Kurzfassung

„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

1 Einleitung und Zielsetzung

Übergeordnetes Ziel des Forschungsbetriebs war 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 Indikatorstoffe Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol. Neben der PAK-Menge wird der Einsatz von Hilfsmitteln für den Absetzprozess der PAK untersucht und angepasst.

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.

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 zur Spurenstoffelimination eingesetzte Pulveraktivkohle kann trotz nachgeschalteter Filtration nicht vollständig zurückgehalten werden. Dadurch erfolgt ein Eintrag der mit Spurenstoffen beladenen PAK in die aquatische Umwelt mit bisher unbekannten Folgen für die dort lebenden Organismen. Um herauszufinden, ob mit dem Austrag der PAK aus der Kläranlage schädliche Auswirkungen für Lebewesen verbunden sind, wurden in diesem Teil des Projektes verschiedene ökotoxikologische Tests durchgeführt. Zum einen wurden Studien mit verschiedenen Organismen im Labor durchgeführt und zum anderen wurden Proben aus dem Tiberbach genommen, um die Auswirkungen der PAK Stufe auf die biologische Situation vor Ort zu bewerten. Das Ziel dieser Untersuchungen ist eine Abschätzung der Folgen des PAK Austrags auf die aquatische Umwelt.

2 Material und Methoden

2.1 Material und Methoden für AP 1-3

2.1.1 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 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 Norit® SAE SUPER (CABOT Corporation, USA) erfolgt im Zulauf des Kontaktreaktors. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden die PAK-Dosiermengen 5, 8, 10 und 20 mg/L getestet.

In der Dosierschachtanlage zwischen Kontakt- und Sedimentationsbecken werden das das Fällmittel (FM) Ferrifloc (Kronos ecochem, Deutschland) sowie das Flockungshilfsmittels (FHM) Praestol™ A 3040L (Solenis, USA) beigefügt. Die Überschusskohle aus dem Prozess wird abgezogen und in das Belebtschlammbecken der Kläranlage geleitet. 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. Anschließend wird das Abwasser in den Tiberbach eingeleitet wird. Das Fließschema der PAK-Stufe ist in Abbildung 1 dargestellt.

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.

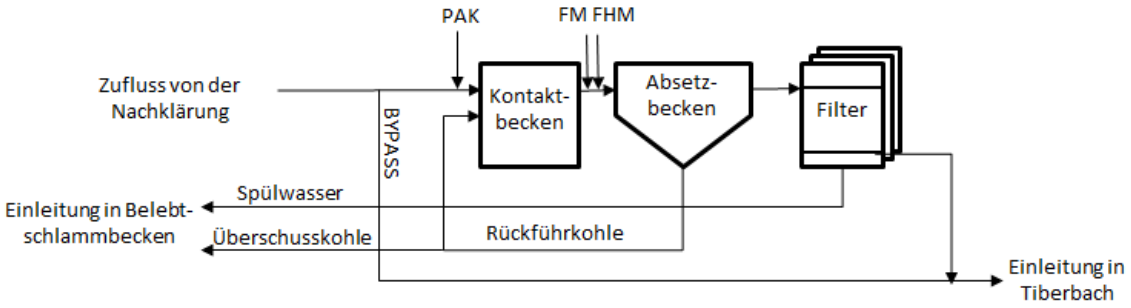

Abbildung 1 Fließschema der nachgeschalteten PAK-Stufe auf der Kläranlage Dülmen

2.1.2 Spurenstoffmessungen im Gewässer

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 Neusträßer 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 Neusträßer Grabens und unterhalb lag die Probenahmestelle etwa 2 km unterhalb der Mündungsstelle.

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.

2.2 Material und Methoden für AP 4

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. Mit Sandfiltern im Labormaßstab wurde nachgewiesen, dass sich der Großteil der ungeflockten Pulveraktivkohle zurückhalten lässt.

Die quantitative Bestimmung von Pulveraktivkohle in Anwesenheit von anderen organischen Wasserinhaltsstoffen ist nicht einfach zu realisieren. 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.

Mit einem 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.

