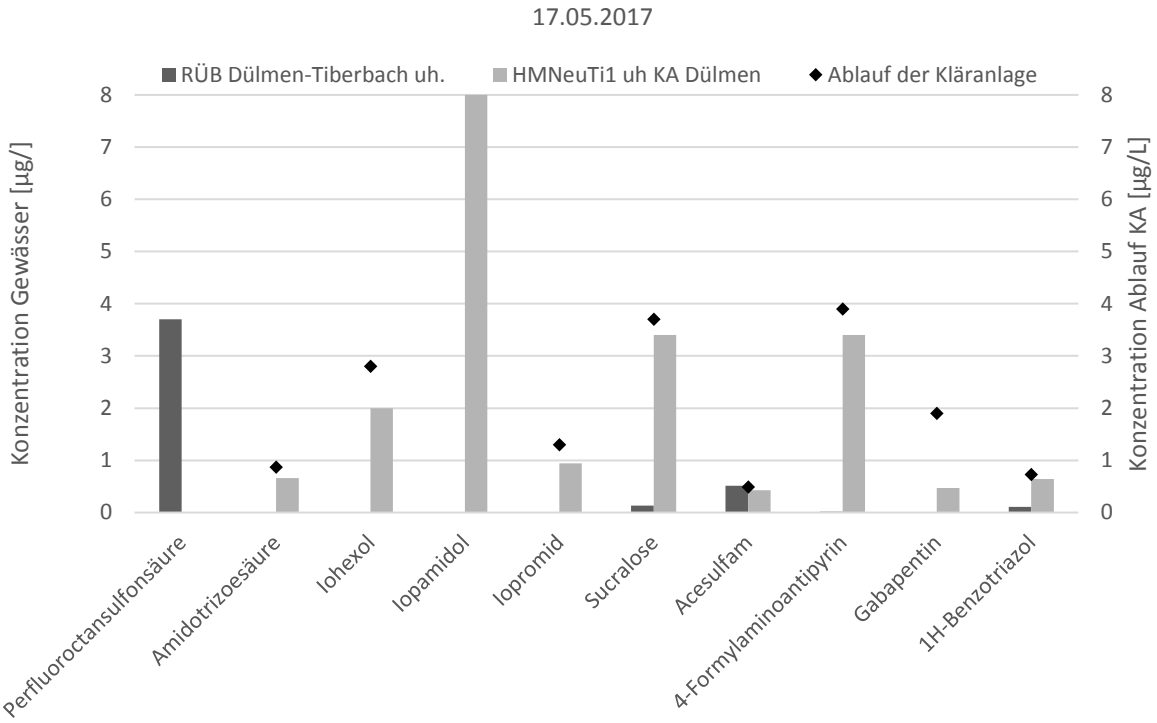


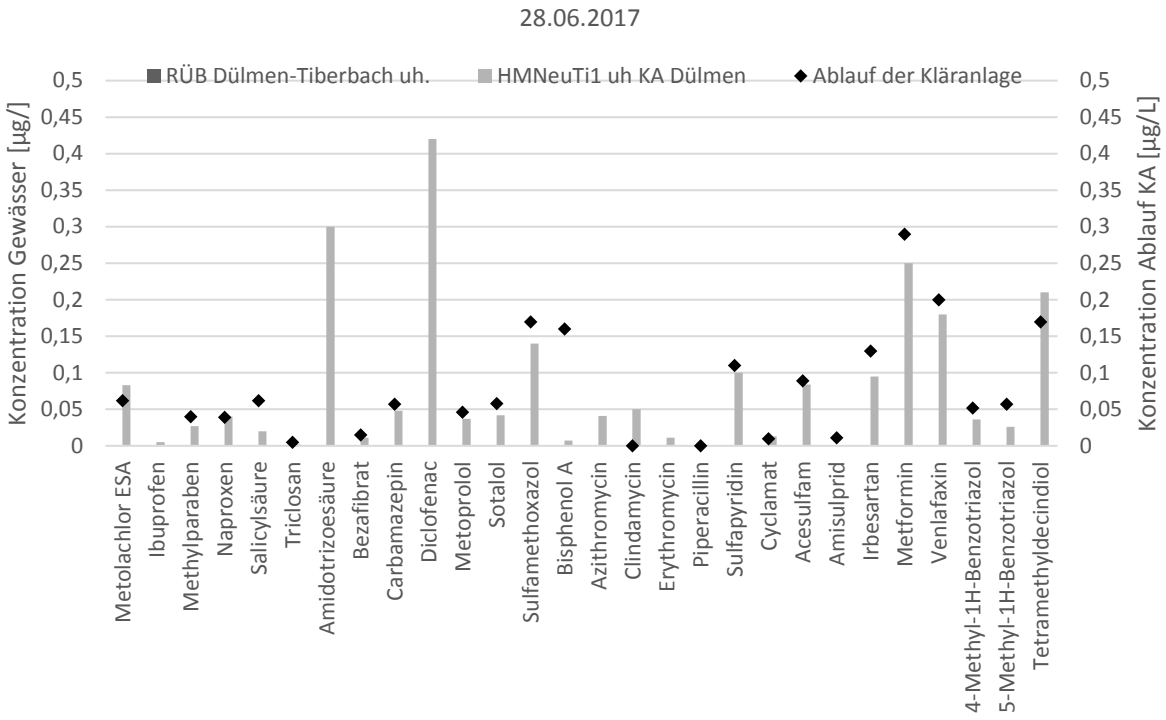



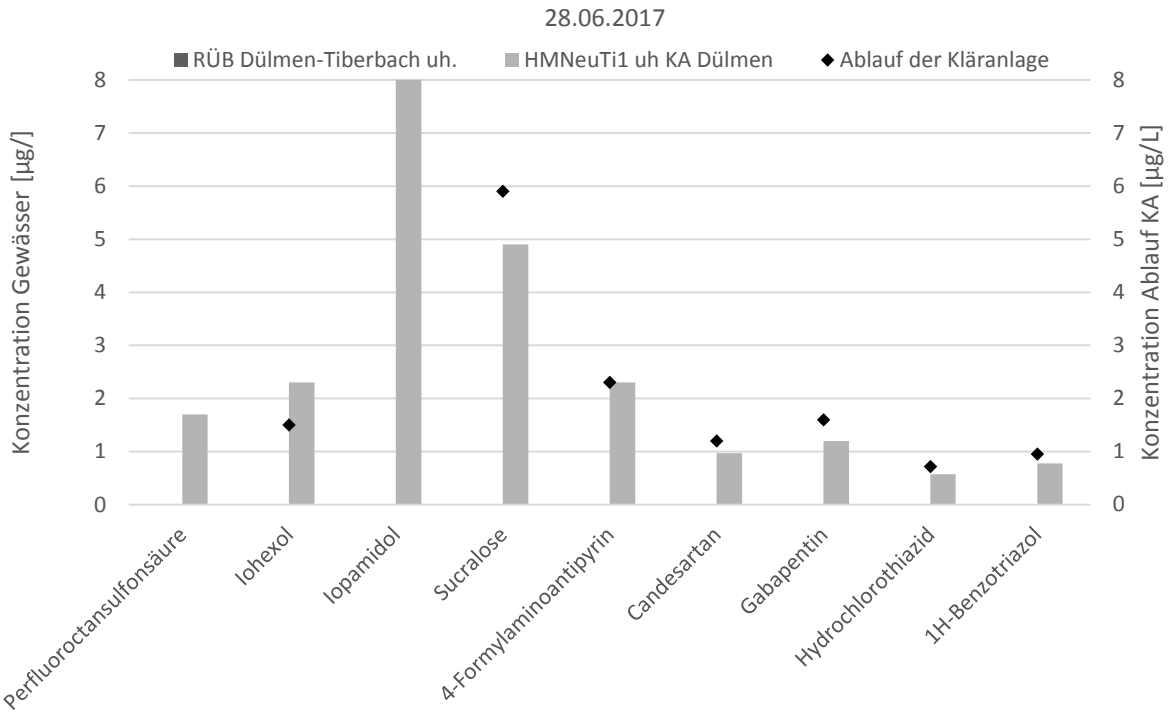

27.04.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Pyren
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Ibuprofen
Methylparaben
Naproxen
Salicylsäure
Triclosan
Bezafibrat
Carbamazepin
Iopromid
Metoprolol
Sotalol
Sulfamethoxazol
Bisphenol A
Azithromycin
Clarithromycin
Clindamycin
Erythromycin
Piperacillin
Sulfapyridin
4-Nonylphenol-2-...
Amisulprid
Hydrochlorothiazid
Irbesartan
Venlafaxin
4-Methyl-1H-...
5-Methyl-1H-...
Tetramethyldecin...


