

# Abschlussbericht

an das



Ministerium für Umwelt  
und Naturschutz, Landwirtschaft  
und Verbraucherschutz des  
Landes Nordrhein-Westfalen

# NRW.

zum Forschungsvorhaben

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination  
von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen

Phase 3

Gefördert vom Ministerium  
für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: Dezember 2006 - Januar 2008

Technische Universität Dortmund

Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik

März 2008

## Impressum

### Inhaltliche Bearbeitung

Technische Universität Dortmund  
Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen  
Prof. Dr.-Ing. Hans Fahlenkamp  
Dipl.-Ing. Tobias Nöthe  
Dipl.-Ing. Norman Nowotny  
Dipl.-Ing. Martin Launer

### Projektberatung

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW  
Fachbereich 76 Kommunales und industrielles Abwasser, IGS  
Dr. Hans-Dieter Stock

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf  
Chemisch Biologische Laboratorien  
Dr. Bernd Pehl

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Abwasserinstitut  
Dr. Andrea Poppe

ITT WEDECO GmbH  
Forschung & Entwicklung  
Dr. Achim Ried

### Unterauftragnehmer / Laboratorien

Deutsche Projekt Union GmbH, Köln  
Dipl.-Ing. Axel A. Jacker  
Dipl.-Ing. Evangelos Kemalides,  
Dipl.-Ing. Sandra Ante,  
Stefan Ingenhaag,  
Prof. Dr. Clemens von Sonntag,  
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM), Leipzig

Technische Universität Dortmund  
INFU, Institut für Umweltforschung  
Prof. Dr. Michael Spittler  
Dr. Sebastian Zühlke, Dr. Axel Ligon

Universität Frankfurt am Main  
Fachbereiches Biowissenschaften  
Abteilung Aquatische Ökotoxikologie des  
Instituts für Ökologie, Evolution und Diversität  
Prof. Dr. Jörg Oelmann

Zweckverband Landeswasserversorgung,  
Langenau  
Betriebs- und Forschungslaboratorium  
Dr. Walter H. Weber

Ruhrverband KdöP, Essen  
Instrumentelle Analytik  
Dipl.-Chem. Hans-Dietrich Eschke

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für  
Wasserforschung gGmbH, Mülheim  
Wasserqualität, Anorganische Analytik  
Dr. Ulrich Borchers

Universität Duisburg-Essen  
Fachbereich Chemie  
Instrumentelle Analytik  
Prof. Dr. Torsten C. Schmidt,  
Dr. Myint Myint Sein

## Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>7</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>12</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>17</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>20</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>23</b>
1.1 Veranlassung.....	23
1.2 Thema und Ziel des Forschungsvorhabens.....	24
1.3 Beteiligte Institutionen zur Durchführung der Phase III des Forschungs vorhabens .....	25
<b>2 Derzeitiger Kenntnisstand .....</b>	<b>27</b>
2.1 <b>Stand von Wissenschaft und Technik bzgl. Deponiesicker-, Trink- und Abwasser.....</b>	<b>27</b>
2.1.1 <i>Eliminierung von umweltrelevante Spurenstoffen während der mechanschen Abwasserreinigung .....</i>	<i>27</i>
2.1.2 <i>Abbauverhalten von umweltrelevante Spurenstoffen während der biologischen Abwasserreinigung .....</i>	<i>28</i>
2.1.3 <i>Stand der Technik zur Uferfiltrataufbereitung im Rheintal zum Zweck der Trinkwassergewinnung.....</i>	<i>32</i>
2.1.4 <i>Einsatz von Aktivkohle bei der Eliminierung von organischen Spurenstoffen .....</i>	<i>34</i>
2.1.5 <i>Einsatz von oxidativen Verfahren bei der Eliminierung von organischen Spurenstoffen .....</i>	<i>35</i>
2.2 <b>Eigene O<sub>3</sub>- und AC-Laborversuche aus Phase II [FAH06].....</b>	<b>40</b>
<b>3 Projektablauf .....</b>	<b>46</b>
3.1 <b>HTK als Technologieträger .....</b>	<b>46</b>
3.2 <b>Messprogramm .....</b>	<b>50</b>
3.3 <b>Analytik .....</b>	<b>54</b>

3.3.1	<i>Bestimmung von Bromat</i> .....	54
3.3.2	<i>Bestimmung der estrogenen Steroide</i> .....	55
3.3.3	<i>Konjugierte Hormone</i> .....	56
3.3.4	<i>Bestimmung der Röntgenkontrastmittel</i> .....	62
3.3.5	<i>Bestimmung der perfluorierten Tenside</i> .....	62
3.3.6	<i>Bestimmung der Arzneimittelrückstände</i> .....	63
3.3.7	<i>Bestimmung der Industriechemikalien</i> .....	64
3.3.8	<i>Bestimmung der endokrinen Aktivität</i> .....	65
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse Ozon</b> .....	<b>68</b>
4.1	<b>Die Blasensäule – Apparative Aspekte und Betriebszustände</b> .....	<b>68</b>
4.1.1	<i>Betriebszustände</i> .....	69
4.1.2	<i>Gasdispersion</i> .....	71
4.2	<b>Versuchdurchführung</b> .....	<b>72</b>
4.3	<b>Messergebnisse/Interpretation</b> .....	<b>77</b>
4.3.1	<i>Bromat</i> .....	77
4.3.2	<i>Summenparameter</i> .....	80
4.3.3	<i>Estrogene</i> .....	81
4.3.4	<i>Moschusduftstoffe</i> .....	82
4.3.5	<i>Organophosphate</i> .....	83
4.3.6	<i>Pharmazeutika</i> .....	84
4.3.7	<i>Phenolische Verbindungen</i> .....	89
4.3.8	<i>Phthalate</i> .....	91
4.3.9	<i>Röntgenkontrastmittel</i> .....	92
4.3.10	<i>DCEP, Triclosan</i> .....	93
4.3.11	<i>Estrogene und androgene Aktivität, Zytotoxizität und Mutagenität</i> .....	94
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse PAC</b> .....	<b>97</b>
5.1	<b>Auslegungsmerkmale und apparative Umsetzung</b> .....	<b>97</b>
5.2	<b>Elimination organischer Schadstoffe durch das Belebungsverfahren</b> .....	<b>100</b>
5.2.1	<i>Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene</i> .....	100
5.2.2	<i>Phenole</i> .....	103
5.2.3	<i>Organophosphate</i> .....	104
5.2.4	<i>Phthalate</i> .....	105
5.2.5	<i>Moschusduftstoffe</i> .....	106

5.2.6	<i>Perfluorierte Tenside</i> .....	107
5.2.7	<i>Sonstige Stoffe</i> .....	108
5.2.8	<i>Zusammenfassung der Eliminationswirkung des Belebungsverfahrens</i> .....	109
5.2.9	<i>Messdaten</i> .....	111
<b>5.3</b>	<b>Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe durch Zudosierung pulverisierter Aktivkohle (PAC) in die Belegung</b> .....	<b>111</b>
5.3.1	<i>Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene</i> .....	111
5.3.2	<i>Organophosphate</i> .....	118
5.3.3	<i>Trendbewertung der PAC-Elimination auf die konventionell nur mäßig abzuscheidenden Spurenstoffe</i> .....	120
<b>6</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse GAC</b> .....	<b>121</b>
<b>6.1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>121</b>
<b>6.2</b>	<b>Untersuchungsmethodik mit besonderem Bezug zur Aufskalierung der GAC-Verfahrensstufe</b> .....	<b>121</b>
<b>6.3</b>	<b>Grundlagen der Adsorptionsmechanismen</b> .....	<b>122</b>
6.3.1	<i>Modell „Film-Homogene Diffusion“</i> .....	125
6.3.2	<i>Adsorptionsgleichgewicht bei Einzelstoff- und Vielstoff-Adsorption</i> .....	127
<b>6.4</b>	<b>Grundlagen der Stofftransportmechanismen für die Adsorption</b> .....	<b>128</b>
6.4.1	<i>Kornvolumen-Adsorption und Oberflächendiffusion</i> .....	128
6.4.2	<i>Stofftransport zwischen Adsorbenskornoberfläche und umgebender Lösung („Äußerer Stofftransport“)</i> .....	131
<b>6.5</b>	<b>Simulationsumgebung</b> .....	<b>133</b>
<b>6.6</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b> .....	<b>134</b>
6.6.1	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	135
<b>6.7</b>	<b>Beschreibung des DOC-Durchbruchverhaltens</b> .....	<b>137</b>
<b>6.8</b>	<b>Durchbruchverhalten der Spurenstoffe</b> .....	<b>139</b>
6.8.1	<i>Vorgehen beim Beschreiben des Spurenstoffverhaltens</i> .....	139
6.8.2	<i>Auswertbare Messergebnisse</i> .....	140
6.8.3	<i>Vollständig adsorbierbare Stoffe ohne Durchbruch</i> .....	148
6.8.4	<i>Nicht auswertbare experimentelle Ergebnisse</i> .....	149
<b>6.9</b>	<b>Kostenschätzung</b> .....	<b>151</b>

<b>7</b>	<b>Kostenbetrachtung .....</b>	<b>153</b>
<b>7.1</b>	<b>Annahmen und Randbedingungen .....</b>	<b>153</b>
<b>7.2</b>	<b>Variante A: Elimination der Spurenstoffe durch ein nachgeschaltete GAC-Aktivkohlefilter .....</b>	<b>156</b>
<b>7.3</b>	<b>Variante B: Ozonung.....</b>	<b>163</b>
<b>7.4</b>	<b>Variante C: Simultane PAC-Dosierung .....</b>	<b>168</b>
<b>7.5</b>	<b>Sensitivitätsanalyse.....</b>	<b>171</b>
<b>7.6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>173</b>
<b>8</b>	<b>Eliminationswirkung von Aktivkohle und Ozonung im Quervergleich.....</b>	<b>176</b>
<b>9</b>	<b>Empfehlenswerte F&amp;E-Maßnahmen zur Ergänzung .....</b>	<b>183</b>
<b>10</b>	<b>Fazit.....</b>	<b>184</b>
<b>11</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>186</b>
<b>12</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>203</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Überblick der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet nach Volumenstrom .....	32
Tabelle 2-2:	Elimination der betrachteten Stoffe bei verschiedenen Behandlungsverfahren; die bei ‚Adsorption‘ und ‚Oxidation‘ ausgewiesenen Messergebnisse sind über Laborversuche ermittelt .....	41
Tabelle 3-1:	Betriebsparameter der Versuchsreihen A, B und C .....	48
Tabelle 3-2:	Zeitliche Verteilung der Messblöcke .....	50
Tabelle 3-3:	Messprogramm der Versuche zur Ozonung des Kläranlagenablaufs .....	51
Tabelle 3-4:	Messprogramm der Versuche mit einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter .....	52
Tabelle 3-5:	Messprogramm der Versuche zur simultanen Dosierung von PAC in die Belegung .....	53
Tabelle 3-6:	Parametrierung für die Bestimmung von Bromat .....	55
Tabelle 3-7:	Parametrierung zur Bestimmung der estrogenen Steroide .....	55
Tabelle 3-8:	Zusammenstellung der Konzentrationen ( $\mu\text{g/l}$ ) technischer Phenole und der ermittelten Estrogenität (YES Test / $\text{ng E}_2$ -Äquivalent (EEQ)/l) .....	58
Tabelle 3-9:	Parametrierung zur Bestimmung der Röntgenkontrastmittel .....	62
Tabelle 3-10:	Parametrierung zur Bestimmung der perfluorierten Tenside .....	63
Tabelle 3-11:	Parametrierung zur Bestimmung der Arzneimittelrückstände .....	63
Tabelle 3-12:	Parametrierung zur Bestimmung der Industriechemikalien .....	64
Tabelle 3-13:	Parametrierung der YES und YAS .....	66
Tabelle 3-14:	Parametrierung der Vorwärtsmutationstests .....	67
Tabelle 4-1:	Geräteliste .....	75
Tabelle 4-2:	Messprinzipien der Geräte .....	76
Tabelle 4-3:	Messblock 1: YES, YAS, Zytotoxizität und Mutagenität .....	95
Tabelle 4-4:	Messblock 2: YES, YAS, Zytotoxizität und Mutagenität .....	96
Tabelle 5-1:	Eigenschaften der pulverisierten Aktivkohle des Typs NORIT SAE SUPER [NOR07] .....	97
Tabelle 5-2:	Auswahl der zu untersuchenden Substanzen bezüglich einer verbesserten Elimination durch Zugabe von pulverisierter Aktivkohle in die MBR-Stufe .....	111
Tabelle 6-1:	Eigenschaften von Aktivkohlefestbettadsorber .....	134
Tabelle 6-2:	Stoffeigenschaften Aktivkohle .....	135

Tabelle 6-3 :	Adsorptionseigenschaften der Abwassermatrix .....	138
Tabelle 6-4:	Adsorptionseigenschaften der organischen Spurenstoffe .....	143
Tabelle 6-5:	Aus Gleichgewichtsdaten ermittelte Freundlichparameter .....	150
Tabelle 7-1:	Volumenströme der Modellkläranlagen .....	154
Tabelle 7-2:	Nutzungszeiträume .....	155
Tabelle 7-3:	Investitions- und Betriebskosten für das Zulaufpumpwerk zum Sandfilter .....	156
Tabelle 7-4:	Investitions- und Betriebskosten für einen kontinuierlich gespülten Sandfilter .....	159
Tabelle 7-5:	Investitions- und Betriebskosten für ein Aktivkohlefilter .....	162
Tabelle 7-6:	Investitions- und Betriebskosten für das Zulaufpumpwerk zur Ozonungsstufe .....	163
Tabelle 7-7:	Investitions- und Betriebskosten für die Ozonung .....	166
Tabelle 7-8:	Spezifische Jahreskosten für die thermische Behandlung von entwässerten Klärschlammen [PIN06] .....	169
Tabelle 7-9:	Investitions- und Betriebskosten für die simultane Zudosierung von pulverisierter Aktivkohle in die Belebung .....	169
Tabelle 7-10:	Investitions- und Betriebskosten eines kontinuierlich gespülten Sandfilters - zusammengefasst .....	171
Tabelle 7-11:	Zusammenstellung der spezifischen Kosten für GAC, Ozonung und PAC (40 mg/l) .....	174
Tabelle 8-1:	Aktivkohlefestbettlaufzeiten und Ozonolyse-Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe .....	176
Tabelle 13-1:	Messwerte von HHCB im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	203
Tabelle 13-2:	Messwerte von AHTN im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	203
Tabelle 13-3:	Messwerte von tBP im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	204
Tabelle 13-4:	Messwerte von Nonylphenol im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	204
Tabelle 13-5:	Messwerte von Bisphenol A im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	205
Tabelle 13-6:	Messwerte von Triclosan im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	205
Tabelle 13-7:	Messwerte von Iohexol im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	206
Tabelle 13-8:	Messwerte von Iopamidol im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	206
Tabelle 13-9:	Messwerte von Iopromid im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	207
Tabelle 13-10:	Messwerte von Iomeprol im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	207
Tabelle 13-11:	Messwerte von Amidotrizoesäure im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	207
Tabelle 13-12:	Messwerte von BBzP im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	208



Tabelle 13-13: Messwerte von TBEP im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	208
Tabelle 13-14: Messwerte von TPP im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	209
Tabelle 13-15: Messwerte von TiBP im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	209
Tabelle 13-16: Messwerte von AAA im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	210
Tabelle 13-17: Messwerte von FAA im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	211
Tabelle 13-18: Messwerte von Phenazon im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	212
Tabelle 13-19: Messwerte von Carbamazepin im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	213
Tabelle 13-20: Messwerte von Diclofenac im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	214
Tabelle 13-21: Messwerte von Ibuprofen im Zu- und Ablauf der Ozonung .....	215
Tabelle 13-22: Messwerte von Sulfamethoxazol im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	215
Tabelle 13-23: Messwerte von Naproxen im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	216
Tabelle 13-24: Messwerte von Bezafibrat im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	217
Tabelle 13-25: Messwerte von Clofibrinsäure im Zu- und Ablauf der Ozonung.....	218
Tabelle 13-26: Messdaten der Phthalate und Phenole vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2) .....	219
Tabelle 13-27: Messdaten der Pharmaka vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2).....	221
Tabelle 13-28: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2).....	224
Tabelle 13-29: Messdaten der Organophosphate vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2) .....	226
Tabelle 13-30: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2) .....	227
Tabelle 13-31: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2) .....	229
Tabelle 13-32: Messdaten der perfluorierte Tenside vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2) .....	230
Tabelle 13-33: Messdaten der Phthalate und Phenole zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR.....	231
Tabelle 13-34: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR .....	232
Tabelle 13-35: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR .....	234
Tabelle 13-36: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR .....	235
Tabelle 13-37: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR .....	236

Tabelle 13-38: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR .....	237
Tabelle 13-39: Messdaten der Pthalate und Phenole zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	237
Tabelle 13-40: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	239
Tabelle 13-41: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	240
Tabelle 13-42: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	241
Tabelle 13-43: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Tricloran zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	242
Tabelle 13-44: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	243
Tabelle 13-45: Messdaten der perfluorierte Tenside zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR .....	243
Tabelle 13-46: Messdaten der Phthalate und Phenole zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR.....	244
Tabelle 13-47: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR .....	245
Tabelle 13-48: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR .....	247
Tabelle 13-49: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR .....	248
Tabelle 13-50: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR .....	249
Tabelle 13-51: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR .....	250
Tabelle 13-52: Messwerte von Carbamazepin mit $c_0 = 5173$ ng/l .....	250
Tabelle 13-53: Messwerte von Tramadol mit $c_0 = 693$ ng/l .....	251
Tabelle 13-54: Messwerte von AHTN mit $c_0 = 0,18$ ng/l.....	251
Tabelle 13-55: Messwerte von Phenazon mit $c_0 = 93$ ng/l .....	251
Tabelle 13-56: Messwerte von FAA mit $c_0 = 4442$ ng/l.....	252
Tabelle 13-57: Messwerte von AAA mit $c_0 = 13,5$ ng/l .....	252
Tabelle 13-58: Messwerte von Sulfamethoxazol mit $c_0 = 5,34$ ng/l.....	252
Tabelle 13-59: Messwerte von TCEP mit $c_0 = 6,33$ µg/l.....	253
Tabelle 13-60: Messwerte von HHCB mit $c_0 = 8,88$ µg/l .....	253

Tabelle 13-61: Messwerte von TDCP mit $c_0 = 0,79 \mu\text{g/l}$ .....	253
Tabelle 13-62: Messwerte von TBP mit $c_0 = 1,59 \mu\text{g/l}$ .....	253
Tabelle 13-63: Messwerte von Nonylphenol mit $c_0 = 2,47 \mu\text{g/l}$ .....	254
Tabelle 13-64: Messwerte von TBEP mit $c_0 = 8,99 \mu\text{g/l}$ .....	254
Tabelle 13-65: Messwerte von Iohexol mit $c_0 = 3,89 \mu\text{g/l}$ .....	254
Tabelle 13-66: Messwerte von Iomeprol mit $c_0 = 19,18 \mu\text{g/l}$ .....	255
Tabelle 13-67: Messwerte von Iopromid mit $c_0 = 6,83 \mu\text{g/l}$ .....	255
Tabelle 13-68: Stoffdaten für die Korrelationen.....	255

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Vergleich der Prozessabläufe der einzelnen Wasserwerke .....	33
Abbildung 2-2: Vergleich von KW-Ablaufwerten mit im Laborbetrieb getesteten Abwasserproben für die Techniken Ozonung und Aktivkohleadsorption .....	43
Abbildung 2-3: Spurenstoff- und CSB-Elimination mittels O <sub>3</sub> -Blasensäule in konventionell gereinigten Abwasser;.....	44
Abbildung 2-4: Simultane Spurenstoff- und DOC-Gleichgewichtsadsorption in konventionell gereinigtem Abwasser bei Aktivkohlezudosierung bis 10 mg/l.....	45
Abbildung 3-1: Aufbau der HTK Neuss .....	47
Abbildung 3-2: Fließbild der HTK Neuss mit Angabe der Volumenströme und Probenahmestellen .....	49
Abbildung 3-3: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test, E <sub>2</sub> äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd als Funktion von Z <sub>spezifisch</sub> ([O <sub>3</sub> ]/[DOC] mg l <sup>-1</sup> /mg l <sup>-1</sup> ). DOC = 16 mg/l. ....	59
Abbildung 3-4: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test, E <sub>2</sub> äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Köln-Stammheim als Funktion von Z <sub>spezifisch</sub> ([O <sub>3</sub> ]/[DOC] mg l <sup>-1</sup> /mg l <sup>-1</sup> ). DOC = 7,6 mg/l. ....	59
Abbildung 3-5: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test, E <sub>2</sub> äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Bottrop als Funktion von Z <sub>spezifisch</sub> ([O <sub>3</sub> ]/[DOC] mg l <sup>-1</sup> /mg l <sup>-1</sup> ). DOC = 9,5 mg/l. ....	60
Abbildung 4-1: Einfache Blasensäule.....	68
Abbildung 4-2: Zirkulationsströmung (schematisch).....	70
Abbildung 4-3: Betriebszustände in Blasensäulen [DEC85].....	71
Abbildung 4-4: Typischer Verlauf des Gasgehalts bei Loch- und Sinterplattenbegasung .....	72
Abbildung 4-5: R&I Fließbild der Ozonierungsanlage in der HTK Neuss .....	74
Abbildung 4-6: Bromatbildung bei der Ozonung von Abwasser (MBR HTK Neuss, DOC = 11,1 mg/l, [Br <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> = 110 µg/l) .....	78
Abbildung 4-7: Bromatbildung in einem Berliner Abwasser (DOC = 4,2 mg/l) bei Ozondosen von 10 mg/l und 20 mg/l in Gegenwart von variierenden Mengen an zugesetztem Bromid.....	78
Abbildung 4-8: Steigung des Anstiegs der Bromatbildung .....	79