2.3 Bewertung des Einflusses der Aktivkohlestufe auf Gewässer (AP5)

2.3.1 Expositionsversuche mit PAK im Labor

Für die Untersuchungen im Labor wurden akute und chronische Tests mit *Daphnia magna* standardisiert nach OECD 202 und OECD 211 und chronische Tests mit dem Anneliden *Lumbriculus variegatus* nach der OECD Richtlinie 225 durchgeführt. Das Prinzip ist bei allen Tests gleich. Die Organismen werden einer Testsubstanz in mindestens fünf verschiedenen Konzentrationen über einen bestimmten Zeitraum ausgesetzt. Mit den gewonnenen Daten können sogenannte Konzentrations-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. Für die Experimente wurden folgende Testsubstanzen ausgewählt:

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

Bei dem akuten Test mit *Daphnia magna* nach OECD 202 lagen die Testkonzentrationen zwischen 31,25 und 500 mg/L für die PAK-Substanzen. Diclofenac wurde in Konzentrationen von 12,5 bis 200 mg/L exponiert. Für jede Konzentration und die Negativkontrolle wurden 20 Daphnien getestet. Nach 24 und 48 Stunden wurde die Immobilität und Mortalität der Organismen bestimmt. In dem chronischen Test mit *Daphnia magna* nach OECD 211 sind

geringere Konzentrationen eingesetzt worden. Die Konzentrationen für die PAK-Substanzen betrugen 1,25 bis 50 mg/L und für Diclofenac 1 bis 25 mg/L. Pro Konzentration und Kontrolle wurden zehn Daphnien getestet. Während der Exposition wurden die Nachkommen gezählt und 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 Testsubtanzen auf das Wachstum festzustellen. Bei dem Sediment-Wasser Toxizitätstest nach OECD 225 mit *Lumbriculus variegatus* wurde die PAK einem zuvor hergestellten 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. Für jede Konzentration und die Kontrolle wurden vier Replikate mit je zehn Würmern angesetzt. Nach 28 Tagen wurde der Test beendet, die Würmer gezählt und die Biomasse in Form von Trockengewicht bestimmt.

Zusätzlich zu den standardisierten Tests wurde eine Langzeitstudie mit der Körbchenmuschel *Corbicula* sp. durchgeführt. Für diesen Versuch wurden die Muscheln über einen Zeitraum von 10 Wochen unterschiedlichen Mengen PAK-haltigen Sediments ausgesetzt. Für diese Untersuchungen fanden nur die PAK aus der Kläranlage und die unbeladene PAK in den Konzentrationen 1, 10 und 100 mg/L Verwendung. Als Sediment diente mehrfach gewaschener Quarzsand aus dem Baumarkt. In 10 L Plastikaquarien wurden je 60 Muscheln mit 1,4 kg Testsediment und 7 L rekonstituiertem Süßwasser exponiert. Die Tiere wurden wöchentlich gefüttert und in regelmäßigen Abständen fanden Probenahmen statt. 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. Zusätzlich wurde ein Filterexperiment durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Pulveraktivkohle einen negativen Einfluss auf die Filteraktivität der Muscheln hat. Dafür wurde die Filtrationsleistung der Muscheln mittels einer Neutralrotlösung bestimmt.

2.3.2 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 in den Jahren 2013, 2017 und 2018 die ökologische Zustandsklasse des Gewässers oberhalb und unterhalb der Kläranlage 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“).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Spurenstoffeliminationsraten für unterschiedliche PAK-Dosiermengen

In Abbildung 2 sind die mittleren Eliminationsraten der vier unterschiedlichen PAK-Dosiermengen für die Indikatorstoffe vergleichend dargestellt. Bei einer Dosierung von 5 mg/L wurden die die Stoffe Metoprolol und 1H-Benzotriazol zu über 80 % 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.

Im Vergleich zu einer Dosierung von 5 mg/L wurden die Indikatorsubstenzen bei einer PAK-Menge von 8 mg/L deutlich besser eliminiert. 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. 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 %.

Die Erhöhung der Dosierung von 8 mg/L PAK auf 10 mg/L zeigte keine Verbesserung bei den Eliminationsraten. 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 %.