27.04.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfonsäure
Amidotrizoesäure
Diclofenac
Iohexol
Iopamidol
Cyclamat
Sucralose
Acesulfam
4-Formylaminoantipyrin
Candesartan
Gabapentin
Metformin

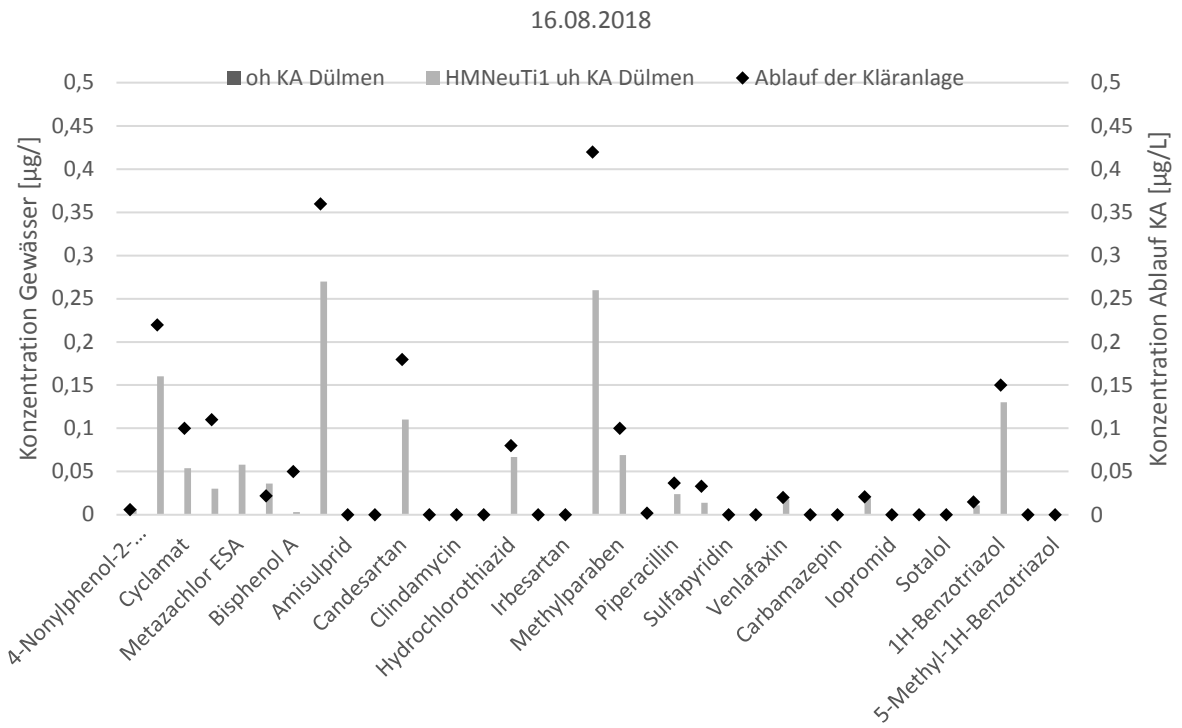

17.05.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Ibuprofen
Methylparaben
Naproxen
Salicylsäure
Bezafibrat
Carbamazepin
Diclofenac
Metoprolol
Sotalol
Sulfamethoxazol
Bisphenol A
Azithromycin
Clarithromycin
Clindamycin
Erythromycin
Piperacillin
Sulfapyridin
4-Nonylphenol-2-...
Cyclamat
Amisulprid
Gabapentin
Hydrochlorothiazid
Irbesartan
Metformin
Venlafaxin
4-Methyl-1H-Benzotriazol
5-Methyl-1H-Benzotriazol
Tetramethyldecindiol