Abbildung 4-9: Ozondosis, bei der der Bromatgrenzwert (10 µg/l) erreicht wird als Funktion des DOC .....	80
Abbildung 4-10: Elimination von DOC, CSB, SAK <sub>254</sub> und SAK <sub>436</sub> bei steigendem Z <sub>spez</sub> .....	81
Abbildung 4-11: Elimination der Moschusduftstoffe HHCB und AHTN .....	82
Abbildung 4-12: Elimination der Organophosphate bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	83
Abbildung 4-13: Elimination von FAA und AAA (Metabolite der Pyrazolonderivate) bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	84
Abbildung 4-14: Elimination von Bezafibrat und Clofibrinsäure bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	85
Abbildung 4-15: Elimination von Carbamazepin bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	86
Abbildung 4-16: Elimination von Naproxen bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	87
Abbildung 4-17: Elimination von Diclofenac (links) und Ibuprofen (rechts) bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	87
Abbildung 4-18: Elimination von Phenazon bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	88
Abbildung 4-19: Elimination des Antibiotikums bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	89
Abbildung 4-20: Elimination von Butylphenol bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	90
Abbildung 4-21: Elimination von Nonylphenol und Bisphenol A bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	90
Abbildung 4-22: Elimination von BBzP bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	91
Abbildung 4-23: Elimination von Röntgenkontrastmitteln bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	92
Abbildung 4-24: Elimination von Iopromid bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	93
Abbildung 4-25: Elimination von Triclosan bei verschiedenen Ozonzehrungen .....	94
Abbildung 5-1: Fließbild der HTK mit simultaner Dosierung von PAC in den MBR der Straße 1 .....	99
Abbildung 5-2: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Pharmaka in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 17 - 49 .....	101
Abbildung 5-3: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Röntgenkontrastmittel in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 9 - 12 .....	102
Abbildung 5-4: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Estrogene in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 7 - 12 .....	103
Abbildung 5-5: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Phenole in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 14 - 49 .....	104

Abbildung 5-6: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Organophosphate in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 49 .....	105
Abbildung 5-7: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Phthalate in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 47 .....	106
Abbildung 5-8: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Moschusduftstoffe in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 49 .....	107
Abbildung 5-9: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der perfluorierten Tenside in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 3 - 4 .....	108
Abbildung 5-10: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) von DCPA und Triclosan in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 49 .....	109
Abbildung 5-11: Elimination der untersuchten Substanzen durch ein konventionelles Belebungsverfahren .....	110
Abbildung 5-12: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Sulfamethoxazol ( n = 10 - 13) und Carbamazepin ( n = 12 - 14) .....	113
Abbildung 5-13: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Diclofenac ( n = 12 - 14) und Tramadol ( n = 12 - 14) .....	115
Abbildung 5-14: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von AAA ( n = 11 - 14) und FAA ( n = 9 - 14) .....	116
Abbildung 5-15: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Estron ( n = 2 - 3) .....	117
Abbildung 5-16: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von TCPP ( n = 12 - 14) und TCEP ( n = 12 - 14) .....	119
Abbildung 6-1: Schema der Vorgehensweise zur Verfahrensaufskalierung .....	122
Abbildung 6-2: Konzentrationsprofil und daraus hervorgehende Durchbruchskurve in einem Festbettadsorber .....	123
Abbildung 6-3: Schematische Darstellung der Stofftransportvorgänge am bzw. im Adsorbenskorn nach dem Modell der ‚Film-Homogenen Diffusion‘ .....	124
Abbildung 6-4: Zusammenwirken der einzelnen Teilgebiete bei der Adsorptionsmodellierung .....	124
Abbildung 6-5: R & I Fließbild des Aktivkohlefestbettadsorbers im Labormaßstab .....	136
Abbildung 6-6: Durchbruch des DOC an verschiedenen Probenahmestellen; .....	138
Abbildung 6-7: Durchbruchverhalten von Carbamazepin ( $X = 0,76$ , $c_0 = 39,5 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l, $K = 68,17$ , $n = 0,49$ ); .....	140
Abbildung 6-8: Durchbruchverhalten von AHTN ( $X = 0,84$ , $c_0 = 1,51 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l, $K = 82,13$ , $n = 0,34$ ); .....	141

Abbildung 6-9: Durchbruchverhalten von Iopromid ( $X = 0,27$ ; $c_0 = 6,83 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 2,41$ ; $n = 1,45$ ) .....	142
Abbildung 6-10: Durchbruchverhalten von TDCP, TBEP und HHCB (s. Tabelle 6-4) .....	143
Abbildung 6-11: Durchbruchverhalten von Tramadol ( $X = 0,73$ ; $c_0 = 5,06 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 75,30$ ; $n = 0,83$ ); .....	144
Abbildung 6-12: Durchbruchverhalten von Phenazon ( $X = 0,70$ ; $c_0 = 0,653 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 95,17$ ; $n = 0,23$ ) .....	145
Abbildung 6-13: Durchbruchverhalten von Sulfamethoxazole ( $X = 0,47$ ; $c_0 = 5,34 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 86,78$ ; $n = 0,22$ ).....	145
Abbildung 6-14: Durchbruchverhalten von TBP ( $X = 0,54$ ; $c_0 = 1,59 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 110,11$ ; $n = 0,20$ ).....	146
Abbildung 6-15: Durchbruchverhalten von Nonylphenol ( $X = 0,82$ ; $c_0 = 2,47 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 114,84$ ; $n = 0,28$ ).....	146
Abbildung 6-16: Durchbruchverhalten von Iohexol ( $X = 0,28$ ; $c_0 = 3,89 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 0,02$ ; $n = 7,63$ ).....	147
Abbildung 6-17: Durchbruchverhalten von Iomeprol ( $X = 0,26$ ; $c_0 = 19,18 \cdot 10^{-4}$ mg <sub>DOC</sub> /l; $K = 0,41$ ; $n = 11,07$ ) .....	147
Abbildung 6-18: Gut adsorbierbare Stoffe auf einer Adsorberhöhe von 0,35 m.....	148
Abbildung 6-19: Vergleich zwischen den Röntgenkontrastmitteln, die gar nicht zurückgehalten werden (Amidotrizoesäure) und denen ohne Durchbruch (Iohexol, Iomeprol) auf einer Adsorberhöhe von 0,61 m.....	149
Abbildung 6-20: Messergebnisse der Industriechemikalie MK.....	150
Abbildung 6-21: Auftragung der normierten Ablaufkonzentrationen, bzw. des spezifischen Durchsatzes (Sekundärachse) über die Adsorberlaufzeit (Betriebsparameter: $L_A = 2$ m, $v_A = 10$ m/h) .....	152
Abbildung 7-1: Bilanzierungsräume der weitestgehenden Spurenstoffelimination.....	153
Abbildung 7-2: Kontinuierlich gespülter Sandfilter in Betonbauweise [EAR07] .....	158
Abbildung 7-3: Spezifische Kosten der Ozonung, des Aktivkohlefilters und der simultanen Zudosierung der pulverisierten Aktivkohle in Abhängigkeit der Energiekosten .....	173
Abbildung 8-1: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (GAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von $Z_{\text{spezifisch}} = 0,7$ .....	179
Abbildung 8-2: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (GAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von $Z_{\text{spezifisch}} = 1,3$ .....	180

Abbildung 8-3: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser  
mittels Aktivkohleadsorption (PAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation  
bei einem Betriebswert von  $Z_{\text{spezifisch}} = 0,7$  ..... 181



## Abkürzungsverzeichnis

<b>AAA</b>	Aceto-amino-antipyrine
<b>ACM</b>	Aspen Custom Modeler™
<b>AFS</b>	Abfiltrierbare Stoffe
<b>AHTN</b>	6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin
<b>AMPH</b>	1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid
<b>AMDOPH</b>	1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid
<b>AOP</b>	Advanced Oxidation Process
<b>AOX</b>	Adsorbierbare, Organische Halogenverbindungen
<b>AöR</b>	Anstalt des öffentlichen Rechts
<b>BB</b>	Belebungsbecken, -anlage
<b>BBzP</b>	Butylbenzylphthalat
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>BPA</b>	Bisphenol A
<b>BSB<sub>5</sub></b>	Biochemischer Sauerstoffbedarf
<b>CPRG</b>	Chlorophenol Red-β-D-galactoside
<b>CSB</b>	Chemischer Sauerstoff-Bedarf
<b>DBP</b>	Dibutylphthalat
<b>DCPA</b>	3,4-Dichlorphenylessigsäure
<b>DEHP</b>	Di-(2-Ethylhexyl)Phthalat
<b>DFAKE<sub>(i;n)</sub></b>	Diskontierungsfaktoren
<b>DIN</b>	Deutsche Industrie Norm
<b>DN</b>	Denitrifikation
<b>DOC</b>	Dissolved Organic Carbon
<b>DOP</b>	Dioctylphthalat
<b>DPU</b>	Deutsche Projekt Union GmbH
<b>DVGW</b>	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
<b>E</b>	Einwohner
<b>E<sub>1</sub></b>	Estron
<b>E<sub>2</sub></b>	Estradiol
<b>EE<sub>2</sub></b>	Ethinylestradiol
<b>EBCT</b>	Empty Bed Contact Time
<b>EDC</b>	Endokrine Disruptoren (englisch: endocrine disrupting chemicals)
<b>EEQ</b>	Estradioläquivalent
<b>ELISA</b>	Enzyme-Linked-Immuno-Assay
<b>EMEA</b>	Europäischen Arzneimittelagentur
<b>EU-WRRL</b>	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
<b>EW</b>	Einwohnerwert

<b>FAA</b>	Formyl-amino-antipyrine
<b>FHD</b>	Film Homogene Diffusion
<b>GAC</b>	Granular Activated Carbon
<b>GFK</b>	Glasfaserverstärkter Kunststoff
<b>GK</b>	Größenklassen von Kläranlagen
<b>GKW</b>	Großklärwerk
<b>HHCB</b>	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopent- $\gamma$ -benzopyran (Galaxolid)
<b>HSDM</b>	Homogeneous Surface Diffusion Model
<b>HTK</b>	Halbtechnische Kläranlage
<b>HPLC-MS</b>	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometer
<b>IAST</b>	Ideal Adsorbed Solution Theory
<b>KA</b>	Kläranlage
<b>KFAKR<sub>(i;n)</sub></b>	Kapitalwiedergewinnungsfaktor
<b>KVR</b>	Kostenvergleichsrechnungen
<b>LANUV</b>	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
<b>LAWA</b>	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
<b>LOX</b>	Flüssiger Sauerstoff
<b>MBR</b>	Membranbioreaktor
<b>MK</b>	Moschusketon
<b>MMTD</b>	2-Methyl-5-methyl-1,3,4-thiodiazol
<b>MMTD-Me</b>	2-Methylthio-5-methyl-1,3,4-thiodiazol
<b>N</b>	Nitrifikation
<b>NK</b>	Nachklärung
<b>NP</b>	Nonylphenol
<b>PAC</b>	Pulveraktivkohle
<b>PCP</b>	Pentachlorphenol
<b>PFOA</b>	Perfluorooctansäure
<b>PFOS</b>	Perfluorooctansulfonsäure
<b>PNEC</b>	Predicted No Effect Concentration
<b>PSA</b>	Pressure Swing Adsorption
<b>RKM</b>	Röntgenkontrastmittel
<b>Re</b>	Reynolds-Zahl
<b>SAK</b>	Spektraler Absorptionskoeffizient
<b>SOV</b>	Synthetische organische Verbindungen
<b>Sc</b>	Schmidt-Zahl
<b>Sh</b>	Sherwood-Zahl
<b>SIM</b>	Selected Ion Monitoring
<b>Stabw</b>	Standardabweichung
<b>TBP</b>	Tributylphosphat

<b>tBP</b>	Butylphenol
<b>TBEP</b>	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat
<b>TC</b>	Triclosan
<b>TCEP</b>	Tris(2-chlorethyl)-phosphat
<b>TCPP</b>	Tri-chlor-propyl-phosphat
<b>TDCP</b>	Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat
<b>TEQ</b>	Testosteronäquivalent
<b>TiBP</b>	Tri-iso-butyl-phosphat
<b>TNBP</b>	Tri-n-butyl-phosphat
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon
<b>tOP</b>	Octylphenol
<b>TPP</b>	Tetraphenylporphyrin
<b>TR</b>	Trockenrückstand
<b>TS</b>	Trockensubstanz
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt
<b>UQN</b>	Umweltqualitätsnorm
<b>UV</b>	Ultraviolettes Licht
<b>VBA</b>	Visual Basic™ for Application
<b>VSA</b>	Vacuum Swing Adsorption
<b>WHG</b>	Wasserhaushaltsgesetz
<b>X</b>	Molarer Kohlenstoffanteil
<b>YAS</b>	Yeast Androgenic Screen Assay
<b>YES</b>	Yeast Estrogen Screen Assay
<b>ZV</b>	Zielvorgabe

## Symbolverzeichnis

Symbol	[Einheit]	Bezeichnung
Lateinische Buchstaben		
<i>A</i>	m <sup>2</sup>	Querschnittsfläche
<i>a</i>	-----	Empirische Konstante
<i>b</i>	-----	Empirische Konstante
<i>C</i>	€	Kosten
<i>c</i>	mg/L, µg/L	Konzentration
<i>D</i>	m <sup>2</sup> /h	Diffusionskoeffizient
<i>d</i>	m, cm	Durchmesser
<i>E</i>	J/mol	Adsorptionspotential
<i>f</i>	-----	Splitfaktor
<i>H</i>	m	Höhe, Förderhöhe
<i>K</i>	(mg/g)·(mg/L) <sup>n</sup>	Freundlich-Konstante
<i>l</i>	L, m <sup>3</sup>	Menge an Flüssigkeit
<i>L</i>	m	Länge
<i>m</i>	t, g, mg	Masse
<i>M</i>	g/mol	Molmasse
<i>n</i>	-----	Freundlich-Exponent
<i>N</i>	-----	Anzahl der Komponenten
<i><math>\dot{n}</math></i>	mol/h	Stoffstrom
<i>nr</i>	-----	number / Anzahl
<i>p</i>	bar / Pascal	Druck
<i>q</i>	mg/g	Beladung
$\bar{q}$	mg/g	mittlere Beladung
<i>Q</i>	l/h, m <sup>3</sup> /s	Durchfluss
<i>R</i>	J/mol K	Allgemeine Gaskonstante
<i>r</i>	m	Radius
<i>s</i>	g/l	Sättigungskonzentration
<i>t</i>	h, min	Zeit
<i>T</i>	°C, K	Temperatur
<i>u</i>	m/h, cm/s	reale Geschwindigkeit
<i>v</i>	m/h	Geschwindigkeit
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom
<i>V</i>	m <sup>3</sup>	Volumen
<i>w</i>	l/(E·d)	Wasserverbrauch
<i>W</i>	kW	Leistung

x	-----	Koordinate in Adsorberrichtung
Z	mg/mg	Zehrung
Griechische Symbole		
$\beta$	m/h	Stoffübergangskoeffizient
$\delta$	m	Grenzfilmdicke
$\Delta$	-----	Differenz
$\varepsilon$	-----	Porosität
$\varepsilon$	-----	Phasenanteil
$\eta$	-----	Wirkungsgrad
$\eta$	Pa s	dynamische Viskosität
$\nu$	m <sup>2</sup> /s	kinetische Viskosität
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
Tiefgestellte Indices		
0		Anfangszustand
a1		Jährlicher Schmutzwasseranfall
a2		Jährlicher Abwasseranfall
A		Aktivkohleadsorber
A		Abbruch
Ad		Adsorbens
AK		Aktivkohle
BB		Belebungsbecken
CSB		Chemischer Sauerstoff Bedarf
d		Tag, täglich
DOC		Gelöster organischer Kohlenstoff
f		Fremdwasser
F		Filter
G		Gasphase
i		Laufvariable für Komponente
L		Liquid
m		Mischwasser
O <sub>3</sub>		Ozon
p		Partikel
R		Reaktor
s		Schmutzwasser
S		Surface
sp		spezifisch
spez		spezifisch
specific		spezifisch

Spur Organischer Spurenstoff

TS Trockensubstanz

ÜS Überstau

---

Hochgestellte Indices

---

0 Anfangszustand

\* Gleichgewichtszustand

# 1 Einleitung

## 1.1 Veranlassung

Organische Verbindungen sind in kommunalem Abwasser in einer großen Anzahl und in sehr unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Durch den modernen Lebensstandard hat die Menge und Vielfalt der Substanzen z.B. aus Reinigungs- und Pflegemitteln für Haushalt und Gewerbe, Personal-Care-Produkten, Arzneimitteln, Textilbeschichtungen etc. zugenommen. Dadurch und mit Hilfe verbesserter Untersuchungsverfahren können heute im Abwasser human- und/oder ökotoxikologisch verdächtige Verbindungen nachgewiesen werden. Viele dieser Verbindungen lassen sich aktuell auch nach einer biologischen Abwasserreinigung in den Kläranlagenabläufen und im Gewässer nachweisen.

Mit Inkrafttreten der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) [EUR00] fiel der Startschuss für eine grenzüberschreitende Gewässerreinigungspolitik in Europa. Ein wesentliches Ziel der Richtlinie ist es, eine ökologisch-nachhaltige Wasserwirtschaft auf hohem Standard zu etablieren. Für Oberflächengewässer bedeutet dieses, einen „guten chemischen Zustand“ und einen „guten ökologischen Zustand“ zu erreichen.

Für die prioritären Stoffe wird eine schrittweise Verringerung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten gefordert, für die prioritär gefährlichen Stoffe sogar eine Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten angestrebt. Betrachtet werden sollen dabei sowohl diffuse als auch punktuelle Stoffeinträge. Zeitplan zum Erreichen dieser Ziele sind 15 Jahre ab Gültigkeit der Richtlinie.

Die europäische Kommission prüft die Liste prioritärer Stoffe spätestens vier Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie und von da an mindestens alle vier Jahre und legt gegebenenfalls Vorschläge für neue Stoffe vor. Bei der Erstellung ihres Vorschlags werden neben Empfehlungen eines wissenschaftlichen Ausschusses auch weitere relevante Informationen, wie beispielsweise aus Forschungsprogrammen, berücksichtigt. Insofern ist der einleitenden Charakterisierung über die große Anzahl organischer Verbindung Rechnung zu tragen, auch wenn diese Stoffe noch nicht über die WRRL definiert sein sollten [BLA03].

Neben diffusen Quellen und industriellen Einleitern zählen insbesondere die kommunalen Kläranlagen und Niederschlagswassereinleitungen zu den Hauptemittenten für die in der EU-WRRL genannten Schadstoffe.

Trinkwasser wird in NRW zu einem hohen Anteil aus Oberflächenwasser und Uferfiltrat gewonnen. Die zuvor gegebenen Erläuterungen in Verbindung mit der Nachweisbarkeit persistenter Stoffe in vielen Gewässern des Landes erzeugen deshalb für NRW eine Problemlösungsnotwendigkeit, die unabhängig von der EU-WRRL und

dem darinausgewiesenenem Zeitplan ist. Die Problemlösungsnotwendigkeit ist umso drängender, je dichter eine Region besiedelt ist.

## 1.2 Thema und Ziel des Forschungsvorhabens

Das in drei Phasen eingeteilte Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ hat die Zielsetzung, das Auftreten und das Verhalten verschiedener organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen zu ermitteln und Möglichkeiten zur verbesserten Elimination aufzuzeigen und zu entwickeln.