Die Verdoppelung der PAK-Dosierung von 10 auf 20 mg/L führte noch einmal zu einer deutlichen Verbesserung der Eliminationsraten. 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 %.

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 %.

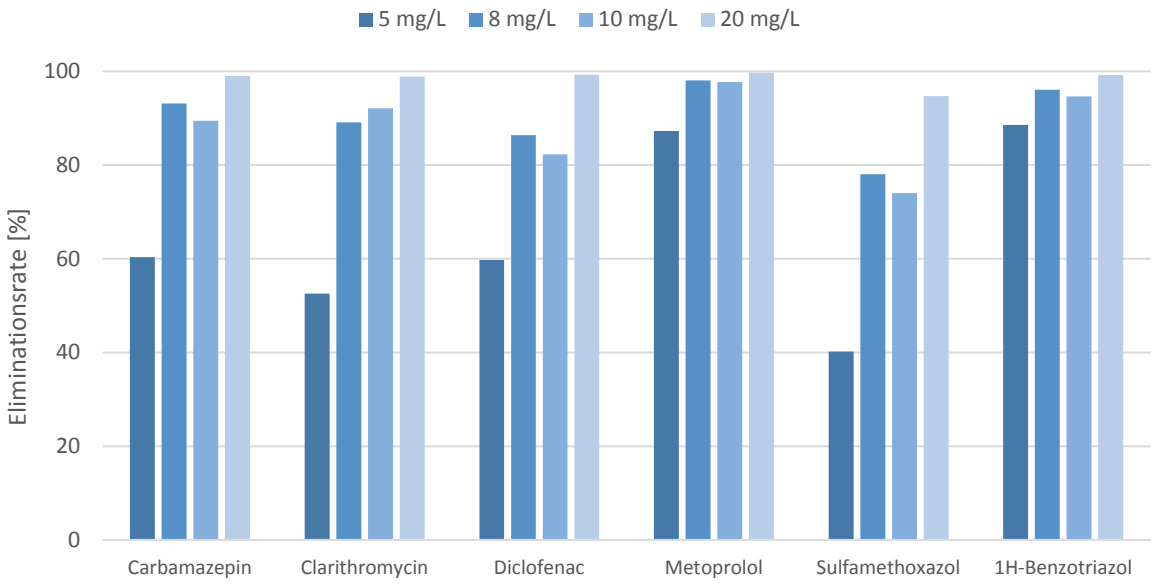

Abbildung 2 Vergleichende Betrachtung der mittleren Eliminationsraten der Indikatorstoffe bei den PAK-Dosierungen von 5, 8, 10 und 20 mg/L bezogen auf den Zulauf Vorklärung im Verhältnis zum Ablauf der PAK-Stufe

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 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.

3.2 Kosten-Nutzen-Analyse

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.

3.3 Spurenstoffe im Gewässer

In Tabelle 1 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.

Tabelle 1 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)	2,5	0,0013	0,43	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

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.

3.4 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 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: 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. 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 lag einzig die Eliminationsrate für Sulfamethoxazol unter 80 %. Gegebenenfalls könnte die PAK-Dosierung weiter reduziert werden, wenn Sulfamethoxazol durch einen anderen, standortspezifischen Spurenstoff ersetzt werden würde.

Auslegungswassermenge: 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.

Probenahme: 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, die dem Rückhalt der PAK dienen, nicht gleichmäßig beschickt wurden. Die unterschiedliche Beschickung war hydraulisch bedingt und führte dazu, dass einer der Filter wesentlich stärker belastet wurde als die anderen. Bei der Auslegung sollte daher auf eine gleichmäßige Verteilungsregelung der Abwasser-ströme geachtet werden.

3.5 Methoden zum Nachweis von PAK in Wässern

Bei der Probennahme von mit PAKhaltigen Wässern, empfiehlt sich die Probenahme mittels Schöpfproben, da sich die Aktivkohle an Kunststoffschläuchen festsetzen kann. Dadurch würde die Probe verfälscht.