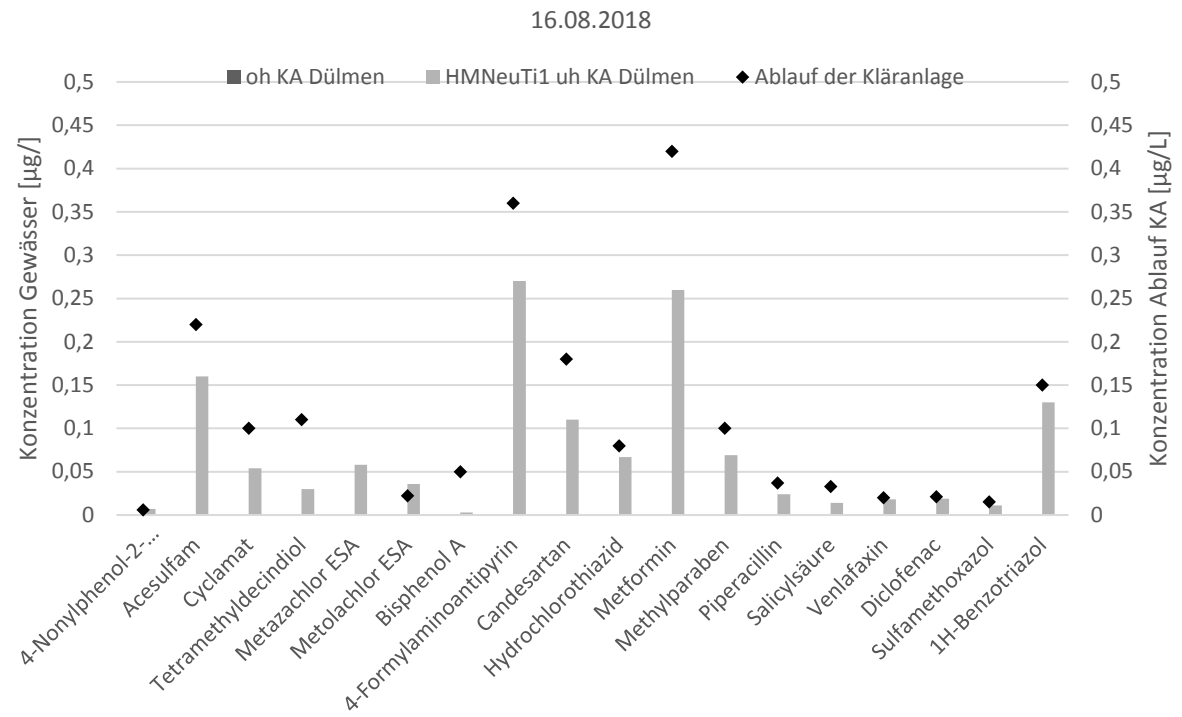

17.05.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfonsäure
Amidotrizoesäure
Iohexol
Iopamidol
Iopromid
Sucralose
Acesulfam
4-Formylaminoantipyrin
Gabapentin
1H-Benzotriazol