In den Phasen I und II des Vorhabens (Abschlussberichte [FAH04] und [FAH06]) werden auf den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop im Zulauf und Ablauf die Konzentrationen von über 70 Einzelsubstanzen bestimmt, und somit beispielhaft die Elimination dieser Stoffe in kommunalen Kläranlagen ermittelt. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine große Anzahl von organischen Spurenstoffen in Zu- und Abläufen nachweisbar ist. Darüber hinaus wird das Verhalten verschiedener organischer Spurenstoffe innerhalb der betrachteten Kläranlagen genauer spezifiziert um die Eliminationswege zu verstehen. Dazu erfolgt eine Massenbilanzierung über den Wasserweg und den Schlammweg der Kläranlagen unter Berücksichtigung der wichtigsten Verfahrensstufen. Dabei kann für einige Substanzen eine deutliche Elimination in der Kläranlage festgestellt werden, andere durchlaufen die Kläranlage aber ohne eine nennenswerte Verminderung der Konzentrationen. Da die bisher ermittelten Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen für verschiedene Stoffe im Bezug auf ihre spezifische Wirksamkeit bedenklich sind, ist eine weitere Zielsetzung der Vorhaben, Möglichkeiten zur verbesserten Elimination der Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen aufzuzeigen. Dazu werden einerseits der Einfluss bestimmter verfahrenstechnischer Betriebsparameter (wie z.B. das Schlammalter) auf die Leistungsfähigkeit herkömmlicher biologischer Kläranlagen als auch geeignete neue Verfahrenstechniken im diskontinuierlichen Labormaßstab und im halbtechnischen, kontinuierlichen Maßstab untersucht.

Nachdem die Effektivität der Ozonung und Aktivkohleadsorption in Bezug auf die übergeordnete Problemstellung durch eigene Erkenntnisse [FAH06] sowie durch andere Untersuchungsprogramme sowohl bei der Trink- [HOB95] als auch bei der Abwasseraufbereitung (z.B. [TER04]) vielfach bewiesen ist, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Laborversuche auf den halbtechnischen Maßstab übertragen, um eine Annäherung an großtechnische Betriebsweisen zu ermöglichen. Um möglichst reale Rahmenbedingungen zu schaffen, wird

- das Abwasser konventionell biologisch gereinigt,
- nicht zusätzlich mit Spurenstoffen versetzt (spiking),



- die halbtechnischen Kontaktapparate mit verfahrenstechnischen Skalierungsmethoden in enger Anlehnung an großtechnische Umsetzungen dimensioniert.

Dabei soll insbesondere der Einfluss der jeweiligen Abwasserzusammensetzung für die Eignung der einzelnen Reinigungsverfahren untersucht und mögliche Störeinflüsse im kontinuierlichen Betrieb aufgedeckt werden. Durch diese Vorgehensweise kann eine Bemessung der Verfahrensstufen erfolgen und eine verbesserte Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten durchgeführt werden.

### **1.3 Beteiligte Institutionen zur Durchführung der Phase III des Forschungsvorhabens**

Das vorliegende Forschungsvorhaben wird unter der Gesamtleitung der Technischen Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik, durchgeführt. Darüber hinaus beteiligt sind die Deutsche Projekt Union GmbH (DPU), Köln, die Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR sowie der Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf.

Wesentlicher Bestandteil des Forschungsvorhabens ist die Untersuchung der Verfahrenskombination von konventioneller Abwasserreinigung mit nachgeschalteten neuen Techniken. Zu dem Zweck steht die ‚Halbtechnische Kläranlage‘ (HTK) in Neuss als Technologieträger zur Verfügung.

Durch die Konstellation der Projektbeteiligten kann, wie auch in den vorangegangenen Phase I und Phase II des Forschungsvorhabens, eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Anlagenplanern, Chemieingenieuren und Chemikern gewährleistet werden.

Des Weiteren besteht über den gesamten Projektverlauf ein enger Kontakt mit dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), das als beratende Institution besonders bei der Auswahl der jeweilig zu analysierenden Stoffe in den einzelnen Messblöcken beteiligt ist.

Die Analyse der auf der HTK entnommenen Abwasserproben erfolgt wegen der Vielzahl der parallel durchzuführenden Analysen und des sich daraus ergebenden Arbeitsaufwands in mehreren Laboratorien. Somit kann gewährleistet werden, dass die Probenaufbereitung und Stabilisierung möglichst zeitnah nach der Probennahme erfolgt. Folgende Laboratorien sind beteiligt:

- o Institut für Umweltforschung (INFU) der Technischen Universität Dortmund
- o Ruhrverband KdöR, Essen
- o IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH, Mülheim

- Wasserwerk Langenau des Zweckverbandes Landeswasserversorgung, Langenau
- Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Institut für Ökologie, Evolution und Diversität, des Fachbereiches Biowissenschaften der Universität Frankfurt am Main

Bei den beauftragten Laboratorien handelt es sich um Institute, die Kenntnisse bei der Analytik der beauftragten Substanzen besitzen und über Erfahrungen mit Abwasser matrices verfügen.

## **2 Derzeitiger Kenntnisstand**

### **2.1 Stand von Wissenschaft und Technik bzgl. Deponiesicker-, Trink- und Abwasser**

#### **2.1.1 Eliminierung von umweltrelevante Spurenstoffen während der mechanischen Abwasserreinigung**

Untersuchungen zum Verhalten von synthetisch-organischen Verbindungen (SOV) speziell während der Vorklärung werden bis jetzt nur bei wenigen Substanzen durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Elimination von betriebsspezifischen Parametern abhängt. Die Untersuchung an einer kommunalen Kläranlage ergibt, dass die Konzentrationen verschiedener endokrin wirksamer Substanzen in der Vorklärung im Mittel um 25 % verringert werden [NAS01]. Bei der getrennten Untersuchung von Partikelphase und Wasserphase des Zulaufs einer Belebungsanlage (300.000 EW) wird festgestellt, dass der Eintrag endokrin wirksamer Substanzen zum Teil in partikelgebundener Form erfolgt [BOL00]. Als Ergebnis einer Mehrfachbeprobung lässt sich feststellen, dass die als Tenside eingesetzten Nonylphenole zu 30 – 40 %, Octylphenol zu 70 – 100 % und die Polymerkomponente Bisphenol A zu 80 – 100 % in der wässrigen Phase des Zulaufs gelöst vorliegen. Der Vergleich mit den Konzentrationen im Ablauf Vorklärung ergibt für die Substanzen Eliminierungsraten zwischen 60 % und 70 %. Andere Substanzen wie z.B. das Herbizid 4-Chlor-3-methylphenol werden in der Vorklärung zu über 85 % reduziert. Im Gegensatz dazu sind bei dem natürlichen Hormon 17 $\beta$ -Estradiol und dessen primären Oxidationsprodukt Estron die Konzentrationen in der wässrigen Phase nach der Vorklärung deutlich erhöht.

Eine mögliche Erklärung beruht darauf, dass die natürlichen Hormone als Glucuronide in das Rohabwasser gelangen und während der Vorklärung durch Hydrolyseprozesse freigesetzt werden. Vergleichende Untersuchungen über das Eliminierungsverhalten von phenolischen Desinfektionsmitteln (Triclosan, Hexachlorophen), die an mehreren Kläranlagen mit unterschiedlicher Ausbaustufe und unterschiedlicher Verfahrenstechnik durchgeführt werden, ergeben z.B. für Triclosan Eliminationsraten in der Vorklärung zwischen 30 % und 70 % [KUC03A]. Dies weist darauf hin, dass neben den Eigenschaften der Substanzen die Prozessführung und die Betriebsbedingungen die Elimination erheblich beeinflussen können.

Eine Elimination von unpolaren Umweltkontaminanten in der Vorklärung kann bei einem Forschungsprojekt zur Behandlung von Deponiesickerwasser einer Sonderabfalldeponie in einer kommunalen Kläranlage festgestellt werden [STE86]. Die mit dem Deponiesickerwasser eingetragenen polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane werden um den Faktor 50 im Primärschlamm angereichert. Während die Elimination dieser lipophilen Substanzen in der Vorklärung auf der Sorption beruht, deuten die ermittelten Eliminationsgrade für (halogenierte hochsiedende) meist in

ng/g-Bereich vorliegenden Kohlenwasserstoffe von bis zu 70 % darauf hin, dass bei dieser Verbindungsklasse Verflüchtigungsprozesse eine erhebliche Rolle spielen.

Technische Ansätze zur effizienteren Partikelentfernung und zur Steigerung der sorptiven Prozesse in der Vorklärung sind schon seit längerem in der Diskussion. Diese Vorbehandlung soll zur Entlastung der biologischen Stufe führen. Durch den Einsatz von Eisen- und Aluminiumsalzen in der Vorklärung wird die organische Fracht zur nachfolgenden Belebung erheblich reduziert [HEG00] [JAI01] [KSL02] [PAK02]. Die übliche CSB-Eliminierungsrate von 30 % in der Vorklärung wird durch den Zusatz auf 60 – 70 % erhöht, da zusätzlich auch kolloidal gelöste Substanzen entfernt werden. Die Reduktion der organischen Fracht führt zu einer deutlichen Effizienzsteigerung der nachfolgenden Biologie. Als nachteilig wird der erhöhte Schlammanfall gesehen [HEG00]. Der Einsatz von Fällungsmitteln in der Vorklärung ist aufgrund von Raum- und Energieeinsparnis eine kosteneffektive Methode zur Verbesserung der Eliminationsleistung der Kläranlage [LIA01] [LIC01]. Der Einsatz ist allerdings nicht sinnvoll, wenn eine Denitrifikation erforderlich ist.

Eine andere Möglichkeit zur Optimierung der Vorklärung besteht im Einsatz von Grobfiltern. Bei der Grobfiltration werden 60 – 70 % der Feststoffe abgetrennt, durch niedrige Zudosierung eines kationischen Polymers (2 – 3 mg/l) erhöhte sich die Separation auf 80 – 90 % [LIA01].

Laborversuche zur Entfernung einer breiten Palette von synthetischen organischen Verbindungen mit Fällungsmitteln zeigen, dass diese Substanzen bei niedriger Dosierung von Fällungsreagenzien deutlich reduziert werden, auch wenn sie in sehr niedrigen Konzentrationen im Trinkwasser vorliegen [BEL02]. Im Gegensatz dazu stehen Ergebnisse, bei denen der konventionelle Flockungs-/Fällungsprozess eine geringe Eliminierungseffektivität für Nonylphenol und Bisphenol A aufweist [KSG02]. Die untersuchten Fällungsmittel eignen sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften (kationisch) nicht für die Entfernung von Phenol-Verbindungen. Die beobachtete geringe Eliminierung von Weichmachern wird hauptsächlich dadurch verursacht, dass die Substanzen teilweise an natürliche Schwebstoffe adsorbieren und mit diesen zusammen gefällt werden.

## **2.1.2 Abbauverhalten von umweltrelevante Spurenstoffen während der biologischen Abwasserreinigung**

### **2.1.2.1 Eliminierungsverhalten phenolischer Verbindungen**

Es existieren eine Vielzahl von Untersuchungen zum Abbauverhalten von einzelnen Substanzen oder Substanzgruppen. Die meisten beschäftigen sich mit phenolischen Verbindungen, die einen großen Teil der umweltrelevanten SOV darstellen.

Untersuchungen zum Eliminierungsverhalten von Chlorphenolen in adaptiertem Belebtschlamm zeigen, dass die Substanzen spätestens nach 20 h vollständig abgebaut werden [BUI98]. Der Abbau erfolgte sequentiell und wird mit zunehmendem

Chlorierungsgrad der Verbindungen verlangsamt. Der adaptierte Schlamm erweist sich effektiver als die aus dem Schlamm isolierten Mikroorganismen, die für den Abbau verantwortlich sind. Die „klassische“ Umweltkontaminante Pentachlorphenol (PCP) lässt sich in adaptiertem Schlamm unter anaeroben Bedingungen, allerdings nur bei sehr langen Aufenthaltszeiten, unter Hydrodechlorierung abbauen [CHE01]. Die Adaption von Mikroorganismen ist also entscheidend für den biologischen Abbau, wie auch Untersuchungsergebnisse mit der umweltrelevanten, persistenten 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure [CHO02], dem estrogenwirksamen Desinfektions- und Konservierungsmittel o-Hydroxybiphenyl [GON84], Bisphenol A [IKE00] und einer Vielzahl weiterer Xenobiotika [ELL99] [MAG98] zeigen. Im realen Klärprozess stellte sich die Eliminierung verschiedener potentiell endokrin wirksamer phenolischer Verbindungen als stark substanzabhängig heraus und die ermittelten Gesamteliminierungsraten von 38 % - 86 % werden von den Autoren als wenig zufriedenstellend bezeichnet [DIE98].

Die Substanzabhängigkeit äußert sich auch in den Ergebnissen einer Untersuchung zur Abbaubarkeit von Phenolen im Belebtschlamm [ORU01]. Der Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage ist in der Lage, sowohl mono- als auch bifunktionelle Phenole abzubauen. Sowohl die Oxidationsgeschwindigkeit als auch der Sauerstoffverbrauch erweisen sich hierbei als substanzabhängig.

Schon eine erweiterte Belüftung führt zu einer verbesserten Eliminierung von Chlorphenolen in einer Hochlastbelebungsanlage [SAU91]. Diese Verbindungen lassen sich auch effizienter durch eine Kombination von anaeroben und aeroben Verfahrensschritten abbauen [HAG91]. Die unter anaeroben Bedingungen erfolgende Dechlorierung führt zu einer entscheidenden Erleichterung des oxidativen Abbaus in der nachfolgenden aeroben Stufe (Kombination anaerober Biofilmreaktor/aerober Tropfkörper). Die Modellsubstanzen Trichlorethen und Chlorbenzol können mit einer Kombination von anaeroben und aeroben Bedingungen ebenfalls abgebaut werden [TIE01].

Die Eliminationsleistung einer Scheibentauchkörperanlage, die mit kommunalem Abwasser und Deponiesickerwasser beschickt wird, steigert sich während der einjährigen Versuchsdauer kontinuierlich [STE86]. Ein Vergleich der Eliminationsraten von Steroiden in vier kommunalen Kläranlagen zeigt, dass die biologischen Verfahren keine wesentliche Rolle bei der Eliminierung der ausgewählten Substanzen spielen [SUP01].

### **2.1.2.2 Eliminierungsverhalten natürlicher und synthetischer Estrogene**

Das Abbauverhalten natürlicher und synthetischer Estrogene ist wegen ihrer auch in geringen Konzentrationen hohen Wirksamkeit von besonderem Interesse. Im Folgenden soll auf die Ergebnisse einiger Forschungsgruppen eingegangen werden.

Untersuchungen zum Abbau von  $17\beta$ -Estradiol ( $E_2$ ) und seinem Oxidationsprodukt, Estron ( $E_1$ ) mit Belebtschlämmen aus verschiedenen kommunalen Kläranlagen zei-

gen, dass die unterschiedlichen Prozessführungen keinen wesentlichen Einfluss auf das Abbauverhalten haben [KUR02]. Als entscheidend für die Verringerung der estrogenen Aktivität wird der Abbau von Estron angesehen. Die Ausgangsverbindung 17 $\beta$ -Estradiol wird schon nach 8 h größtenteils abgebaut und ist nach 24 h nicht mehr nachweisbar, während Estron erst nach 96 h abgebaut wird.

Andere Laboruntersuchungen bestätigen dies: Hier stellt sich ebenfalls heraus, dass Schlämme aus kommunalen Kläranlagen die Estrogene besser abbauen als Schlamm aus überwiegend industriellen Anlagen [LAY00]. 17 $\beta$ -Estradiol ist im Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen nach 24 h zu 84 % abgebaut, während im Belebtschlamm einer industriellen Anlage der Abbau im gleichen Zeitraum nur 4 % beträgt. Das synthetische Hormon 17-Ethinylestradiol wird im Schlamm der kommunalen Anlagen in 24 h zu nur 20 % abgebaut und deshalb von den Autoren als schwer abbaubar eingeordnet. Die insgesamt nach dem Untersuchungszeitraum verbliebenen, nicht abgebauten Substanzen sind überwiegend in unveränderter Form an den Schlamm sorbiert, nur Ethinylestradiol ist zu etwa 20 % in der Wasserphase nachweisbar. Die Autoren schätzen deshalb die Sorption als den wesentlichsten Eliminierungsweg für Ethinylestradiol ein. Bei Untersuchungen zur Eliminierung der Substanzen in Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage werden sehr geringe, realistische Konzentrationen von 1 ng/l bis 1  $\mu$ g/l eingesetzt [TER99]. Es kann ein sehr schneller Abbau festgestellt werden: Bereits nach 1 – 3 h werden über 95 % des eingesetzten 17 $\beta$ -Estradiols abgebaut. Parallel dazu nimmt die Konzentration des primären Oxidationsprodukts Estron zu, um danach wieder abzunehmen. Da sowohl 17 $\beta$ -Estradiol als auch Estron als Gluconuride ausgeschieden werden können, wird auch das Verhalten dieser Konjugate untersucht. Die Gluconuridspaltung setzt schon nach 15 min ein und nach 20 h ist eine nahezu vollständige Spaltung festzustellen.

Neben den Hormonen fokussiert sich das Interesse hauptsächlich auf hormonartig wirkende und dabei vor allem auf estrogen wirksame Substanzen wie Nonylphenole und Bisphenol A. Nonylphenole gelangen vor allem in Form ihrer oberflächenaktiven Ethoxylate in das kommunale Abwasser. Bisphenol A ist eine Polymerkomponente, die in einer Vielzahl von Kunststoffen eingesetzt wird. Beide Substanzen bzw. Substanzgruppen lassen sich in zum Teil erheblichen Konzentrationen in Kläranlagenabläufen nachweisen und die Eliminierungsraten im Klärprozess werden als nicht ausreichend erachtet.

Bei Untersuchungen über die Eliminationswege von Nonylphenolen in der Kläranlage [POR01] wird festgestellt, dass ein gewisser Anteil der von den Autoren als halbflüchtig bezeichneten Nonylphenole in belüfteten Becken ausgetrieben werden kann und auch durch Oberflächenverdunstung aus dem Abwasser entfernt wird. Bei Behandlungsschritten mit hohen Feststoffkonzentrationen wird ein erheblicher Teil der Nonylphenole sorbiert. Unter aeroben Bedingungen können die Nonylphenole im Klärprozess aus ihren Ethoxylaten gebildet werden; nach 135 h werden 45 % des Nonylphenols mit adaptiertem Schlamm abgebaut. Unter anaeroben Bedingungen kann kein Nonylphenolabbau festgestellt werden. Die prinzipielle Möglichkeit zum photolytischen Abbau der Nonylphenole, der sich bei Anwesenheit anderer organischer

Substanzen steigert, wird von den Autoren wegen der durch die hohen Feststoffkonzentrationen bedingten geringen Eindringtiefe der natürlichen Strahlung als nicht relevant für den Abbau eingestuft.

Zulauf-/Ablaufbilanzierungen bei vier kommunalen Kläranlagen (Belebungsverfahren) zeigen, dass bei allen Anlagen die Konzentrationen an Nonylphenoxyessigsäuren, den partiellen oxidativen Abbauprodukten der Nonylphenoethoxylate, in den Abläufen gegenüber den Zuläufen erheblich erhöht sind [SOL00]. Es findet also eindeutig ein Abbau statt, der aber erst bei niedrigen Zulaufkonzentrationen der Nonylphenoethoxylate so effektiv werden kann, dass eine eindeutige Reduktion der gebildeten Nonylphenole stattfinden kann. Bezogen auf die Zulaufkonzentrationen kann je nach dem Abbaugrad der einzelnen Anlagen in den Abläufen Reduktionen der Nonylphenolkonzentrationen zwischen 56 % und 95 %, aber auch auf den Zulauf bezogene Konzentrationssteigerungen von bis zu 720 % festgestellt werden.

Eine Untersuchung an 11 Klärschlämmen zum Verbleib von Nonylphenolen und Nonylphenoethoxylaten in dieser Matrix belegt, dass neben der Art der Abwasserbehandlung auch die Methode zur Schlammstabilisierung von Einfluss ist [LGU01]. In der überwiegenden Zahl der Schlämme können Nonylphenole und -ethoxylate nachgewiesen werden, dabei zeigen sich starke Abhängigkeiten von der Stabilisierungsart der Schlämme. Absolut haben die kompostierten Schlämme die niedrigsten Gesamtkonzentrationen, wobei dies aber nach Meinung der Autoren auf den Verdünnungseffekt bei Zumischung von anderen organischen Abfällen während der Kompostierung zurückzuführen ist. Bisphenol A -abbauende Mikroorganismen sind weit verbreitet; unter anderem auch in der aquatischen Umgebung [IKE00]. Der Abbau ist aber oftmals unvollständig und führt zu stabilen Metaboliten. Belebtschlamm ist in der Lage, Bisphenol A komplett zu mineralisieren. Als problematisch wird angesehen, dass sogar bei adaptiertem Schlamm die hydraulische Aufenthaltszeit in den Kläranlagen nicht für den Bisphenol A-Abbau ausreichen.