Die Thermogravimetrie hat sich als geeignetes Verfahren zur Bestimmung von PAK in Wässern herausgestellt. Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, kann der Großteil der organischen

Begleitsubstanzen zwischen T = 170 °C und 430 °C und das PAK-Signal bei ca. 600 °C verorten werden.

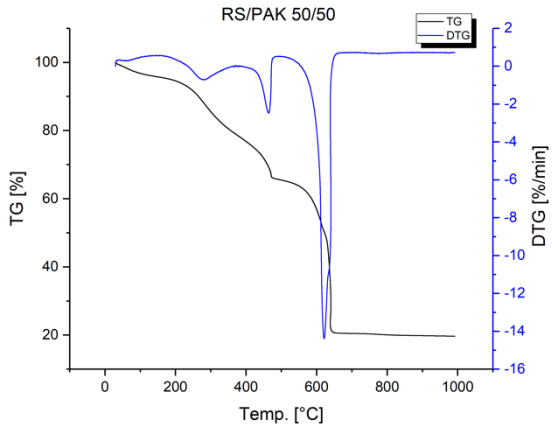

Abbildung 3 TG/DTG-Diagramm Massenverhältnis Rücklaufschlamm (RS)/PAK 50 : 50

Eine Empfindlichkeitssteigerung lässt sich durch die Kombination der Mikrowellenveraschung mit der Thermogravimetrie erreichen. Dabei werden die organischen Bestandteile vor der Analyse mittels Thermogravimetrie in der Mikrowelle pyrolysiert.

Wie in Abbildung 4 beispielhaft, bei einer vorab pyrolysierten Probe aus dem Kontaktbecken in Dülmen, zu sehen ist, gibt es keine signifikanten maximalen 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 bei ca. 530 °C ohne Überlagerung durch störende Signale zu erkennen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass erstens ein nachweisbarer PAK-Anteil in den Proben aus dem Kontaktbecken (Probeentnahmestelle 3) enthalten ist (200 mg PAK/L) und zweitens die Kombination Mikrowellenveraschung – Thermogravimetrie zu einer Abtrennung der störenden Begleitsubstanzen und somit zu einer verbesserten Empfindlichkeit des Verfahrens führt. Dies spiegelt sich auch im Ergebnis eines eindeutigeren Peaks wider.

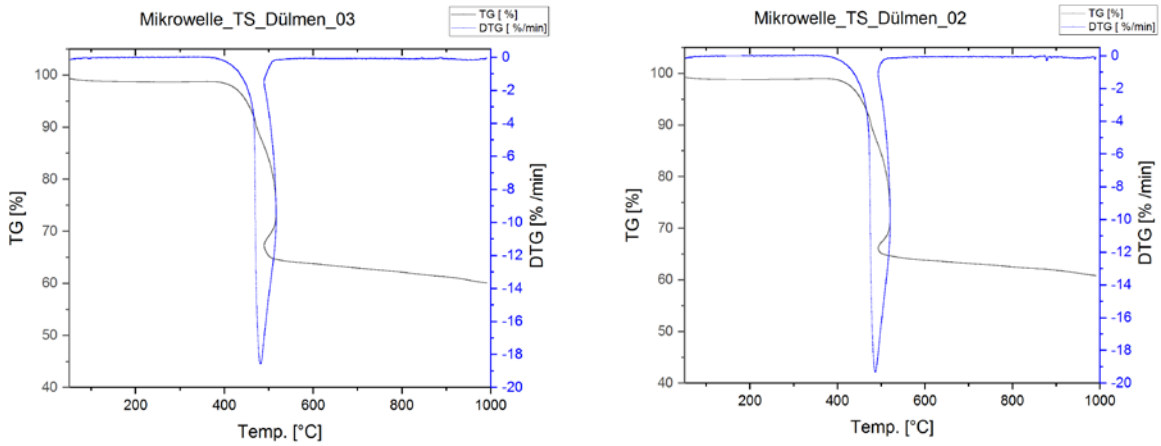

Abbildung 4 TG/DTG-Messkurven einer Probe aus dem Kontaktbecken der PAK-Stufe nach der Mikrowellen-Veraschung