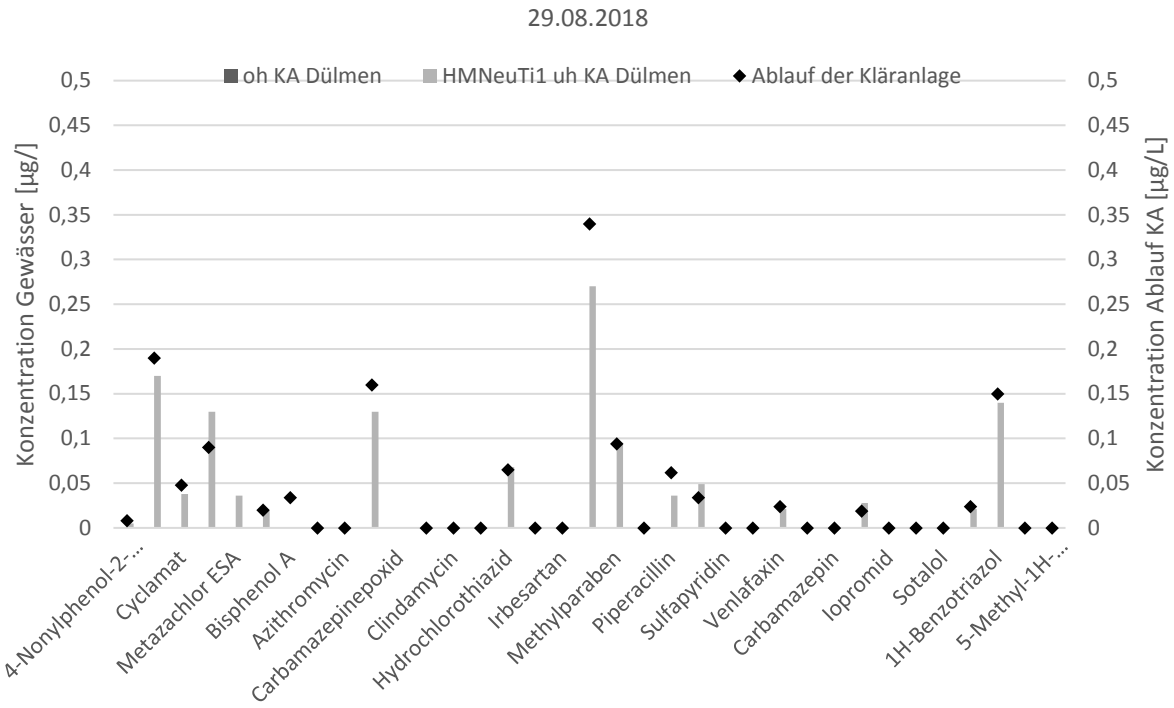

28.06.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Metolachlor ESA
Ibuprofen
Methylparaben
Naproxen
Salicylsäure
Triclosan
Amidotrizoesäure
Bezafibrat
Carbamazepin
Diclofenac
Metoprolol
Sotalol
Sulfamethoxazol
Bisphenol A
Azithromycin
Clindamycin
Erythromycin
Piperacillin
Sulfapyridin
Cyclamat
Acesulfam
Amisulprid
Irbesartan
Metformin
Venlafaxin
4-Methyl-1H-Benzotriazol
5-Methyl-1H-Benzotriazol
Tetramethyldecindiol

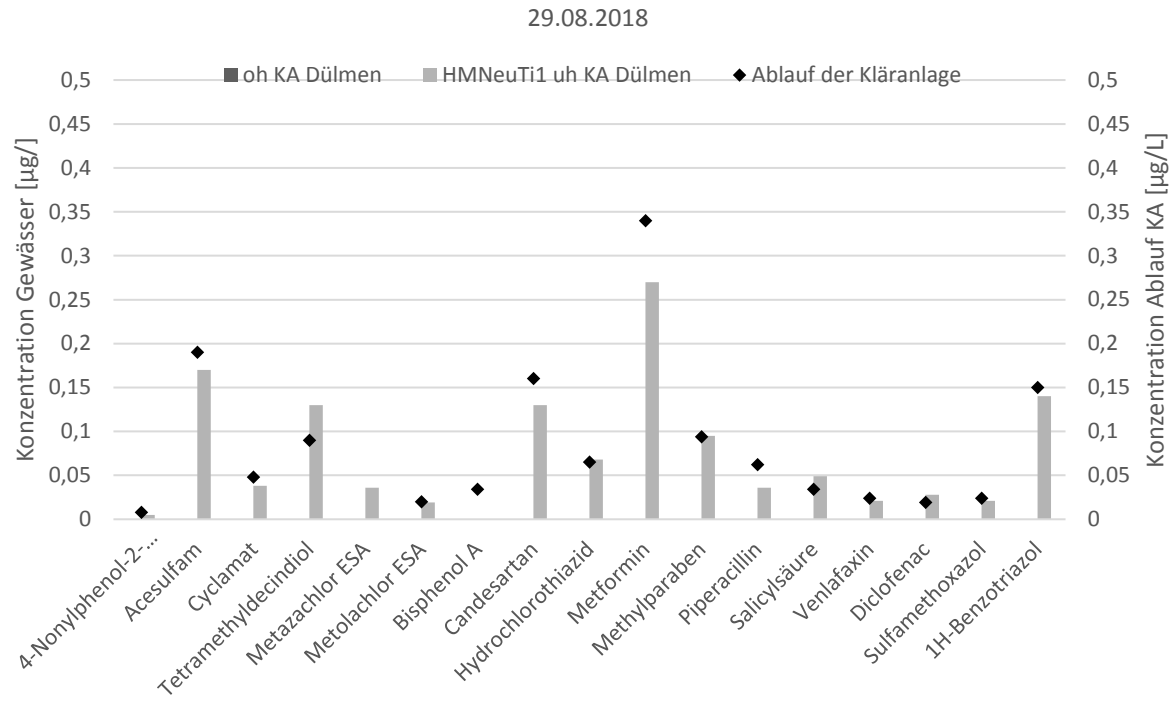

28.06.2017
RÜB Dülmen-Tiberbach uh.
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Perfluoroctansulfonsäure
Iohexol
Iopamidol
Sucralose
4-Formylaminoantipyrin
Candesartan
Gabapentin
Hydrochlorothiazid
1H-Benzotriazol