### **2.1.2.3 Eliminierungsverhalten von pharmazeutischen Formulierungen**

Bei einer Untersuchung zum Eliminierungsverhalten verschiedener Arzneimittel in Belebtschlamm wird festgestellt, dass die Sorption an den Schlamm eine große Rolle spielt [MÖL99]. Die sorptiven Prozesse sind bereits 15 min nach Zugabe der Substanzen abgeschlossen, während der Primärabbau bei weitem langsamer erfolgt. Die Abbauraten sind stark substanzabhängig; so kann Coffein nach 5 h, Pentoxifyllin nach 20 h nicht mehr nachgewiesen werden. Bei einer weiteren Untersuchung zu den Eliminierungswegen von Arzneimitteln während der Abwasserbehandlung wird die Sorption als wichtigster Eliminierungsmechanismus für unpolare Substanzen identifiziert; dieser Mechanismus spielt aber nach Meinung der Autoren keine Rolle bei der Eliminierung der überwiegend polaren Arzneimittel [SED01]. Der biologische Abbau erweist sich auch hier als stark substanzabhängig. Dies wird auch in [TER98] [TER00] bestätigt: die Eliminierungen verschiedener Arzneimittel variierten stark, eine vollständige Entfernung ist in keinem Fall zu beobachten. Interessanterweise hatte ein Regenereignis erhebliche Folgen für den Abbau einiger Substanzen. Die Eli-

minationsraten von z.B. Bezafibrat, Diclofenac, Carbamazepin und Phenazon werden deutlich reduziert und erst zwei Tage nach dem Regenereignis ist ein deutlicher Anstieg der Eliminationsleistung feststellbar.

### 2.1.3 Stand der Technik zur Uferfiltrataufbereitung im Rheintal zum Zweck der Trinkwassergewinnung

Die Ozonung und anschließende Adsorption an granuliert Aktivkohle ist bereits ein verbreitetes Verfahren für die Aufbereitung von Rohwasser aus Oberflächengewässern zur Trinkwassergewinnung. Der Fokus liegt hier primär bei der Desinfektion, aber auch auf der Entfernung von organischen Stoffen, Geruchsstoffen und Entfärbung. Diese Erfahrungen aus dem Trinkwasserbereich können für eine großtechnische Apparateumsetzung in der Abwasserbehandlung verwendet werden [UVE07].

Aus diesem Grund wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am Lehrstuhl Umwelttechnik der Technischen Universität Dortmund [VIE07] die Mitglieder der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) [IAW00] einer Erhebung unterzogen. Anhand von Tabelle 2-1 wird deutlich, dass die Anlagengröße bei der Trinkwassergewinnung an der in der Abwasserreinigung installierten Größen heranreicht.

Tabelle 2-1: Überblick der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet nach Volumenstrom

Wasserwerk	Volumenstrom Ablauf [1000 m <sup>3</sup> /a]
Appertweidli	680
Bielensee	4.050
Bodensee	462
Essen-Kettwig	7.583
Flehe	7.590
Frasnacht	6.000
Grenzach Wyhlen	899
Holthausen	21.634
Küsnacht-Erlenbach	1.071
Langenau	64.000
Langenfeld-Monheim	4.600
Lengg	24.100
Lindau	2.916
Männedorf	2.229
Meersburg	632
Mülheim-Dohne	8.035
Mülheim-Styrum-Ost	19.677
Mülheim-Styrum-West	5.812
Riet	3.247
Rorschach	1.700
Staad	20.578



Die Prozessabläufe in der Trinkwassergewinnung werden ebenfalls in dieser Diplomarbeit analysiert und sind in Abbildung 2-1 untereinander dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ozonung immer den Einsatz vor der Aktivkohleadsorption findet und diese Verfahrensschritte in den meisten Fällen auch das Gesamtverfahren abschließen.

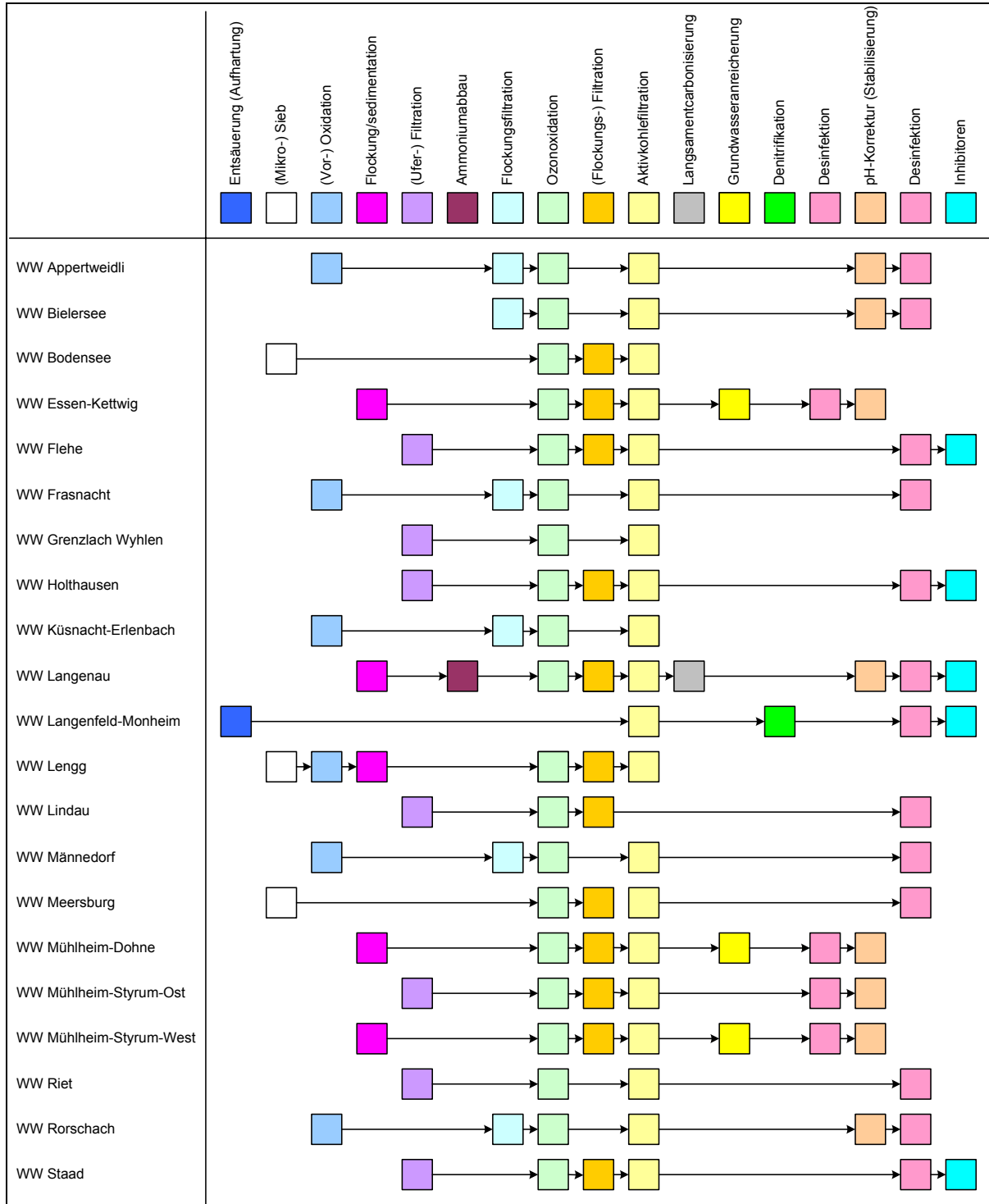


Abbildung 2-1: Vergleich der Prozessabläufe der einzelnen Wasserwerke

#### **2.1.4 Einsatz von Aktivkohle bei der Eliminierung von organischen Spurenstoffen**

Phenol, Anilin, aliphatische und aromatische Carbonsäuren, Nitrobenzol und Alkohole sind wegen ihrer stark differierenden chemisch-physikalischen Eigenschaften als nahezu repräsentative Vertreter für die Gesamtheit der im Abwasser vorhandenen synthetischen organischen Verbindungen anzusehen.

Die Vorbeladung unterschiedlicher granulierter Aktivkohlen hat auf die Sorption verschiedener Xenobiotika wie Bisphenol A und Nonylphenol keinen Einfluss [KIM02]. Dagegen steigen die Eliminationsgrade für Bisphenol A und Nonylphenol mit zunehmender Menge an Pulveraktivkohle an. Trotz Erhöhung der Adsorbensmenge liegen die Eliminationsgrade der beiden endokrin wirksamen Substanzen bei einer Kontaktzeit von 15 Minuten unter 40 %. Der Einsatz von Aktivkohle wird von den Autoren dennoch als sehr effektive Methode zur Entfernung von Xenobiotika aus dem Abwasser bezeichnet. Für eine vollständige Entfernung von Nonylphenolen mit granulierter Aktivkohle sind sehr lange, unrealistische Kontaktzeiten von bis zu 24 h erforderlich [TAN01].

Neben den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Substanzen beeinflussen auch ihre absoluten Konzentrationen entscheidend die Adsorption. Bei der Untersuchung zur Adsorption einer Vielzahl von Substanzen an Aktivkohle werden diese im Spurenbereich eingesetzt [BEL02]. Die sorptiven Prozesse sind stark substanzabhängig und sehr lange Kontaktzeiten von bis zu 24 h reichten nicht aus, die Verbindungen in diesem realistischen Konzentrationsbereich zu eliminieren. Die Aktivkohleadsorption ist für die Entfernung der Substanzen im ng/l- Bereich selbst im verwendeten Trinkwasser nicht geeignet; interessanterweise ist die Schnellsandfiltration hier deutlich überlegen.

Treten Matrixbelastungen durch organische Begleitsubstanzen auf, kann die Adsorption der SOV auch schon in höheren Konzentrationsbereichen beeinträchtigt werden. Die Gegenwart einer DOC-Matrix führt zu einer allgemeinen Adsorptionsverringering durch Verdrängungsreaktionen bzw. konkurrierende Adsorption [HAR01] [LEV97] [LEV00] [SAC01] [TAN01]. Abhilfe kann geschaffen werden durch den Einsatz vorgeschalteter Techniken wie z.B. Ultrafiltrationsmembran, die die Matrixbelastung absenken [BRA97]. Neben der Matrix und den Substanzeigenschaften beeinflussen auch die materialspezifischen Eigenschaften der Aktivkohle die Adsorption. Beim Vergleich von Faseraktivkohle und granulierter Aktivkohle wird festgestellt, dass die Faseraktivkohle eine höhere Adsorptionskapazität für eine breite Palette von unterschiedlichen Substanzen hatte [BRA97].

Untersuchungen zur Adsorption von 2-Methylphenol und 3-Chlorbenzoesäure an unterschiedlich aktivierten Kohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zeigen, dass Aktivierungsmethode (thermisch oder chemisch) und Ausgangsmaterial (Torf, Holz) entscheidend sind für den Adsorptionsprozess. Bei den untersuchten Verbindungen war die Torfkohle für die Adsorption der Substanzen besser geeignet

[DJO96]. Nach Meinung der Autoren besteht kein Zusammenhang zu der üblicherweise für eine Erklärung herangezogenen BET-Oberfläche, der mg- Nummer, der Iodzahl und des Porenvolumens. Die Adsorptionskapazität wird eher durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätze bestimmt.

Die Kombination von Adsorption und biologischem Abbau ist sowohl bei der Anwendung von Pulveraktivkohle und granulierter Kohle möglich und effektiv. Die beiden Eliminationsmechanismen Adsorption und mikrobieller Abbau verstärken sich dabei gegenseitig. Die Pulveraktivkohle verringert den Anteil biologisch nicht abbaubarer oder hemmender Substanzen [CEC01A] [CEC01B]. Durch die Zugabe von Pulveraktivkohle (PAC) in das Belebungsbecken verbessern sich zudem die Schlammabsetzeigenschaften [DIE88] [OSA85]. Die Kombination von PAC und Belebtschlammverfahren ist besonders bei variierenden Zulaufkonzentrationen und – zusammensetzungen, Färbungen und bei der Entfernung von Inhaltsstoffen, die potentiell toxisch auf das biologische Wachstum wirken, effizient [DIE88] [SHE00]. Beim Einsatz der granulierten Aktivkohle wird - wie auch bei der Pulveraktivkohle - die Ablaufqualität im Vergleich zum reinen Belebtschlammverfahren verbessert. Die Mechanismen Bioabbau und Sorption ergänzen sich auch hier, die Lebensdauer der granulierten Aktivkohle verlängert sich und der Durchbruch organischer Stoffe wird verringert [LEV97] [LEV00].

### **2.1.5 Einsatz von oxidativen Verfahren bei der Eliminierung von organischen Spurenstoffen**

Oxidative Verfahren bewähren sich schon seit längerer Zeit bei der Trinkwasserbehandlung oder auch bei der Behandlung von industriellen Prozessabwässern mit definierten Zusammensetzungen. Als Oxidationsmittel<sup>†</sup> eignen sich prinzipiell Ozon, Wasserstoffperoxid und Fentons Reagenz, eine Kombination von Eisensalzen mit Wasserstoffperoxid, die einzeln oder in Kombination, auch mit photolytischen Verfahren, eingesetzt werden. Der Vollständigkeit halber seien hier auch noch die Chlorung und die Behandlung mit Hypochlorit und Chlordioxid aufgeführt, deren Wirksamkeit ebenfalls im wesentlichen auf oxidativen Mechanismen beruhen.

Die bei wissenschaftlicher Bewertung zu erkennenden Vor- und Nachteile für eine weitergehende/zusätzliche Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe sind folgende:

- UV/Wasserstoffperoxid

Beim UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prozess wird das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolytisch in zwei <sup>•</sup>OH-Radikale gespalten. Da die Hälfte der gebildeten <sup>•</sup>OH-Radikale jedoch im Lösungsmittelkäfig rekombinieren, ist die wirksame <sup>•</sup>OH-Quantenausbeute vergleichsweise gering

---

<sup>†</sup> Alle zur nass-chemischen Aufbereitung angewendeten Prozesse, die zur Erzeugung noch reaktiver Hydroxylradikale führen, werden in der Literatur unter der Bezeichnung AOP (advanced oxidation processes) zusammengefasst.

[LEG93]. Darüber hinaus ist die UV-Absorption des  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur sehr gering, was zu folgenden Problemen führt: Für eine effiziente UV-Absorption des  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden entweder hohe Schichtdicken oder hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen benötigt. UV-absorbierende Wasserinhaltsstoffe schwächen in Konkurrenz zum  $\text{H}_2\text{O}_2$  das UV-Licht, und besonders im Abwasser wird der Weg über hohe Schichtdicken nicht wirksam [FAH03].

- UV/Ozon

Der UV/Ozon-Prozess hat den Vorteil, dass das Ozon einen sehr viel höheren Absorptionskoeffizienten als  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufweist. Dieser Vorteil wird jedoch durch die geringe  $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute egalisiert, die im Bereich von nur 10 % liegt, da andere Reaktionen, die nicht zu  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen führen, konkurrieren [FAH03] [FLY03]. Es ist offensichtlich, dass der UV/Ozon-Prozess nicht nur durch die geringe  $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute, sondern auch durch die Notwendigkeit einen Ozonisator und UV-Lampen zu installieren und zu betreiben, teuer ist [FAH03].

- Peroxon-Verfahren

Ozon kann auch durch die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen genutzt werden. Da das in einem Lösungsmittelkäfig gebildete Radikalpaar ( $\text{O}_3^-$  und  $\text{HO}_2\cdot$ ) zu inaktivem  $\text{HO}_3^-$  reagieren kann, beträgt die  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute jedoch nur etwa 50 % [JAR07].

- Fenton-Reaktion

Ein weiterer Prozess zur Erzeugung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ist die Fenton-Reaktion. Die  $\cdot\text{OH}$  Radikalbildung verläuft durch Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Wasserstoffperoxid nur in saurer Lösung [PIG06]. Daraus resultieren die Nachteile, dass nach der Behandlung der pH-Wert zurückgeführt und auch das dabei ausfallende  $\text{Fe}^{3+}$  abfiltriert werden muss, was zu weiteren nicht unerheblichen Kosten führt.

- Ultraschall

Bei der Einwirkung von Ultraschall auf Abwasser tritt Kavitation ein. Dabei werden kleine, stets vorhandene Luftbläschen oszillierend bei entsprechenden Temperaturen von 5000 K komprimiert. Solche extremen Verhältnisse bedingen die Aufspaltung von Wasserdampf in  $\cdot\text{OH}$ - und  $\cdot\text{H}^+$ -Radikale. Der größte Teil der in die wässrige Lösung übertretenden rekombiniert zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , und nur ein kleiner Teil reagiert mit den Wasserinhaltsstoffen. Hierbei können unerwünschte Verunreinigungen des Abwassers abgebaut werden. Die Energieausbeute, ausgedrückt in Mol  $\cdot\text{OH}$  pro kWh, ist jedoch so gering [VSO99], dass die Kosten der Ultraschallbehandlung des Abwassers zur Minderung der unerwünschten Wasserinhaltsstoffe vermutlich unverhältnismäßig hoch werden. Somit ist die Ultraschallbehandlung keine kostengünstige Alternative zu anderen  $\cdot\text{OH}$ -basierten AOPs.

Erst in jüngster Zeit wird vermehrt über den Einsatz der oxidativen Verfahren bei der weitergehenden Behandlung von kommunalen Abwässern diskutiert. Diese Verfahren sind insbesondere in Japan, aber auch in Namibia von Interesse, da wegen der dort in einigen Fällen erfolgenden Weiterverwendung des geklärten Abwassers erhöhte hygienische Anforderungen gestellt werden [Quelle]. Allen Methoden gemeinsam sind die Probleme, die bei der Anwendung der Verfahren in der weitergehenden Behandlung von kommunalen Abwässern auftreten können. Im Gegensatz zu Industrieabwässern sind die zu eliminierenden Substanzen oftmals nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden. Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Oxidans als auch von der Konzentration des zu oxidierenden Substrats ab (Reaktionskinetik näherungsweise zweiter Ordnung). Im Abwasser in größeren Konzentrationen vorhandene leicht oxidierbare Substanzen können das oxidierende Agens abfangen (Konkurrenzreaktionen). Bei der Anwesenheit konkurrierender Substanzen sind für eine vollständige Mineralisation, d.h. den Abbau der SOV zu Kohlendioxid und Wasser, erhebliche Mengen an Oxidantien und u.U. lange Reaktionszeiten erforderlich. Das bei einer Überschussbehandlung im Abwasser verbleibende unverbrauchte Oxidationsmittel kann selber ein Gefährdungspotential darstellen, während ein unvollständiger Abbau durch Oxidantienunterschuss oder zu kurze Reaktionszeiten zur Bildung von Metaboliten mit unbekanntem ökotoxischen Wirkungen führen kann. Die Zusammensetzung und die Konzentrationen in kommunalen Abwässern können starken Schwankungen unterliegen; u.U. sind unterschiedliche Dosierungen und Reaktionszeiten erforderlich. Die einzelnen Verfahren benötigen teilweise spezielle Reaktionsbedingungen wie z.B. einen bestimmten pH-Wert, der von den Vorgaben für kommunale Kläranlagen abweicht und nach der oxidativen Behandlung einen Neutralisationsschritt erfordert. Die je nach Aufgabenstellung erforderlichen langen Reaktionszeiten sind bei den großen Abwassermengen kommunaler Kläranlagen technisch schwer durchführbar.

Die zum Teil vielversprechenden Ergebnisse bei der Behandlung einzelner relevanter Spurenstoffe im Labormaßstab geben aber dennoch dazu Anlass, den Einsatz der oxidativen Verfahren bei der kommunalen Abwasserreinigung in Betracht zu ziehen.

Favorisiert wird dabei vor allem der Einsatz der oxidativen Verfahren als Endstufe, da jede vorhergehende Maßnahme, die zu einer Verringerung der leicht oxidierbaren organischen Beifracht und zu einer Verringerung der störenden Partikel führt, mit einer Effizienzsteigerung des oxidativen Prozesses einhergeht. Hierfür werden vorgeschaltete Niederdruckmembrantechniken oder Sandfiltration als gleichermaßen geeignet angesehen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des oxidativen Abbaus hängt sowohl von der Konzentration des Oxidationsmittels als auch von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der zu oxidierenden Substanz ab. Organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen wie z.B. Alkohole, Aldehyde oder auch Carbonsäuren werden im Allgemeinen leichter oxidiert als die persistenteren halogenierten und/oder aromatischen Verbindungen. Wie beim biologischen Abbau spielt auch hier die Verfügbarkeit der Sub-

stanz eine große Rolle; es ist entscheidend, ob die Verbindungen in wassergelöster oder in sorbierter Form vorliegen.