3.6 Bewertung des Einflusses der Aktivkohlestufe auf Gewässer (AP5)

3.6.1 Expositionsversuche mit PAK im Labor

Bei den akuten Versuchen mit *Daphnia magna* zeigten sich nur bei der PAK aus der Kläranlage keine negativen Effekte in Bezug auf Immobilisation und Mortalität. Alle anderen Testsubstanzen wirkten sich negativ auf die Daphnien aus. Der EC_{50} Wert für die unbeladene PAK liegt nach 48 Stunden bei 217 mg/L und für die Diclofenac beladene PAK deutlich höher bei 414 mg/L. Das bedeutet, dass die unbeladene PAK eine höhere Toxizität aufweist. Ein EC_{50}-Wert für die PAK aus der Kläranlage konnte nicht berechnet werden, da die Daphnien nicht auf die Exposition reagierten. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass die Tiere in allen PAK-Expositionen PAK in ihr Verdauungssystem aufgenommen haben. In den chronischen Untersuchungen mit *Daphnia magna* zeigten sich bei der unbeladenen und der mit Diclofenac beladenen PAK Effekte auf die Reproduktion. Der EC_{50}-Wert liegt für beide Substanzen bei 5,1 mg/L. Das bedeutet, bei diesem Wert haben die exponierten Daphnien 50 % weniger Nachkommen als die Kontrolltiere. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Muttertiere deutlich kleiner waren als die Tiere aus der Kontrolle. Bei der PAK aus der Kläranlage zeigten sich diese Effekte nicht. Es konnten keine negativen Auswirkungen auf die Reproduktion oder das Wachstum festgestellt werden, obwohl die PAK in das Verdauungssystem aufgenommen wurde.

In den Experimenten mit dem Anneliden *Lumbriculus variegatus* wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt. Auch hier zeigte sich der größte Effekt bei der unbeladenen PAK. Der EC_{50}-Wert für die Reproduktionsinhibition liegt bei 1,8 mg/g und für die Wachstumsinhibition bei 1,7 mg/g. Für die Diclofenac beladene PAK liegen die Werte bei 3,0 und 2,5 mg/g. Die entsprechenden Werte für die PAK aus der Kläranlage konnten auch hier nicht berechnet werden, weil kein negativer Effekt festgestellt werden konnte.

In der Langzeitstudie mit der Körbchenmuschel *Corbicula* sp. wurden nach zehn Wochen PAK Exposition die Biomarker in den Organismen analysiert. 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 war das Signal in allen Gruppen zu schwach, 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. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen wurde an verschiedenen Zeitpunkten die Filtrationsleistung der Muscheln ermittelt. Auch hier konnten keine Unterschiede zwischen Muscheln aus der Kontrollgruppe und denen, die mit unbeladener PAK oder der PAK aus der Kläranlage exponiert wurden, festgestellt werden. Insgesamt hatte in diesem Versuch das Vorhandensein der PAK keinen negativen Effekt auf die Muscheln.

3.6.2 Freilanduntersuchungen mit Makrozoobenthos aus dem Tiberbach

In diesen Untersuchungen wurde an den Probenahmestellen vor und hinter der Kläranlage nur eine verarmte Zusammensetzung der Makrozoobenthos-Gemeinschaften vorgefunden. Von 2013 bis 2018 konnte keine Veränderung des ökologischen Zustandes festgestellt werden. Es wurden hauptsächlich belastungstolerante Arten vorgefunden und die ökologische Zustandsklasse wurde sowohl oberhalb als auch unterhalb der Kläranlage als schlecht oder unbefriedigend bewertet. 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 des ökologischen Zustandes im Tiberbach durch die Aufrüstung der Kläranlage mit der vierten Reinigungsstufe festzustellen.

Zudem sollte mit diesen Untersuchungen untersucht werden, ob durch den Austrag der eingesetzten Pulveraktivkohle negative Auswirkungen auf aquatische Organismen zu erwarten sind. Anhand der hier durchgeführten Experimente konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass von der eingesetzten PAK eine Gefahr für aquatische Organismen ausgeht.