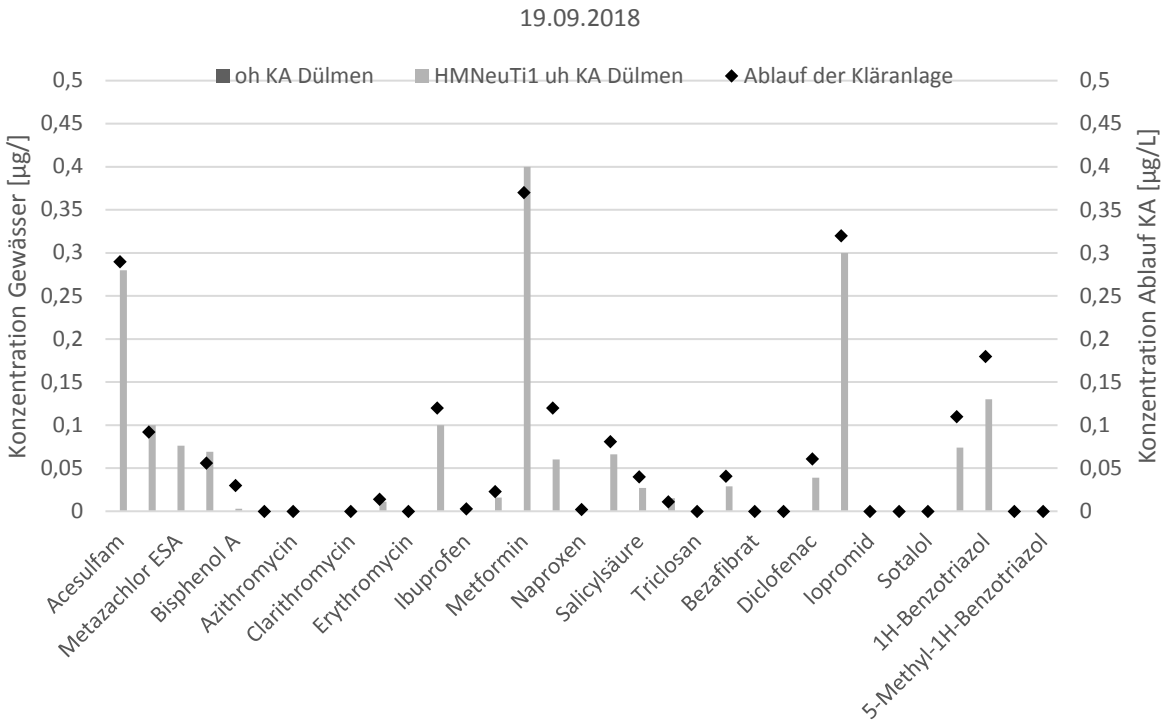
PAK-Dosierung 20 mg/L

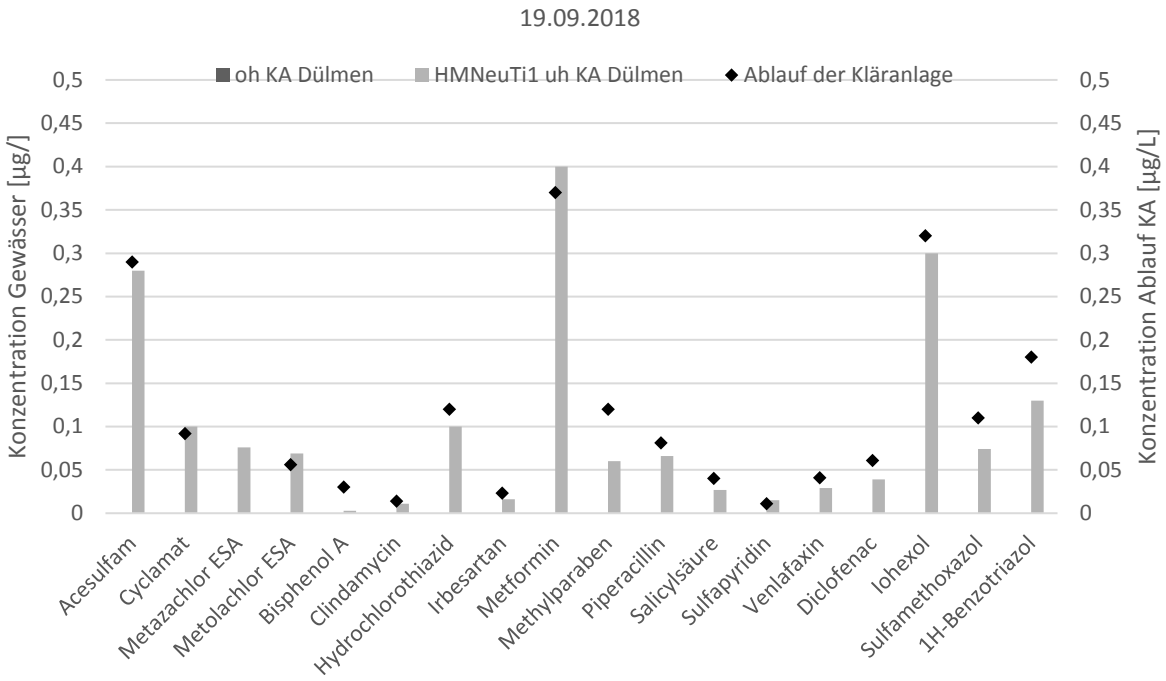


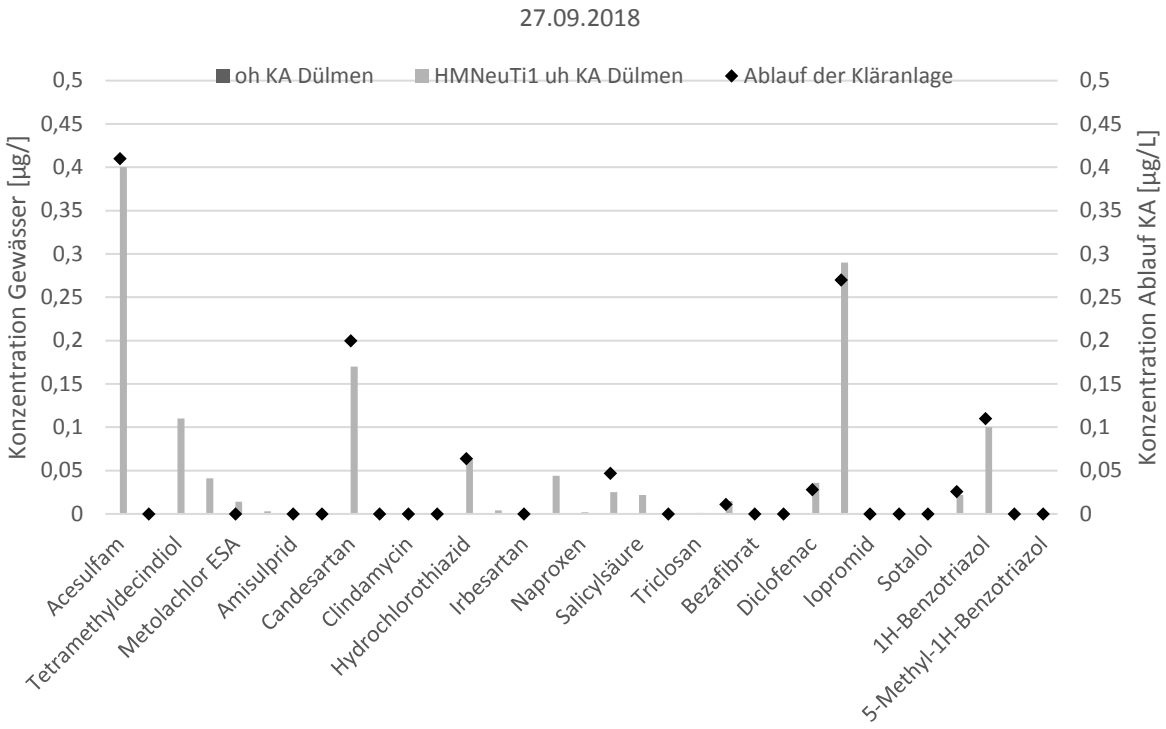



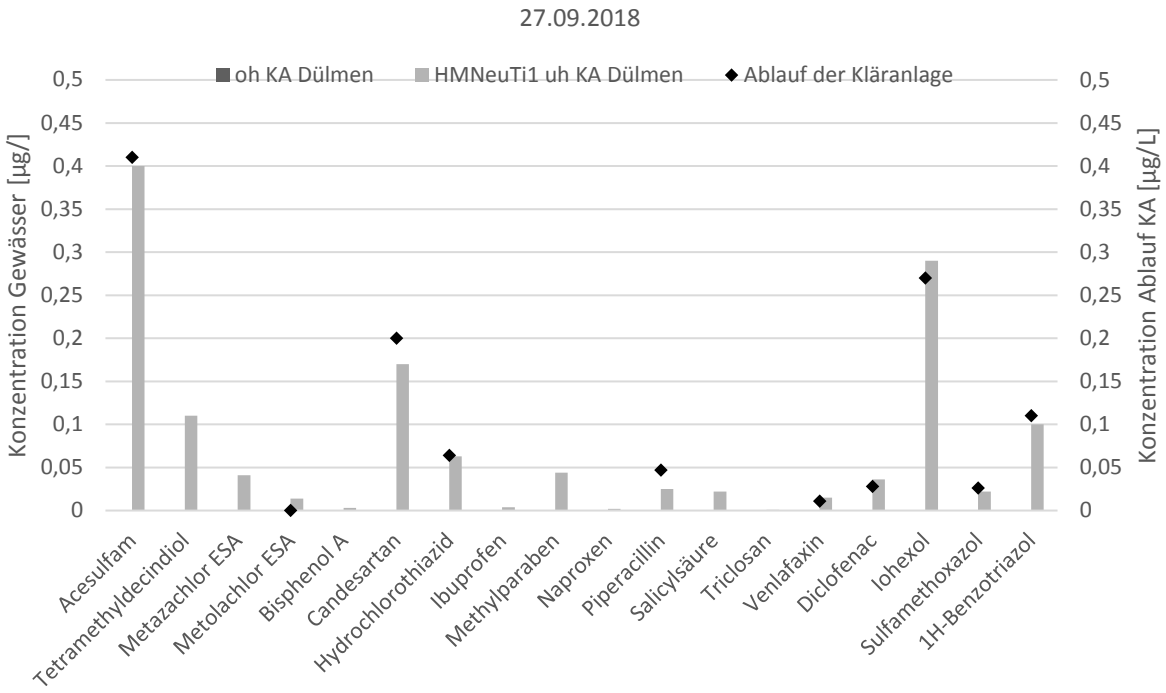

29.08.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
4-Nonylphenol-2-...
Cyclamat
Metazachlor ESA
Bisphenol A
Azithromycin
Carbamazepinepoxid
Clindamycin
Hydrochlorothiazid
Irbesartan
Methylparaben
Piperacillin
Sulfapyridin
Venlafaxin
Carbamazepin
Iopromid
Sotalol
1H-Benzotriazol
5-Methyl-1H-...


29.08.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
4-Nonylphenol-2-...
Acesulfam
Cyclamat
Tetramethyldecindiol
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Bisphenol A
Candesartan
Hydrochlorothiazid
Metformin
Methylparaben
Piperacillin