Die Oxidationsmittel können selber das angreifende Agens sein oder beim Einsatz erst das eigentliche oxidierende Agens bilden. Unter den Reaktionsbedingungen im wässrigen Milieu ist davon auszugehen, dass bei fast allen angewendeten Verfahren Hydroxylradikale gebildet werden, die die Oxidation der Substanzen einleiten.

#### **2.1.5.1 Literaturerhebung zum oxidativen Abbau von organischen Spurenstoffen**

Untersuchungen mit Trinkwasser, das mit unterschiedlichen organischen Spurenstoffen im ng/l-Bereich dotiert wird, ergeben, dass wasserwerksübliche Ozon-Dosierungen von 0,5 mg/l nur einen kleineren Anteil der Substanzen zu über 70 % entfernen können. Bei der Mehrzahl der eingesetzten Verbindungen werden die Konzentrationen auf maximal die Hälfte verringert [BEL02]. Der Abbau ist somit stark substanz- und konzentrationsabhängig.

Bei der reinen Ozonung, aber auch bei der UV-Behandlung und der kombinierten Anwendung beider Verfahren auf die Modellsubstanz p-Hydroxybenzoesäure, die auch ein gemeinsames Abbauprodukt von Bisphenol A und den als Konservierungsstoffen eingesetzten Parabenen ist, wird festgestellt, dass sich die Abbaueffizienz bei Erhöhung des pH-Wertes erheblich steigert [BEL01]. Im Gegensatz dazu erweisen sich hohe pH-Werte nachteilig bei der Behandlung von bestimmten Textilfarbstoffen [WEG02]; hier beträgt das pH-Optimum 2,5. Bei einem anderen Farbstoff ist die effektivste Eliminierung bei pH 11 festzustellen [BAL02]. Bei der Ozonung eines Modellabwassers, das mit Nonylphenol, Bisphenol A und Estradiol dotiert wird, werden die Substanzen selbst bei Gegenwart anderer organischer Substanzen komplett abgebaut. Die Abbaugeschwindigkeit verringerte sich bei der Erhöhung der Konzentration der oxidierbaren Begleitsubstanzen [KAM02]. Die Ozonung ist nach Meinung der Autoren zur Entfernung der Modellsubstanzen aus Abwasser geeignet, zumal die gebildeten Produkte keine toxische oder hormonelle Wirkung aufweisen (ELISA, Daphnientest). Eine andere Untersuchung [KIM02] mit den Substanzen in dotiertem Oberflächenwasser ergibt, dass die Eliminierung von Bisphenol A und von Nonylphenol bei wasserwerksüblichen Ozondosierungen nur unvollständig ist. Erst bei Ozonkonzentrationen von > 4 mg/l können beide Substanzen nicht mehr detektiert werden. Es wird ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit vom Substrat festgestellt, bei niedrigen Anfangskonzentrationen verringert sich die Abbaugeschwindigkeit.

Analoges wird festgestellt bei der Ozonung bzw. der kombinierten Ozon/UV-Behandlung von Rohwasser: die Abbaurate von Dioxinen erhöht sich mit steigenden Konzentrationen der Verbindungen im Zulauf [NAK02]. Für eine 98 %-Dioxineliminierung sind Reaktionszeiten von 60 Minuten und Ozonkonzentrationen von über 100 mg/l Ozon notwendig. Bei den leichter abbaubaren Nonylphenolen und bei Bisphenol A werden Eliminierungen von über 90 % bei 10-minütiger Behandlung und Ozondosierungen zwischen 0,5 und 5 mg/l erreicht. Ein vergleichbares Ergebnis

wird bei der Ozonung eines mit Nonylphenolen, Bisphenol A und Estradiol dotierten Kläranlagenablaufs erzielt [YOS01]: nach 10-minütiger Reaktionszeit und einer Ozondosis von 5 mg/l werden zwischen 80 % und 98 % der Verbindungen abgebaut. Die zum Vergleich durchgeführte UV-Behandlung (360 mWs/cm, 30 s Reaktionszeit) erweist sich als wesentlich uneffektiver.

Laboruntersuchungen mit den „sauren“ Pharmaka Clofibrinsäure, Diclofenac und Ibuprofen (Konzentrationen 2 µg/l in Wasser) weisen ebenfalls auf die starke Substanzabhängigkeit bei der oxidativen Behandlung hin [ZWI00]. Bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten und einer Ozondosis von 1 mg/l wird nur Diclofenac abgebaut. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid führt hingegen zu einem vollständigen Abbau von Diclofenac und zu einer 50 % Eliminierung von Ibuprofen und Clofibrinsäure. Wesentlich ist der Einfluss von organischen Begleitstoffen. Bei der Durchführung der Versuche in Flusswasser werden die Eliminierungsraten deutlich reduziert. Als kritische Größe für den Abbau der Substanzen wird die DOC-Konzentration des Mediums angesehen: die Ozonkonzentration sollte für einen effektiven Abbau der Substanzen mindestens der DOC-Konzentration entsprechen. Ein nahezu quantitativer Abbau aller drei Modellsubstanzen wird erreicht, wenn die Ozonkonzentration die des DOC übersteigt. Bei diesen Untersuchungen erweist sich die Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid als sehr effektiv. Ein schneller Abbau wird auch bei der Behandlung von Carbamazepin mit Ozon beobachtet, wobei eine vollständige Mineralisation erst nach mehreren Stunden erreicht wird. [AND01] [AND02].

Ein weiteres Beispiel für die unterschiedliche Selektivität der einzelnen Oxidationsverfahren sind die Untersuchungen an den Pharmaka MMTD und MMTD-Me [BOZ01]: diese sind mit Wasserstoffperoxid nicht abbaubar, die UV-Behandlung führt zu einem nicht mehr weiter abbaubaren gemeinsamen Endprodukt und erst die Kombination von UV und Wasserstoffperoxid führt nach 10- bis 20-minütiger Behandlung zu einem vollständigen Abbau der Substanzen.

Die alleinige Anwendung von Fentons Reagenz wird bei der Behandlung von Chlorphenolen, die als schwer abbaubar einzustufen sind, untersucht [SHE01]. Die Abbaueffizienz steigt mit Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration; der Mechanismus entspricht hierbei einer Phenolkondensation nach partieller Oxidation. Die Chlorphenole werden zwar nur unvollständig abgebaut, können aber nach der Vorbehandlung mit Fentons Reagenz in der nachfolgenden biologischen Behandlung effektiver eliminiert werden. Bei der Fenton-Reaktion existiert sowohl für die Eisenkonzentration als auch für den pH-Wert ein optimaler Bereich, der bei der Oxidation von z.B. reinem Phenol als Modellsubstanz pH 3,5 – 4,5 beträgt [JIA02]. Bei den gleichen Untersuchungen wird festgestellt, dass Phenol auch mit Ultraschall abbaubar ist, dass aber der Zusatz von Fentons Reagenz zu einer Halbierung der Reaktionszeiten führt. Eine starke pH-Abhängigkeit wird auch bei der Behandlung von 2,4-Dichlorphenol festgestellt, das schwerer abbaubar als reines Phenol ist. Die Abbaurate sinkt mit steigendem pH-Wert, das Optimum liegt bei pH 2,8 [WAD02]. Die Einhaltung dieses pH-Werts würde bei der kommunalen Abwasserbehandlung zu erheblichen Problemen und Kostensteigerungen führen. Limitierend für die Anwendung

von Fentons Reagenz ist ein  $pH$ -Wert von 7; bei Überschreiten dieses Wertes werden die Eisensalze gefällt. Die Autoren setzen Komplexbildner wie Zitronensäure zu und können dadurch Fentons Reagenz bis zu einem  $pH$ -Wert von 8 betreiben. Für die Modellsubstanz wird nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden ein Abbau von 59 % erreicht.

Der Abbau von organischen Substanzen mit UV-Strahlung unter Laborbedingungen ist bei vielen Einzelverbindungen bekannt und auch mechanistisch gut untersucht.

Die natürlichen Photoreaktionen spielen beim Klärprozess keine Rolle; für photolytische Reaktionen sind forcierte Bedingungen notwendig. Wie schon oben angeführt, ist auch der Photoabbau substanzabhängig, Begleitsubstanzen können ebenfalls durch Konkurrenzreaktionen zu einer Verringerung der Photoausbeute und unzureichender Abbaueffizienz führen. Positive Effekte von Begleitsubstanzen werden z.B. beim Photoabbau von Carbamazepin beobachtet; hier stellten sich Nitrat und Nitrit als Promotoren der Photoreaktion heraus [AND01] [AND02].

Untersuchungen zur Anwendung der oxidativen Prozesse als Vorbehandlungsschritt werden hauptsächlich mit Ozon als Oxidationsmittel durchgeführt, im wesentlichen werden dabei kläranlagenspezifische Parameter wie CSB und TOC zur Prozessbeurteilung herangezogen. Obwohl explizit keine Einzelverbindungen analysiert werden, geben die Untersuchungen dennoch Einblicke in die stattfindenden Mechanismen.

Die Ozonbehandlung vor der anaeroben Schlammstabilisierung verringert den Feststoffanteil und führt zu einer erheblichen Steigerung des löslichen CSB-Anteils [GOE02] [RIE01] und der Gesamtgas- und Methangasproduktion, während die Verweilzeiten drastisch reduziert werden [RIE01] [YEO01]. Wird der Überschussschlamm mit Ozon behandelt, verringert sich die Überschussschlammmenge um 30 %. Das Absetzverhalten des Schlammes wird aufgrund der homogenisierten Partikelgrößenverteilung verbessert, wodurch sich der Schlammvolumenindex um 30 % verringert. Es sind keine negativen Auswirkungen auf die Stickstoffeliminierung zu beobachten, prinzipiell wird der aerobe Abbau durch die Ozonvorbehandlung positiv beeinflusst [RIE01] [YEO01].

Bei der Vorbehandlung mit Ozon findet kein vollständiger Abbau statt, die Reduktion des Gesamt-CSB ist nur unwesentlich. Entscheidend jedoch ist die Verschiebung von höhermolekularen zu kleineren, biologisch abbaubaren Verbindungen [ALA01]. Es findet zwar keine Mineralisation aber ein effektiver Aufschluss der Substanzen für nachfolgende biologische Prozesse statt.

## **2.2 Eigene O<sub>3</sub>- und AC-Laborversuche aus Phase II [FAH06]**

Die Literaturerhebung zeigt, dass der Einfluss der Gegenwart einer Abwasserhintergrundmatrix auf die Eliminationen von Spurenstoffen mittels Ozon und AktivkohleadSORPTION noch nicht genau quantifiziert ist. Zu diesem Zweck wird in der abgeschlossenen zweiten Phase des Forschungsvorhabens die Verfahrenstechniken Ozonung



und Aktivkohleadsorption in Laboruntersuchungen mit konventionell gereinigtem Abwasser untersucht.

Auf Grund des zu erwartenden hohen Betriebsmittelaufkommens bei elektrochemischen bzw. oxidierenden Verfahren mit starken Oxidantien wird die Ozonung - stellvertretend für ein chemisches Behandlungsverfahren – und die Adsorption mittels Aktivkohle – stellvertretend für physikalische Technologien – in Laborbatch- bzw. kontinuierlichen Pilotversuchen bzgl. ihrer Reinigungseffektivität untersucht. Für diese Verfahren liegen bereits großtechnische Erfahrungen aus verschiedenen Einsatzbereichen vor, wie der industriellen Prozesswasseraufbereitung oder der Trinkwasserbehandlung. Für die Anwendung zur gezielten Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser werden sie jedoch großtechnisch noch nicht kontinuierlich eingesetzt.

Für Voruntersuchungen werden Proben aus dem Ablauf des Nachklärbeckens des GWK Köln-Stammheim entnommen und mit Ozon bzw. Aktivkohle behandelt. Es zeigt sich, dass eine Ozon- bzw. Aktivkohlebehandlung das spurenstoffbelastete Abwasser für viele Verbindungen sogar bis zur derzeitigen analytischen Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l bzw. 0,05 µg/l reinigt. Die durch die adsorptive Abwasserbehandlung erreichten Spurenstoffkonzentrationen werden – sofern nicht anders angegeben - durch Aktivkohlezusätze in Konzentrationsbereichen bis 10 mg/l nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts erzielt. Die durch die oxidative Abwasserbehandlung erlangten Störstoffkonzentrationen werden durch eine maximal 20-minütige Begasung eines 9,75 l fassenden Batchblasensäulenreaktors mit einem Gasvolumenstrom von 35 l/h oder bei einer Ozonkonzentration im Gas von 25 g/Nm<sup>3</sup> erreicht.

In Tabelle 2-2 werden die ausgewählten Ergebnisse aus den Versuchen zusammengefasst. In der ersten Spalte sind auch die in der Bilanzierung ermittelten Mindesteliminationen in den untersuchten Kläranlagen angegeben. Die erreichbaren Ablaufkonzentrationen entsprechen dabei ungefähr den angegebenen Startkonzentrationen der Stichproben für die Adsorptions- und Oxidationsversuche.

Tabelle 2-2: Elimination der betrachteten Stoffe bei verschiedenen Behandlungsverfahren; die bei ‚Adsorption‘ und ‚Oxidation‘ ausgewiesenen Messergebnisse sind über Laborversuche ermittelt

	Behandlungsverfahren						
	Belebungs-anlage	Adsorption			Oxidation		
Verbindung	Elimination bezogen auf Zulauf KA	c <sub>Start</sub> entspricht Ablauf KA	c <sub>Ende</sub>	Elimination bezogen auf c <sub>Start</sub>	c <sub>Start</sub> entspricht Ablauf KA	c <sub>Ende</sub>	Elimination bezogen auf c <sub>Start</sub>
	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
<b>Industriechemik.</b>							
Nonylphenol	95	0,51	0,038	93	0,42	0,060	86

Octylphenol	85	0,080	0,018	78	0,12	<0,01	BG
Bisphenol A	>95	0,28	0,027	90	1,2	0,039	97
<b>PC products</b>							
Triclosan	>95	0,41	0,015	96	0,28	<0,01	BG
HHCB (Galaxolid)	75	1,4	0,042	97	1,0	<0,01	BG
AHTN (Tonalid)	85	0,16	0,014	92	0,13	<0,01	BG
<b>Organophosphate</b>							
T CPP	35	1,8	0,126	93	2,4	1,5	38
T CEP	40	0,51	0,122	76	0,36	0,27	9
T DCP	40	0,45	0,014	97	0,20	0,17	15
TiBP	70	-	-	-	0,27	0,024	91
TnBP	80	0,13	0,035	72	0,11	<0,01	BG
<b>Röntgenkontrm.</b>							
Iopamidol *)	40	9,8	0,1	99	11	1,4	87
Amidotrizoesäure *)	0	8,5	1,5	82	8,8	6,1	31
Iomeprol *)	85	8,2	0,1	99	12	1,2	90
Iopromid *) <sup>1</sup>	>90	3,8	0,1	97	4,2	0,50	88
<b>Estrogene</b>							
Ethinylestradiol [ng/l]	BG	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
17β-Estradiol [ng/l]	>95	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
Estron [ng/l]	>95	13	0,1	99	<0,001	<0,001	-
<b>Pharmaka</b>							
<b>Betablocker</b>							
Atenolol	75	0,39	0,05	BG	1,1	<0,05	BG
Bisoprolol	60	0,31	<0,05	BG	0,32	<0,05	BG
Sotalol	40	0,44	0,093	79	1,6	<0,05	BG
Metoprolol	35	1,6	0,081	95	1,8	<0,05	BG
Propranolol	>35	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
<b>Antibiotika</b>							
Trimethoprim	75	0,29	<0,05	BG	0,24	<0,05	BG
Clarithromycin	70	0,22	<0,05	BG	0,23	<0,05	BG
Erythromycin	0	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
Roxithromycin	60	0,12	<0,05	BG	0,13	<0,05	BG
Sulfamethoxazol	25	<0,05	<0,05	-	0,26	<0,05	BG
<b>Analgetika und Antirheumatika</b>							
Carbamazepin	25	0,41	0,054	87	1,4	<0,05	BG
Bezafibrat	90	0,29	0,089	69	0,76	<0,05	BG
Clofibrinsäure *)	30	0,11	<0,05	BG	0,11	<0,05	BG
Naproxen	65	0,59	0,29	51	0,68	<0,05	BG
Diclofenac	60	1,5	0,54	64	1,9	<0,05	BG
Ibuprofen	> 95	0,26	0,2	23	0,35	<0,05	BG
Phenazon	0	0,52	0,24	54	0,50	<0,05	BG

Legende: \*) = eingesetzte Aktivkohlekonzentration 100 mg/l

- BG = Abbau bis unter die Bestimmungsgrenze
- o = Elimination konnte nicht ermittelt werden

Das Ergebnis der Labor-Messkampagne zur Ozonbehandlung von Abwasser zeigt, dass mit Ausnahme der chlorierten Organophosphate (Flammschutzmittel) und der Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel) eine Reduzierung der Kläranlagenablaufkonzentrationen bis unter die Bestimmungsgrenze oder zu mehr als 85 % erfolgt.

Durch die Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle werden die Restkonzentrationen ebenfalls deutlich reduziert. Eine Ausnahme stellen hier die untersuchten Röntgenkontrastmittel sowie Clofibrinsäure dar, die Aktivkohlekonzentrationen von 100 mg/l benötigen, um weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden zu können.

Ein Vergleich der verbleibenden Ablaufkonzentrationen (Laborbedingung: Batch-Betrieb) nach Oxidation oder Behandlung mit Aktivkohle gegenüber der konventionellen Klärtechnik macht Abbildung 2-2 deutlich. Bei nachgeschalteten Verfahren wie eine Aktivkohleadsorption oder eine Ozonung besteht das Potenzial die Ablaufkonzentrationen vieler Stoffe um mehr als eine Zehnerpotenz zu reduzieren oder gar bis unter die Bestimmungsgrenze abzusenken.

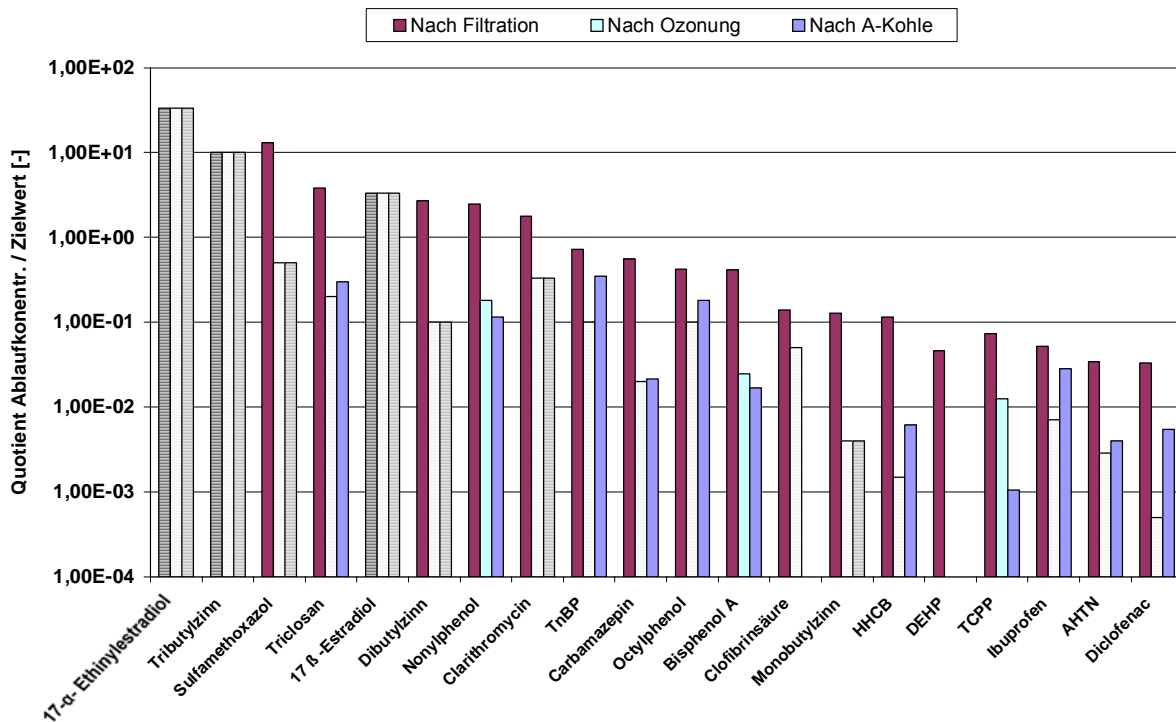


Abbildung 2-2: Vergleich von KW-Ablaufwerten mit im Laborbetrieb getesteten Abwasserproben für die Techniken Ozonung und Aktivkohleadsorption

(Stoffe, deren detektierter Konzentration mit „< BG“ bestimmt werden, sind schraffiert dargestellt)

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich lediglich um Batchversuche im Labormaßstab handelt. Sowohl die Adsorptions- als auch die Oxidationsversuche heben den nicht zu vernachlässigenden Einfluss der massiv vorhandenen organischen Hintergrundmatrix des kommunalen Abwassers auf das Adsorptionsverhalten einerseits und das reaktive Abbauverhalten andererseits hervor, was von Einfluss auf die einzusetzende Betriebsmittelmenge ist. Dies und auch weitere betriebliche Fragen müssen bei der Überführung der Technologien vom Labor in einen kontinuierlichen Betrieb berücksichtigt werden.

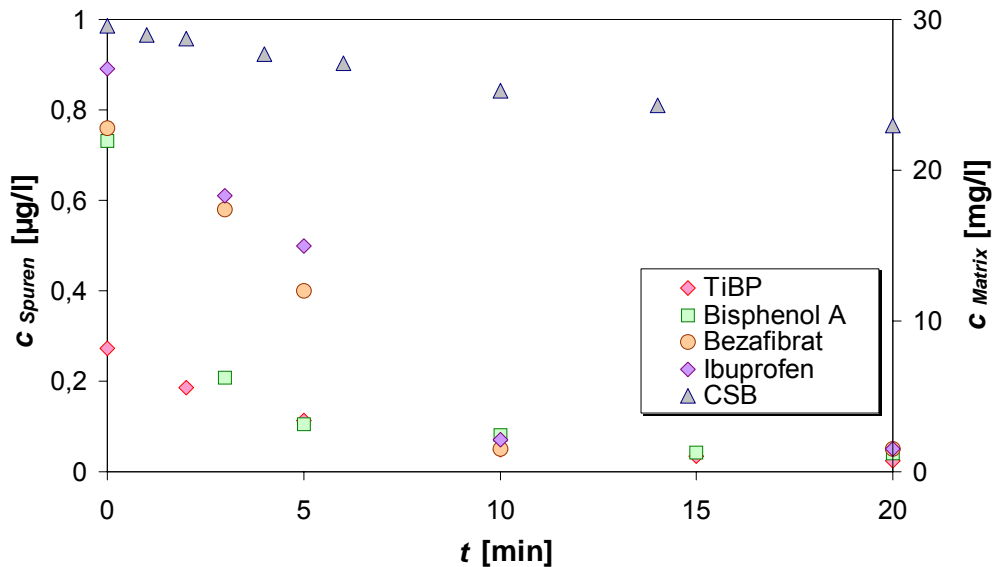


Abbildung 2-3: Spurenstoff- und CSB-Elimination mittels O<sub>3</sub>-Blasensäule in konventionell gereinigten Abwasser;

$$V_{\text{Blasensäule}} = 9,75 \text{ l}, \dot{V}_{\text{Gas}} = 35 \text{ l/h. } c_{\text{Ozon}} = 25 \text{ g/Nm}^3;$$

Probe Ablauf BB GKW Köln-Stammheim

Das Abbauverhalten bzw. die Adsorption von jeweils 4 Spurenstoffen in Gegenwart einer Abwasserhintergrundmatrix (CSB, DOC) ist in Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4 dargestellt.

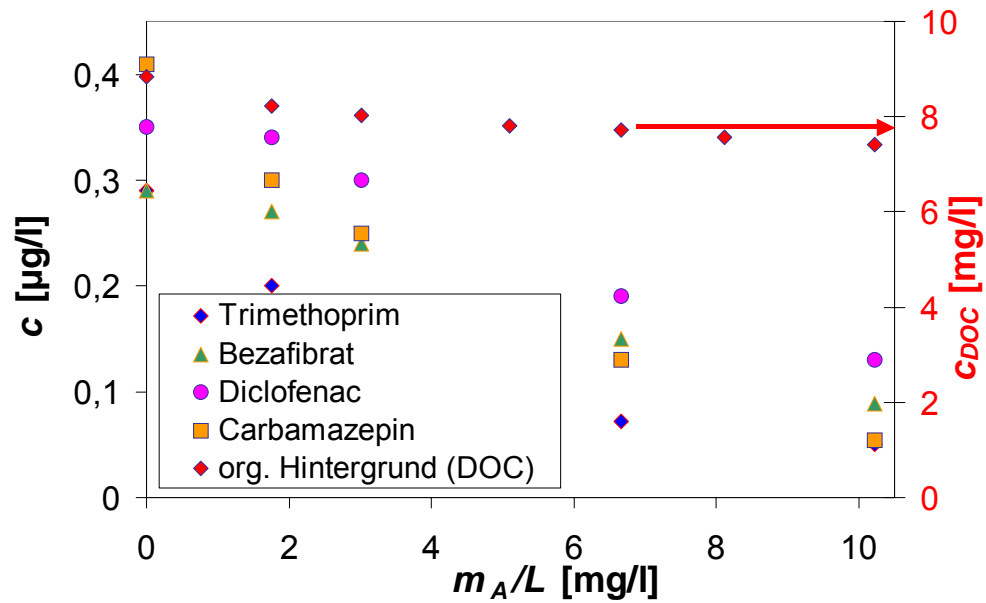


Abbildung 2-4: Simultane Spurenstoff- und DOC-Gleichgewichtsadsorption in konventionell gereinigtem Abwasser bei Aktivkohlezudosierung bis 10 mg/l

Probe Ablauf BB GKW Köln-Stammheim

### **3 Projektablauf**

#### **3.1 HTK als Technologieträger**

Wesentlicher Bestandteil des vorliegenden Forschungsvorhabens ist die Untersuchung der Verfahrenskombination von Belebungsverfahren mit nachgeschalteten oder simultanen ergänzenden Verfahren. Erst durch die Übertragung der Laborversuche auf den halbtechnischen Maßstab kann eine betriebliche Annäherung an den großtechnischen Betrieb erfolgen, eine Grundlage für eine Bemessung der Verfahrensstufen geschaffen und eine exaktere Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten durchgeführt werden. Hierzu wird die halbtechnische Versuchskläranlage (HTK) des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) genutzt. Da seitens der Technischen Universität Dortmund die erforderlichen Kompetenzen zum adaptiven Umbau und zum ordnungsgemäßen Betrieb der HTK nicht vorhanden sind erfolgt die Betreuung der HTK durch die DPU GmbH, Köln.

Die DPU GmbH ist u.a. tätig auf den Gebieten der Anlagenplanung und Betriebsunterstützung sowie Forschung und Entwicklung im Bereich der Abwasserentsorgung.

So wurde auch die zu betreibende HTK von der DPU konzipiert, geplant und ausgeschrieben. Große Teile der Montage erfolgten durch Techniker der DPU. Im Rahmen des zweiten Teils des Forschungsvorhabens „Gefährliche Stoffe“ wurden bereits Versuche zur Leistungssteigerung der biologischen Elimination von Spurenstoffen anhand höherer Schlammalter, dem Einsatz von Membranbioreaktoren und der Verwendung von Fällmitteln auf der HTK durch die DPU durchgeführt. In Folge dessen bestehen konkrete Erfahrungen bezüglich der Funktionsweise und der Prozesssteuerung der HTK Neuss, sowie den notwendigen Maßnahmen im Bereich Maschinen- und EMSR-Technik für einen kontinuierlichen störungsfreien Betrieb.

Die HTK ist ein 4-straßig ausgeführter Technologieträger, der sich auf dem Gelände der kommunalen Kläranlage Neuss-Süd befindet. Die Straßen 3 und 4 der HTK werden im Rahmen des vorliegenden F&E-Vorhabens nicht benutzt. Ein kleiner Teilstrom aus dem Ablauf des Sandfangs der KA Neuss-Süd gelangt über ein Bogensieb in einen Vorlagebehälter, aus dem über Exzentrerschneckenpumpen die zweistraßige Belebungsanlage beschickt wird. Straße 1 besteht aus vier zylindrischen Edelstahlbehältern mit einem Volumen von je ca. 2,2 m<sup>3</sup>, die über Edelstahlleitungen flexibel miteinander verbunden sind. Der Straße vorgeschaltet ist ein kleinerer Behälter, der als zusätzliche Vorlage zur gleichmäßigen Beschickung der Straße dient. Straße 2 besteht aus fünf Edelstahlbehältern gleicher Bauart (Abbildung 3-1). Der Ablauf der HTK wird dem Zulauf zur Kläranlage Neuss-Süd vor der Belebtschlammstufe zugeführt.



Abbildung 3-1: Aufbau der HTK Neuss

Die Behälter sind bedarfsorientiert mit Membranbelüftern zur Belüftung der Nitrifikationszonen bzw. mit Rührwerken zur Durchmischung der nicht belüfteten Zonen ausgerüstet. In Straße 1 wird der vierte Behälter zu einem Membranbioreaktor umgebaut. Die eingesetzte Plattenmembran der Firma A3 hat eine Porengröße von  $0,20\ \mu\text{m}$  und wird mit einem Differenzdruck von 20 bis 60 mbar betrieben. Die Membran wird jedoch nur zur Separation eingesetzt, um für die Ozonung und für den Betrieb des Aktivkohlefilters einen nahezu feststofffreien Zulauf zu gewährleisten. Straße 2 wird als konventionelle Belebungsanlage betrieben mit zwei Behältern zur Denitrifikation, zwei Behältern zur Nitrifikation sowie einem Becken zur Nachklärung. Diese Straße dient während der Versuche zur Adsorption der organischen Schadstoffe an pulverisierter Aktivkohle als Referenzanlage. Das Schlammalter in beiden Anlagen beträgt 23 Tage, der TS Gehalt im Membranbioreaktor (MBR) liegt bei  $8\ \text{g/l}$ , in der konventionellen Belebungsbecken bei  $4\ \text{g/l}$ . Eine Übersicht über die Betriebsparameter der beiden Straßen enthält Tabelle 3-1. In Abbildung 3-2 ist das Fließbild der HTK mit den entsprechenden Volumenströmen dargestellt.

Tabelle 3-1: Betriebsparameter der Versuchsreihen A, B und C

	<b>Straße 1 (MBR)</b>	<b>Straße 2</b>
<b>Volumen Belebung <math>V_{BB}</math></b>	5,5 m <sup>3</sup>	8,8 m <sup>3</sup>
$V_D/V_N$	1	1
$\dot{Q}$	300 l/h	300 l/h
$V_{NK}$	-	2,2 m <sup>3</sup>
<b>Hydr. Aufenthaltszeit Belebung</b>	18,3 h	26 h
<b>Rücklaufschlammverhältnis</b>	4,0	1,0
<b>Rezirkulation</b>		3,0
<b>Feststoffgehalt (<math>TS_{BB}</math>)</b>	8 g/l	4 g/l
<b>Überschussschlamm-Entnahme</b>	ca. 2,0 kg/d	ca. 1,4 kg/d
<b>Schlammalter (<math>t_{ts}</math>)</b>	23 d	23 d



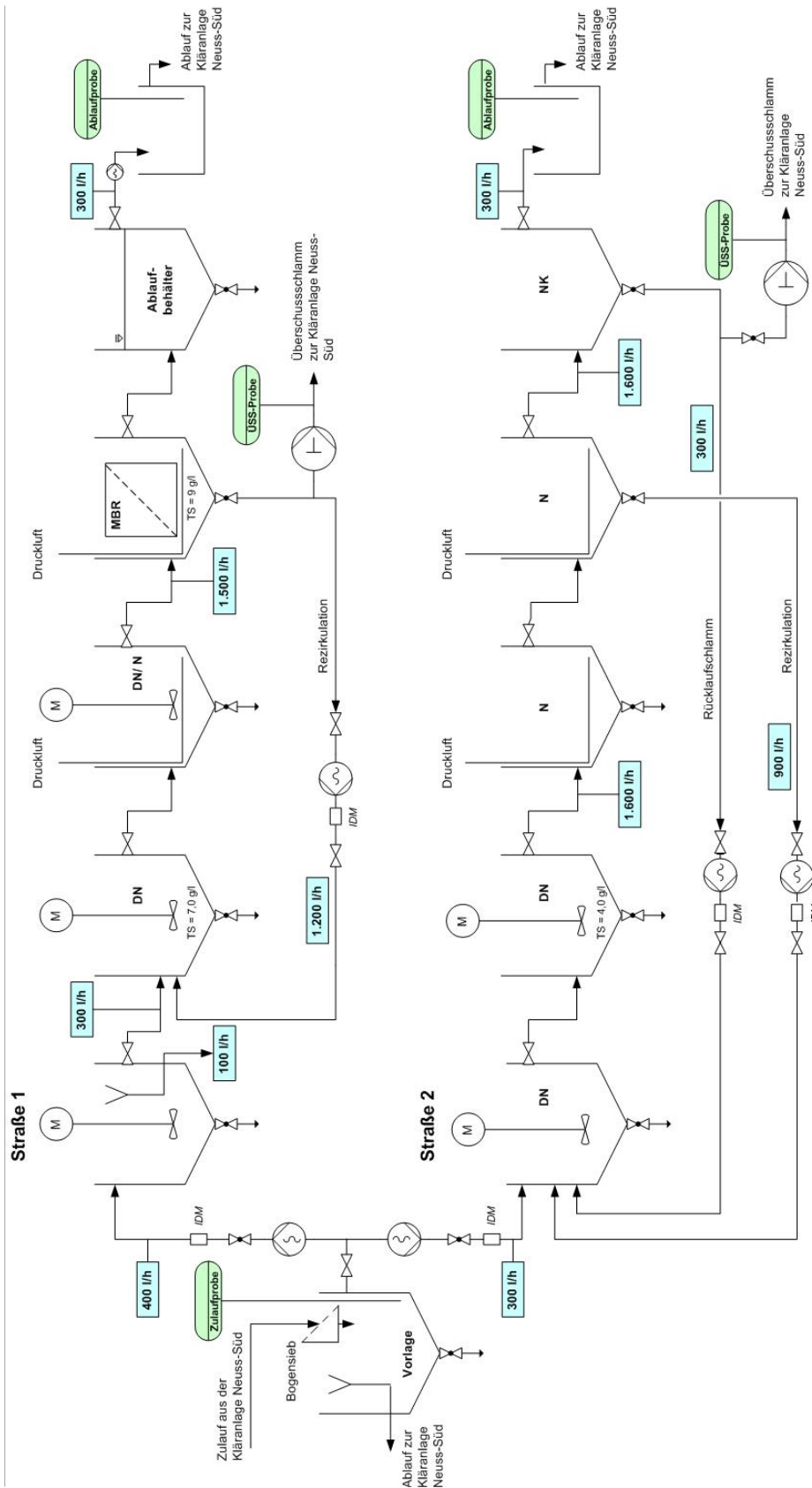


Abbildung 3-2: Fließbild der HTK Neuss mit Angabe der Volumenströme und Probenahmestellen

Der Betrieb der HTK wird durch eine kontinuierliche Beprobung des Zu- und Ablaufs sowie des Überschussschlammes überwacht. Die Probenahmestellen sind in Abbildung 3-2 grün markiert. Untersucht werden im Zulauf die Parameter DOC, CSB und NH<sub>4</sub>-N und im Ablauf zusätzlich der SAK-Wert bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  und NO<sub>3</sub>-N. Vom Überschussschlamm wird der Trockensubstanzgehalt gemessen.

Während des Projektes war jederzeit ein kurzfristiger Umbau möglich, so dass die Anlagenkonfiguration je nach Erfordernis den entsprechenden Fragestellungen angepasst werden konnte.

### 3.2 Messprogramm

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Versuche lassen sich, wie in Tabelle 3-2 dargestellt, zeitlich in drei Messblöcke unterteilen.

Tabelle 3-2: Zeitliche Verteilung der Messblöcke

	Zeitraum
Messblock A: Ozonung des Kläranlagenablaufs	09.05.2007 – 27.07.2007
Messblock B: Nachgeschalteter Aktivkohlefilter	23.05.2007 – 27.07.2007
Messblock C: Simultane Dosierung von PAC in die Belebung	10.09.2007 – 30.11.2007

Tabelle 3-2 zeigt, dass die Pulveraktivkohle-Versuche zum Ende des gesamten Messprogramms ausgeführt werden, um eine Wirkung denkbarer Pulveraktivkohle-Ablagerung auf die Zulaufwerte bei den Messblöcke A und B sicher auszuschließen.

In den folgenden Tabellen (s. Tabelle 3-3, Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5) ist das jeweilige Messprogramm zusammengestellt. Neben den analysierten Stoffen ist die Anzahl der Proben notiert, die in den Messblöcken an verschiedenen Probenahmestellen entnommen wurden. Des Weiteren ist die Art der Probenahme genannt. Die Beprobung der Zu- und Abläufe der HTK erfolgt über automatische Probenehmer für zeitproportionale 24 h-Mischproben. Die Probenehmer werden mit Glasflaschen bestückt, um die Einflüsse durch Probenahme und Lagerung zu minimieren. Die Probenahmestellen können der Abbildung 3-2 entnommen werden.

Zur Beprobung des Ablaufs der Ozonbehandlung werden Stichproben und für den Ablauf des Aktivkohlefilters 24h-Mischproben entnommen.

Die Proben werden homogenisiert, in entsprechend vorbereitete Glasflaschen abgefüllt und bis zur Aufbereitung im Labor gekühlt und abgedunkelt.

Tabelle 3-3: Messprogramm der Versuche zur Ozonung des Kläranlagenablaufs

	Zulauf	Ablauf Membranbioreaktor	Ablauf Ozonierung
	05/07-07/07	05/07-07/07	05/07-07/07
	24h-Mischprobe	24h-Mischprobe	Stichprobe
<b>Phthalate</b>			
DBP	12	31	72
BBzP	12	31	72
DEHP	12	31	72
DOP	12	31	72
tOP	12	31	72
Nonylphenol	12	31	72
Pentachlor-phenol	12	31	72
<b>Pharmaka</b>			
Phenazon	12	31	72
Sulfamethoxazol	12	31	72
Carbamazepin	12	31	72
Clofibrinsäure	12	31	72
Bezafibrat	12	31	72
Naproxen	12	31	72
Diclofenac	12	31	72
Ibuprofen	12	31	72
Tramadol	12	31	72
Propyphenanzon	12	31	72
Formylaminoantipyrin (FAA)	12	31	72
Acetylaminoantipyrin (AAA)	12	31	72
AMDOPH	12	31	72
AMPH	12	31	72
<b>Organophosphate</b>			
TCP	12	31	72
TiBP	12	31	72
TnBP	12	31	72
TCEP	12	31	72
TDCP	12	31	72
TPP	12	31	72
TBEP	12	31	72
<b>Moschusduftstoffe</b>			
HHCB: Galaxolide PCM	12	31	72
AHTN: Tonalide PCM	12	31	72
Moschus-Xylol NM	12	31	72
Moschus-Keton NM	12	31	72
<b>Sonstige Stoffe</b>			
Bisphenol A	12	31	72
Triclosan	12	31	72
tBP	12	31	72
DCPA	12	31	72
<b>Estrogene</b>			
17 $\beta$ -Estradiol	3	5	18
17 $\alpha$ -Estradiol	3	5	18
Estron	3	5	18
Estriol	3	5	18

17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	3	5	18
<b>Röntgenkontrastmittel</b>			
Iopamidol	3	5	18
Iopromide	3	5	18
Iomeprol	3	5	18
Iohexol	3	5	18
Amidotrizoesäure	3	5	18

Die Versuche mit dem nachgeschalteten Aktivkohlefilter laufen parallel zu den Versuchen zur Ozonung des Kläranlagenablaufs (siehe Tabelle 3-2). Die Beprobung des Zu- und Ablaufs der Straße 1 erfolgt für beide Versuche gemeinsam. Die Probenanzahl sowie die analysierten Parameter des Zu- und Ablaufs sind bereits in Tabelle 3-3 aufgeführt und werden hier nicht dargestellt.