Salicylsäure
Venlafaxin
Diclofenac
Sulfamethoxazol
1H-Benzotriazol


19.09.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Acesulfam
Metazachlor ESA
Bisphenol A
Azithromycin
Clarithromycin
Erythromycin
Ibuprofen
Metformin
Naproxen
Salicylsäure
Triclosan
Bezafibrat
Diclofenac
Iopromid
Sotalol
1H-Benzotriazol
5-Methyl-1H-Benzotriazol


19.09.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Acesulfam
Cyclamat
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Bisphenol A
Clindamycin
Hydrochlorothiazid
Irbesartan
Metformin
Methylparaben
Piperacillin
Salicylsäure
Sulfapyridin
Venlafaxin
Diclofenac
Iohexol
Sulfamethoxazol
1H-Benzotriazol


27.09.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/l]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Acesulfam
Tetramethyldecindiol
Metolachlor ESA
Amisulprid
Candesartan
Clindamycin
Hydrochlorothiazid
Irbesartan
Naproxen
Salicylsäure
Triclosan
Bezafibrat
Diclofenac
Iopromid
Sotalol
1H-Benzotriazol
5-Methyl-1H-Benzotriazol


27.09.2018
oh KA Dülmen
HMNeuTi1 uh KA Dülmen
Ablauf der Kläranlage
Konzentration Gewässer [µg/l]
Konzentration Ablauf KA [µg/L]
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Acesulfam
Tetramethyldecindiol
Metazachlor ESA
Metolachlor ESA
Bisphenol A
Candesartan
Hydrochlorothiazid
Ibuprofen
Methylparaben
Naproxen
Piperacillin
Salicylsäure
Triclosan
Venlafaxin
Diclofenac
Iohexol
Sulfamethoxazol
1H-Benzotriazol

## 8.2 B: Biologische Begleitungsforschung innerhalb des Projektes „Den Spurenstoffen auf der Spur“