Tabelle 3-4: Messprogramm der Versuche mit einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter

	<b>Ablauf Aktivkohlefilter 04/07-07/07 24h-Mischprobe</b>
<b>Phthalate</b>	
DBP	55
BBzP	55
DEHP	55
DOP	55
tOP	55
Nonylphenol	55
Pentachlor-phenol	55
<b>Pharmaka</b>	
Phenazon	55
Sulfamethoxazol	55
Carbamazepin	55
Clofibrinsäure	55
Bezafibrat	55
Naproxen	55
Diclofenac	55
Ibuprofen	55
Tramadol	55
Propyphenanzon	55
Formylaminoantipyrin (FAA)	55
Acetylaminoantipyrin (AAA)	55
AMDOPH	55
AMPH	55
<b>Organophosphate</b>	
TCP	55
TiBP	55
TnBP	55
TCEP	55
TDCP	55
TPP	55

TBEP	55
<b>Moschusduftstoffe</b>	
HHCB: Galaxolide PCM	55
AHTN: Tonalide PCM	55
Moschus-Xylol NM	55
Moschus-Keton NM	55
<b>Sonstige Stoffe</b>	
Bisphenol A	55
Triclosan	55
tBP	55
DCPA	55
<b>Estrogene</b>	
17 $\beta$ -Estradiol	13
17 $\alpha$ -Estradiol	13
Estron	13
Estriol	13
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	13
<b>Röntgenkontrastmittel</b>	
Iopamidol	13
Iopromide	13
Iomeprol	13
Iohexol	13
Amidotrizoesäure	13

Tabelle 3-5: Messprogramm der Versuche zur simultanen Dosierung von PAC in die Belebung

	Zulauf	Ablauf Membranbioreaktor	Ablauf Referenzanlage
	24h-Mischprobe	24h-Mischprobe	24h-Mischprobe
	09/07-11/07	09/07-11/07	09/07-11/07
<b>Phthalate</b>			
DBP	36	38	18
BBzP	36	38	18
DEHP	36	38	18
DOP	36	38	18
tOP	36	38	18
Nonylphenol	36	38	18
Pentachlor-phenol	36	38	18
<b>Pharmaka</b>			
Phenazon	36	38	18
Sulfamethoxazol	36	38	18
Carbamazepin	36	38	18
Clofibrinsäure	36	38	18
Bezafibrat	36	38	18
Naproxen	36	38	18
Diclofenac	36	38	18
Ibuprofen	36	38	18
Tramadol	36	38	18
Propyphenazon	36	38	18
Formylaminoantipyrin (FAA)	36	38	18
Acetylaminoantipyrin (AAA)	36	38	18

AMDOPH	36	38	18
AMPH	36	38	18
<b>Organophosphate</b>			
T CPP	36	38	18
TiBP	36	38	18
TnBP	36	38	18
TCEP	36	38	18
TD CP	36	38	18
TPP	36	38	18
TBEP	36	38	18
<b>Moschusduftstoffe</b>			
HHCB: Galaxolide PCM	36	38	18
AHTN: Tonalide PCM	36	38	18
Moschus-Xylol NM	36	38	18
Moschus-Keton NM	36	38	18
<b>Sonstige Stoffe</b>			
Bisphenol A	36	38	18
Triclosan	36	38	18
tBP	36	38	18
D CPA	36	38	18
<b>Estrogene</b>			
17 $\beta$ -Estradiol	9	9	9
17 $\alpha$ -Estradiol	9	9	9
Estron	9	9	9
Estriol	9	9	9
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	9	9	9
<b>Röntgenkontrastmittel</b>			
Iopamidol	9	9	9
Iopromide	9	9	9
Iomeprol	9	9	9
Iohexol	9	9	9
Amidotrizoesäure	9	9	9
<b>Perfluorierte Tenside</b>			
PFOA	4	4	4
PFOS	4	4	4

### 3.3 Analytik

Die Analytik wird auf Grund der großen Anzahl parallel zu untersuchender Proben und des sich daraus ergebenden hohen Arbeitsaufwands, sowie entsprechender Spezialisierungen von unterschiedlichen Laboratorien durchgeführt. Nähere Angaben zur Ausführung der Analytik sind den folgenden Unterkapiteln zu entnehmen.

#### 3.3.1 Bestimmung von Bromat

Die Bestimmung von Bromat erfolgte im Labor des IWW – Rhein.-westf. Institut für Wasserforschung gGmbH, Mülheim/Ruhr.

Analysenprinzip:

Bestimmung mittels Ionenchromatographie nach Kationenabtrennung

Tabelle 3-6: Parametrierung für die Bestimmung von Bromat

<b>Analysenschritt</b>	<b>Beschreibung</b>
Probenlagerung	Bei 4 bis 8°C
Probenvorbehandlung	Ozonbehandelte Proben werden mit 0,5 ml/250 ml Ethylendiamin versetzt Filtration bei Porenweite 0,45 µm Chlorid und Sulfat sowie alle Kationen werden mit Dionex-guard-Kartuschen entfernt
Chromatographische Bedingungen	Trennung mit Vorsäule AG 9 HC und Trennsäule AS 9 HC Suppressor: ASRS Ultra Detektor: Leitfähigkeitsdetektor CD 20 Eluent: 5 mmol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 2 mmol/l NaOH Flussrate: 1 ml/min Injektionsvolumen: 2 ml
Identifizierung / Quantifizierung	Die Proben werden mit einer Standardaufstockung von 5 µg/l und original vermessen, der Arbeitsbereich endet bei 20 µg/l, die Bestimmungsgrenze nach DIN beträgt 2 µg/l.

### 3.3.2 Bestimmung der estrogenen Steroide

Die Bestimmung der estrogenen Steroide erfolgte mit HPLC-MS im Labor des Zweckverbandes Landeswasserversorgung der Wasserwerke Langenau, Langenau/BW.

Analysenprinzip:

Bestimmung mittels HPLC-MS/MS nach Anreicherung mit Festphasen-Extraktion

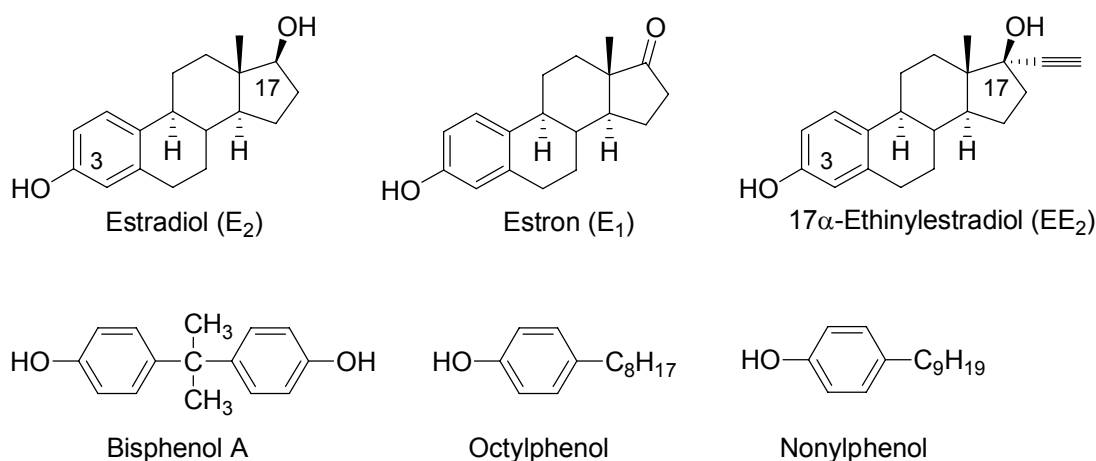
Tabelle 3-7: Parametrierung zur Bestimmung der estrogenen Steroide

<b>Analysenschritt</b>	<b>Beschreibung</b>
Probenlagerung	Bei 4 °C, in Braunglasflaschen, Probe stabilisiert mit Natriumazid
Anreicherung aus Wasser	100 ml unfiltrierte Probe, Festphasenextraktion mit Baker SDB1
Elution	Mit Methanol, Abdampfrückstand in Wasser-Acetonitril aufnehmen
Chromatographische Trennung	HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie), RP-C18-Säule, Gradient aus Wasser/Acetonitril mit Ammoni-

	ak-Zusatz
Detektion	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS) nach Elektrospray-Ionisation (negativer Modus)
Kalibrierung	Über das Gesamtverfahren
Qualitätssicherung	Standardaddition

### 3.3.3 Konjugierte Hormone

Natürliche Estrogene (Estradiol ( $E_2$ ) und sein Oxidationsprodukt Estron ( $E_1$ )), künstliche Estrogene („die Pille“, z.B. Ethinylestradiol ( $EE_2$ )) sowie technische Produkte mit estrogenen Eigenschaften wie Bisphenol A und Octyl- und Nonylphenole tragen zur Estrogenität des Abwassers bei.



In den kommunalen Kläranlagen werden diese Estrogene mit Bezug auf ihre Wirksamkeit nicht ausreichend abgebaut. Die verbleibende Estrogenität der Abläufe wird mit einer gewissen Sorge betrachtet [FAH04], da schon Spuren dieser Verbindungen (englisch: endocrine disrupting chemicals, EDCs) störend in Wachstums-, Entwicklungs- und Fortpflanzungsvorgänge von Organismen eingreifen können. Diese Verbindungen binden unter anderem an den Estrogenrezeptor von Mollusken und Fischen und agieren wie natürliche weibliche Hormone. Zum Nachweis der Gesamt Estrogenität der Proben wird ein auf Kulturen mit gentechnisch veränderten Hefen basierender Test (yeast estrogen screen, YES) umgesetzt [THO04]. Die Estrogenität wird in der Einheit ng/L  $E_2$ -Äquivalent (EEQ für estradiol equivalent) angegeben.

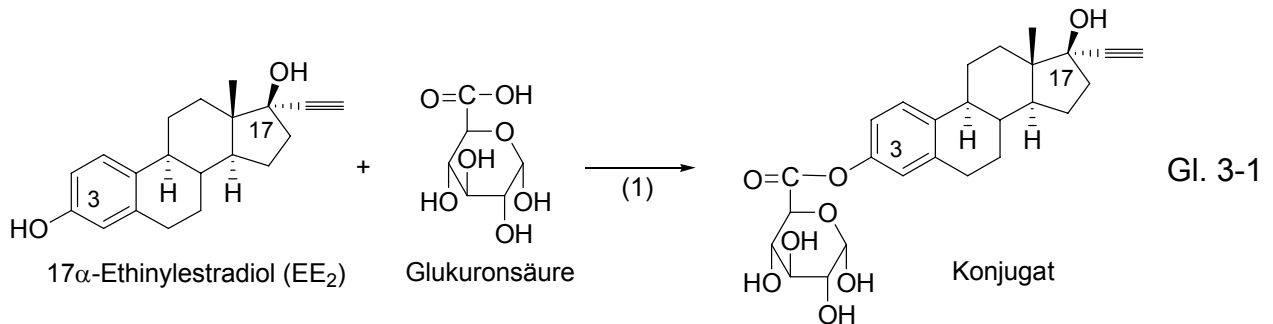
In Mollusken führen die EDCs zu einer verstärkten Verweiblichung (englisch: „superfeminization“) und stimulierter Produktion von Eiern bzw. Embryonen ([DUF03] [DUF07] [OEH00] [OEH06] [JOB04] [OET04]). In Fischen stimulieren diese EDCs die Eiproduktion bei Konzentrationen bis zu 1 ng/l EEQ und zeigen inhibitorische Effekte bei höheren Konzentrationen [JOB04].

In Deutschland werden jährlich etwa 50 kg  $EE_2$  verschrieben, und seine Konzentration in den Abläufen der Klärwerke ist daher nur niedrig [TER99A]. Für Deutschland,



Holland, Großbritannien und die USA liegen die Estrogenwerte bei 1 - 3 ng/L und sind häufig unter der Nachweisgrenze [HEB02]. Für kanadische Klärwerksabläufe wird über eine mittlere Konzentration von 9 ng/L berichtet [TER99A].

Natürliche Estrogene und ihre künstlichen Analoga wie z.B. EE<sub>2</sub> werden nur in sehr untergeordnetem Maße (ca. 5 %) als freie Hormone ausgeschieden. Der überwiegende Anteil wird im Körper zur besseren Wasserlöslichkeit zum Teil mit Schwefelsäure, hauptsächlich aber mit Glukuronsäure verestert (Reaktions Gl. 3-1) und als so genannte Konjugate ausgeschieden [RAN77].



Die Veresterung findet vornehmlich an der phenolischen OH - Gruppe (3-Position) statt, zum Teil auch an der 17β-Position. Die Konjugate zeigen praktisch keine Estrogenität mehr. Eine Veresterung an der phenolischen OH Gruppe, wie in Reaktion (Gl. 3-1) gezeigt, führt zu einer deutlichen Veränderung der Ozonreaktivität. Phenole, und zu dieser Gruppe gehören nicht nur die natürlichen und die meisten künstlichen Estrogene (z.B. EE<sub>2</sub>; Mestranol ist dagegen der Methylether des EE<sub>2</sub>, der jedoch in der Leber mit 70 %iger Ausbeute zu EE<sub>2</sub> abgebaut wird), sondern auch technische Produkte, z.B. Bisphenol A, Octylphenol und Nonylphenol. Sie stehen im Gleichgewicht mit ihren Anionen, den Phenolaten [ $pK_a(\text{Phenol}) = 10$ ]. Die Phenole zeigen eine moderate Ozonreaktivität [ $k(\text{O}_3 + \text{Phenol}) = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ], die Phenolate reagieren jedoch überaus rasch [ $k(\text{O}_3 + \text{Phenolat}) = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]. Da der pH des Abwassers bei etwa 9.0 liegt, liegt unter diesen Bedingungen die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Phenole im Bereich von  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Damit werden die Phenole über die Phenolate abgebaut (zum Abbau von Phenol siehe [MVU03], zum Abbau von EE<sub>2</sub> siehe [HUB04]). Die 3-Konjugate enthalten keine freie phenolische Gruppe, und die elektronenziehende Estergruppe sollte die Geschwindigkeitskonstante unter einen Wert von  $10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  drücken. Mit einer derartig geringen Geschwindigkeitskonstante würden sie durch O<sub>3</sub> nicht eliminiert werden. Damit könnten die somit den Ozonungsprozess überlebenden Konjugate zu einem späteren Zeitpunkt, im Fließgewässer, hydrolysieren und dort zu einer erhöhten Estrogenität führen. Für diese Frage ist das Folgende von Wichtigkeit.

Einige der Fäkal-Bakterien nutzen die Hydrolyse der recht häufig vorkommenden Glukuronsäureester als Energiequelle. Daher finden sich im Abwasser Glukuronasen, die auch die Konjugate spalten, d. h. aus den Konjugaten werden die Estrogene wieder freigesetzt [TER99]. Ein Teil dieser Reaktion findet schon auf dem Weg zum

Klärwerk statt, eine weitere Spaltung in der biologischen Klärung. Nach Spaltung der Konjugate des Estradiols wird das freigesetzte Estradiol zu Estron oxidiert [TER99]. Eine derartige Reaktion findet beim EE<sub>2</sub> nicht statt [TER99].

Aus diesen Daten folgt, dass die Konjugate als eigenständige ozonrefraktäre und verzögert wieder endokrin wirkende Verbindungsklasse keine Rolle spielen sollten. Das Augenmerk muss sich vielmehr auf ganz andere Verbindungen richten, die technischen Produkte.

Im Rahmen der Phase II des Forschungsvorhabens „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ werden die Klarabläufe von drei Klärwerken untersucht, Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop (s. Tabelle 3-8, Abbildung 3-3 bis Abbildung 3-5).

Die Tabelle 3-8 zeigt die Zusammenstellung der Konzentrationen (µg/l) technischer Phenole und der ermittelten Estrogenität (YES Test / ng E<sub>2</sub>-Äquivalent (EEQ)/l) sowie die aufgrund der estrogenen Wirkung der vier Substanzen erwarteten Summenestrogenität (ng EEQ/l) in den Klarabläufen der Klärwerke Düsseldorf-Süd, Bottrop und Köln-Stammheim (die Proben wurden im Zeitraum zwischen 04/05 und 02/06 genommen). Die höchsten gemessenen Werte sind in „fett“, die niedrigsten in „fett + kursiv“ herausgehoben. n.b. = nicht bestimmt.

Tabelle 3-8: Zusammenstellung der Konzentrationen (µg/l) technischer Phenole und der ermittelten Estrogenität (YES Test / ng E<sub>2</sub>-Äquivalent (EEQ)/l)

Klärwerk	Bisphenol A	t-Butylphenol	t-Octylphenol	Nonylphenol	YES	YES
					beobachtet	erwartet
Düsseldorf	3,6	0,02	0,04	2,3	n.b.	0,15
	8,9	0,02	0,04	<b>5,8</b>	n.b.	<b>0,37</b>
	<b>10,8</b>	0,08	0,04	0,2	<b>10</b>	0,32
	10,2	<b>1,3</b>	0,04	0,8	n.b.	0,33
Bottrop	0,59	0,04	0,10	0,7	n.b.	0,03
	<b>0,10</b>	0,01	0,04	0,4	<b>0,1</b>	<b>0,01</b>
	1,8	0,13	0,08	1,0	n.b.	0,07
	1,1	0,11	0,11	0,7	n.b.	0,05
Köln	0,73	0,08	0,07	0,3	n.b.	0,03
	0,30	0,07	0,06	0,5	n.b.	0,02
	0,18	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	0,2	n.b.	<b>0,01</b>
	1,15	0,04	0,11	0,4	n.b.	0,04
	1,14	0,10	<b>0,14</b>	0,4	1,3	0,04
	0,20	0,024	0,02	<b>0,1</b>	n.b.	<b>0,01</b>

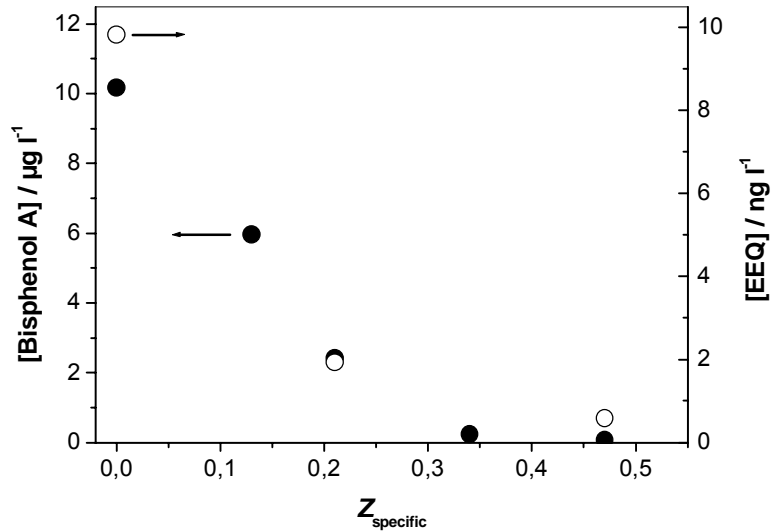


Abbildung 3-3: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test,  $E_2$  äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd als Funktion von  $Z_{\text{spezifisch}}$  ( $[\text{O}_3]/[\text{DOC}] \text{ mg l}^{-1}/\text{mg l}^{-1}$ ). DOC = 16 mg/l.

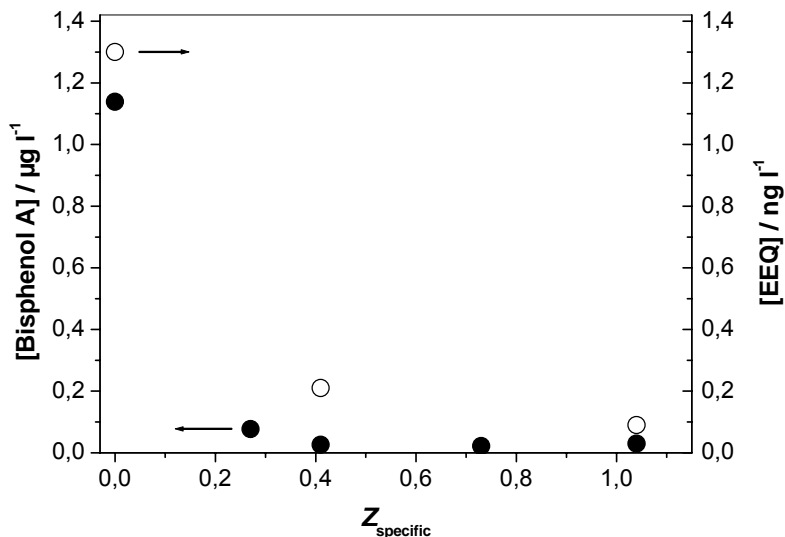


Abbildung 3-4: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test,  $E_2$  äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Köln-Stammheim als Funktion von  $Z_{\text{spezifisch}}$  ( $[\text{O}_3]/[\text{DOC}] \text{ mg l}^{-1}/\text{mg l}^{-1}$ ). DOC = 7,6 mg/l.

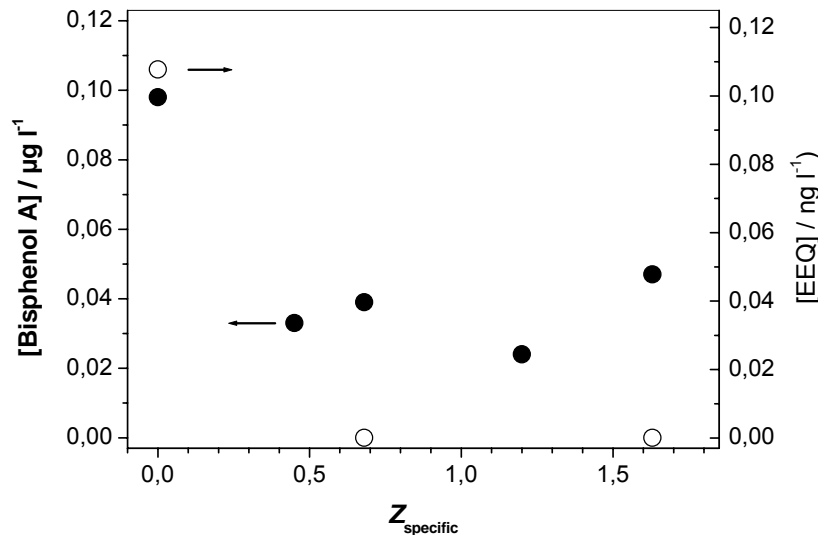


Abbildung 3-5: Abnahme der Bisphenol A Konzentration (linke Achse) und der Estrogenität (YES Test,  $E_2$  äquivalent (EEQ), rechte Achse) im Klarablauf des Klärwerks Bottrop als Funktion von  $Z_{\text{spezifisch}}$  ( $[\text{O}_3]/[\text{DOC}] \text{ mg l}^{-1}/\text{mg l}^{-1}$ ). DOC = 9,5 mg/l.

In allen diesen Klarabläufen lagen die Konzentrationen natürlicher und künstlicher Estrogene unter der Nachweisgrenze. Die Estrogenität dieser Wässer war jedoch deutlich verschieden. Mit 10 ng/l EEQ war die Estrogenität des Klarablaufs von Düsseldorf-Süd fast zehnfach höher als die des Klarablaufs von Köln-Stammheim (1,3 ng/l EEQ) und gar das Hundertfache des Klarablaufs von Bottrop (0,1 ng/l EEQ). Diese Estrogenität korreliert mit den BPA Konzentrationen dieser Klarabläufe. Die gemessenen BPA Konzentrationen können die Estrogenität jedoch nicht erklären.

Die Summe der hier bestimmten EDCs (Bisphenol A, Butyl-, Octyl- und Nonylphenole), kann nur für etwa 3,19 % (KA Düsseldorf) bis 11,3 % (KA Bottrop) der beobachteten Estrogenität (YES Test) verantwortlich gemacht werden. Die eigentlichen Verursacher blieben unbekannt. Dieses Phänomen wurde auch für Flusssedimente beschrieben. Dort konnte nur < 1 % der beobachteten Estrogenität auf bekannte EDCs zurückgeführt werden [THO04].

In diesem Zusammenhang liefern die Ozonungsexperimente einen interessanten Hinweis: In den hier untersuchten Abwässern bewirkt die Ozonung eine praktisch gleiche Abnahme von Bisphenol A und Estrogenität. Das ist aber nun dann möglich, wenn sich die Ozongeschwindigkeitskonstanten der noch unbekannt EDCs und des Bisphenol A kaum unterscheiden. Es gibt außer den Phenolen praktisch keine

Substanzklasse, die bei pH 9 eine derartig hohe Geschwindigkeitskonstante zeigt. Selbst die im Basischen überaus reaktiven Amine reagieren unter diesen Bedingungen merklich langsamer. Wir schließen daraus, dass die noch unbekannt EDCs zur Gruppe der Phenole gehören. Möglicherweise sind es in dem vorliegenden Fall Verwandte des Bisphenol A.

Damit eine Verbindung endokrin wirksam sein kann, muss sie sich an den Estrogenrezeptor anlagern. Die Phenolgruppe könnte eine solche Bindung bewirken. Das wäre eine Analogie zur Wirkungsweise der Makrolidantibiotika. Deren tertiäre Aminogruppe dockt an das bakterielle Ribosom an. Durch eine Ozonung wird diese tertiäre Aminogruppe in das nicht mehr bindungsfähige *N*-Oxid überführt, und es ist diese minimale Veränderung, die die biologische Wirksamkeit der Makrolide eliminiert [LAN06].

Es ist bemerkenswert, dass sowohl Estrogenität als auch die Bisphenol A Konzentrationen zwischen den drei untersuchten Wasserwerken bis zum Hundertfachen verschieden sind. Das deutet auf die Möglichkeit von Beiträgen industrieller Abwässer in den stark belasteten Klärwerksabläufen hin. Wenn auf Grund sehr hoher Estrogenität der Klarabläufe Maßnahmen ergriffen werden müssen (Ozonung oder Adsorption an Aktivkohle [NOW07]), wären hiervon möglicherweise nur eine sehr begrenzte Zahl von Kläranlagen betroffen.

Die ökotoxikologische Bewertung estrogener Aktivitäten in Abwässern sollte wegen der nicht abschätzbaren Zahl bisher unidentifizierter Abwasserinhaltsstoffe mit estrogener Wirkung und den additiven Effekten dieser Substanzen wirkungsbasiert über die ermittelten Estrogenäquivalente (EEQ) erfolgen. Dieses Vorgehen wird durch das Fehlen verbindlicher Zielvorgaben (ZV) oder Umweltqualitätsnormen (UQN) für E<sub>2</sub> erschwert. Vorläufig kann der im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Projektes [MOL07] ökotoxikologisch abgeleitete UQN-Vorschlag von 0,5 ng/l für E<sub>2</sub> herangezogen werden, der als zukünftige ZV vorgesehen ist. Entsprechend ist bei estrogenen Summeneffekten bis zu einem Maximalwert von 0,5 ng EEQ/l ein sehr guter bis guter Zustand in Oberflächengewässern gewährleistet, und negative Auswirkungen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften sind nicht zu erwarten. Bei der ökotoxikologischen Bewertung von Abwassereinleitungen ist ferner zu berücksichtigen, dass im Standardszenario der Risikobewertung von Chemikalien in der EU von einer Verdünnung der Abwässer in den Oberflächengewässern (Vorflutern) im Verhältnis 1:10 ausgegangen wird [ECB03]. Entsprechend würden Abwassereinleitungen mit einer messbaren estrogenen Aktivität von maximal 5 ng EEQ/l noch einen sehr guten oder guten ökologischen Zustand des Vorfluters gewährleisten. Bei einer Überschreitung dieses Wertes sind Beeinflussungen der Lebensgemeinschaften in entsprechenden Oberflächengewässern zu erwarten. Weicht für ein gegebenes Flusseinzugsgebiet der erwartete Abwasseranteil vom Standardszenario gemäß ECB [ECB03] ab, wäre der angegebene Zielwert einer maximal tolerierbaren estrogenen Aktivität in Abwasserproben von 5 ng EEQ/l entsprechend anzupassen (z.B. auf 2 ng EEQ/l bei einem Abwasseranteil von 25 %, auf 1 ng EEQ/l bei 50 %, etc.).

Bei derartigen Überlegungen werden vor dem Hintergrund der erwarteten Kosten (z.B. Nachrüstung von Kläranlagen) oder der notwendigen Zeithorizonte (z.B. bei der Regulation von Substanzen) häufig Zweifel geäußert, ob Aufwand und Nutzen in einem vertretbaren Verhältnis stehen. Das Beispiel der Regulation von Tributylzinnverbindungen in Antifoulingfarben in der EU seit 2003 zeigt jedoch, wie schnell eine Verbesserung der Umweltsituation erreicht werden kann. Innerhalb eines Zeitraums von nur 2 Jahren wurde eine signifikante Reduktion der Belastungssituation in den Küstengewässern hinsichtlich der analytisch ermittelbaren Rückstände der Organozinnverbindungen und ihrer biologischen Schadeffekte ermittelt [WIR07].

### 3.3.4 Bestimmung der Röntgenkontrastmittel

Die Bestimmung der Röntgenkontrastmittel erfolgte mit HPLC-MS im Labor des Zweckverbandes Landeswasserversorgung der Wasserwerke Langenau.

Analysenprinzip:

Anreicherungsfreie Bestimmung mittels HPLC-MS/MS

Tabelle 3-9: Parametrierung zur Bestimmung der Röntgenkontrastmittel

Analysenschritt	Beschreibung
Probenlagerung	Bei 4 °C, in Braunglasflaschen, Probe stabilisiert mit Natriumazid
Probenvorbereitung	Filtration über Celluloseacetat (0,2 µm)
Chromatographische Trennung	HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie), RP-C18-Säule, Gradient aus Wasser/Acetonitril mit Essigsäure-Zusatz
Detektion	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS) nach Elektrospray-Ionisation (positiver Modus)
Kalibrierung	Über das Gesamtverfahren
Qualitätssicherung	Standardaddition

### 3.3.5 Bestimmung der perfluorierten Tenside

Die Bestimmung der perfluorierten Tenside (PFOA, PFOS) erfolgte mit HPLC-MS im Labor des Ruhrverbandes.

Analysenprinzip:

Bestimmung mittels HPLC-MS/MS nach Anreicherung mit Festphasen-Extraktion

Tabelle 3-10: Parametrierung zur Bestimmung der perfluorierten Tenside

<b>Analysenschritt</b>	<b>Beschreibung</b>
Probenlagerung	Aufarbeitung direkt nach Probeneingang
Probenvorbehandlung Wasser	Abtrennen partikulärer Inhaltsstoffe durch Zentrifugieren Zugabe der internen Referenzstandards
Probenanreicherung Wasser	Festphasenextraktion (Oasis HLB), Elution mit Methanol, Abblasen zur Trocknen (N <sub>2</sub> ), Aufnahme mit Methanol/Wasser (v:v, 20/80)
Chromatographische Trennung	HPLC (Hochdruckflüssigkeitschromatographie), RP-C18-Säule, isokratische Trennung mit Wasser/Methanol
Identifizierung / Quantifizierung	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS)
Qualitätssicherungsmaßnahmen	Auswertung über Interne Standards

### 3.3.6 Bestimmung der Arzneimittelrückstände

Die Bestimmung der Arzneimittelrückstände erfolgte mit HPLC-MS im Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der TU Dortmund.

Analysenprinzip:

Bestimmung mittels HPLC-MS/MS nach Anreicherung mit Festphasen-Extraktion

Tabelle 3-11: Parametrierung zur Bestimmung der Arzneimittelrückstände

<b>Analysenschritt</b>	<b>Beschreibung</b>
Probenlagerung	Bei 4 °C, Probe; Aufbereitung sofort nach Probeneingang
Probenvorbereitung	Zugabe der internen Referenzstandards pH-Wert Einstellung mittels Essigsäure SPE (StrataX) und Elution mit Methanol
Chromatographische Trennung	HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie), RP-C18-Säule, Gradient aus Wasser/Acetonitril mit Ammoniumacetat-Zusatz
Detektion	Tandemmassenspektrometrie (MS/MS) nach Elektrospray-Ionisation (positiver/negativer Modus)
Kalibrierung	Über das Gesamtverfahren
Qualitätssicherung	Zugabe interner Referenzstandards vor jeder Probenvorbereitung, Wiederfindung nach Matrixdotierung

### 3.3.7 Bestimmung der Industriechemikalien

Die Analytik der Alkylphenole, der Moschusduftstoffe, der Organophosphate, der Phthalate sowie der Parameter Bisphenol A und Triclosan wurde im Labor des Institutes für Umweltforschung (INFU) durchgeführt.

Analysenprinzip:

Bestimmung mittels GC-MS nach Anreicherung mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion und Derivatisierung der phenolischen Verbindungen

Tabelle 3-12: Parametrierung zur Bestimmung der Industriechemikalien

<b>Analysenschritt</b>	<b>Beschreibung</b>
Probenlagerung	Bei 4 °C, in Braunglasflaschen
<b>Alkylphenole, Bisphenol A und Triclosan</b>	
Probenvorbereitung	Zugabe der internen Referenzstandards pH-Wert Einstellung mit HCl
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Toluol und anschließendes Aufkonzentrieren der Extrakte
Weitere Probenvorbe- handlung	Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)
Probentrennung	Gaschromatographie (DB-5)
Identifizierung / Quantifi- zierung	Massenspektrometrie im selected ion monitoring (SIM)
Qualitätssicherungsmaß- nahmen	Zugabe interner Referenzstandards vor jeder Probenvor- bereitung, Wiederfindung nach Matrixdotierung
<b>Moschusduftstoffe, Organophosphate und Phthalate</b>	
Probenvorbereitung	Zugabe der internen Referenzstandards pH-Wert Einstellung mit HCl
Probenanreicherung Abwasser	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Toluol und anschließendes Aufkonzentrieren der Extrakte
Probentrennung	Gaschromatographie
Identifizierung / Quantifi- zierung	Massenspektrometrie im selected ion monitoring (SIM)
Qualitätssicherungsmaß- nahmen	Zugabe interner Referenzstandards vor jeder Probenvor- bereitung, Wiederfindung nach Matrixdotierung



### 3.3.8 Bestimmung der endokrinen Aktivität

Die Bestimmung der endokrinen Aktivität und der mutagenen Wirkung erfolgte im Labor der Abteilung Aquatische Ökotoxikologie des Fachbereiches Biowissenschaften der Universität Frankfurt.

#### Untersuchungsgegenstand

Vier Abwasserproben wurden von der TU Dortmund in Braunglasflaschen bereitgestellt. Die Proben werden bis zum Testzeitpunkt bei 5°C dunkel gelagert.

Die Proben werden mit Hilfe des:

- a) Yeast Estrogenic Screen (YES) auf estrogene Aktivität und mit Hilfe des Yeast Androgenic Screen (YAS) auf androgene Aktivität

sowie mit Hilfe des

- b) Vorwärtsmutationstests mit Hefen auf Canavanin-haltigen Medium auf mutagene Aktivität

untersucht. Für die drei Hefestämme (YES, YAS und Mutagenitätstest) wird zusätzlich die Zytotoxizität der Abwasserproben ermittelt. Die ursprünglich geplante Ermittlung der estrogenen und androgenen Aktivität nach enzymatischer Spaltung ggf. auftretender Konjugate in den Abwasserproben kann nicht durchgeführt werden, da die Hefen in den enzymatisch behandelten Wasserproben kein Wachstum zeigen.

#### 3.3.8.1 Hintergrund

Beim **YES** und **YAS** handelt es sich um einen Reporter-gen-Assay mit genetisch veränderten Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae*), die den menschlichen Estrogen- (hER) bzw. Androgenrezeptor (hAR) exprimieren. An den Rezeptor binden nicht nur die natürlichen Liganden, sondern auch Xenoestrogene bzw. -androgene an. Der entstandene Substanz-Rezeptor-Komplex bindet wiederum an eine spezifische DNA-Sequenz (EREs estrogen responsive elements) und aktiviert dadurch die Transkription eines nachgeschalteten Reportergens. Die Aktivität des Reporter-genprodukts (hier die bakterielle  $\beta$ -Galaktosidase) kann unter Verwendung des chromagenen Substrates Chlorophenol Red- $\beta$ -D-galactoside (CPRG), bestimmt werden und dient als Maß für die estrogene bzw. androgene Aktivität einer Testsubstanz oder Umweltprobe. Der Yeast Estrogenic Screen (YES) wird modifiziert nach [ROU96] [SCH04] durchgeführt.

Der **Vorwärtsmutationstests** wird ebenfalls mit Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae*) durchgeführt. Im Unterschied zu bakteriellen Mutationstests (z.B. Ames-Test oder umu-Test) nutzt dieses Verfahren einen eukaryontischen Organismus mit seinen spezifischen DNA-Reparaturmechanismen. Da auch die vor möglichen mutagenen Wirkungen zu schützenden Organismen in der Umwelt (Pflanzen, Tiere und

Menschen) zu den Eukaryonten zählen, weist dieses Verfahren eine höhere Relevanz als bakterielle Mutagenitätstests auf. Zudem wird die Mutagenität über eine Vorwärtsmutation erfasst, die empfindlicher als die in bakteriellen Tests eingesetzten Rückwärtsmutanten reagieren.

Das angewendete Verfahren beruht auf der Induktion von Mutationen am Arginin-Carrier bei den Hefen. Hefezellen benötigen, wie alle Organismen, die Aminosäure Arginin, die ein Strukturanalogon der stark fungizid wirksamen Substanz Canavanin ist. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit beider Substanzen können Hefen Canavanin nicht gegenüber Arginin diskriminieren. Auf einem Minimalmedium sind die Hefen zwar in der Lage, die benötigte Aminosäure Arginin selbst zu synthetisieren; ist sie jedoch im Kulturmedium vorhanden, wird sie über spezifische Carrier aufgenommen, die ebenfalls vom Canavanin genutzt werden. Im Nährmedium vorhandenes Canavanin wird daher von den Hefen resorbiert und wie Arginin zum Bau der eigenen Proteine verwendet. Da Canavanin das Arginin funktionell nicht ersetzen kann, ist ein Großteil der Proteine, in die Canavanin eingebaut wurde, nicht funktionsfähig, so dass die Zellen absterben. Hefen mit intaktem Arginin-Carrier sterben daher auf dem Canavanin-haltigen Medium ab, während Hefen mit mutiertem, nicht mehr funktionsfähigem Carrier überleben und eine am Versuchende auszählbare Kolonie begründen.

Der Test wird gemäß der Standardarbeitsvorschrift des beauftragten Labors durchgeführt.

### 3.3.8.2 Probenaufbereitung

Am Versuchstag werden die Probenbehälter vor der Entnahme von 10 ml Probevolumen kräftig geschüttelt, um eine Resuspendierung auftretender Feststoffe zu gewährleisten. Das entnommene Probevolumen wird ohne weitere Behandlung eingesetzt, da die ermittelten pH-Werte (WTW Multi 340i mit pH-Elektrode WTW SenTix 41-3) im Normbereich für die Tests liegen.

### 3.3.8.3 Materialien & Parameter der Testdurchführung

#### YES und YAS

Substanzen: 17 $\beta$ -Estradiol (E<sub>2</sub>), Testosteron, CPRG, Lyticase (from *Arthrobacter luteus*, lyophilized powder, >200 units/mg solid Sigma)

Tabelle 3-13: Parametrierung der YES und YAS

Analysenschritt	Beschreibung
Probenvolumen	Je 75 $\mu$ l
Replikatzahl	Acht Replikate pro Probe
Positivkontrolle	17 $\beta$ -Estradiol (YES), Testosteron (YAS)

Negativkontrolle	Reinstwasser (ELGA Purelab Plus), autoklaviert
Inkubationsdauer	24 h
Dauer der Farbreaktion	4 h
Photometer	Multiskan Ascent (Thermo Labsystems)

### Vorwärtsmutationstests mit Hefen auf Canavanin-haltigen Medium

Substanzen: Agar, Aminosäuremix (je 200 mg Try, Leu, Met, Ade, Ura, His, Lys in 100 ml Aqua dest. gelöst), Ammoniumsulfat, Canavaninsulfat, NaOH, Glucose, 4-Nitroquinolineoxid (4-NQO), Pepton, Yeast-Nitrogenbase, Yeast-Extrakt

Tabelle 3-14: Parametrierung der Vorwärtsmutationstests

Analysenschritt	Beschreibung
Probenvolumen	5 ml aus jeder der beiden Unterproben pro Probe
Replikatzahl	Zehn Replikate pro Unterprobe, d.h. 20 Replikate pro Probe (inklusive Negativkontrolle)
Postitivkontrolle	4-Nitroquinolineoxid (4-NQO)
Negativkontrolle	Reinstwasser (ELGA Purelab Plus), autoklaviert
Inkubationsdauer	1 h
Anwachsdauer	4 d bei 30°C im Brutschrank (Binder KBF 720)

#### 3.3.8.4 Auswertung

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe von Excel 2000 (Microsoft) und GraphPad Prism, Version 4.03 für Windows, (GraphPad Software, San Diego). Die Berechnung für den YES und YAS erfolgte (korrigiert um die Blindwerte und relativ zur Zelldichte) gemäß Gl. 3-2.

$$Absorption = \frac{Absorption\ der\ Probe\ bei\ 540\ nm - Absorption\ der\ Negativkontrolle\ bei\ 540\ nm}{Absorption\ der\ Probe\ bei\ 595\ nm - Absorption\ der\ Negativkontrolle\ bei\ 595\ nm} \quad Gl. 3-2$$

Für den Vorwärtsmutationstests wird die Mutationsrate in %, korrigiert durch die auf Vollmedium parallel ermittelte Zytotoxizität der Proben, ermittelt.

## 4 Experimentelle Ergebnisse Ozon

### 4.1 Die Blasensäule – Apparative Aspekte und Betriebszustände

Die einfache Blasensäule stellt einen Stoffaustausch- und Reaktionsapparat dar, in dem ein oder mehrere Gase mit einer flüssigen Phase in Kontakt bzw. zur Reaktion gebracht werden oder mit einer in der flüssigen Phase gelösten oder suspendierten Komponente abreagieren.

In seiner einfachsten Ausführung besteht der Blasensäulenreaktor, wie er in Abbildung 4-1 dargestellt ist, aus einem senkrecht stehenden Zylinder. Das Gas wird von unten über verschiedenartig konstruierte Gasverteiler eingespeist. Die flüssige Phase wird entweder chargenweise vorgelegt oder strömt im Gleich- oder Gegenstrom zur Gasphase.

Im Gegensatz zu physikalischen Stoffaustauschoperationen bringt die Gegenstromführung der Phasen aber zumeist keine wesentlichen Vorteile, da die Reaktion ohnehin für ein ausreichendes Konzentrationsgefälle für den Stoffaustausch sorgt [DEC85].

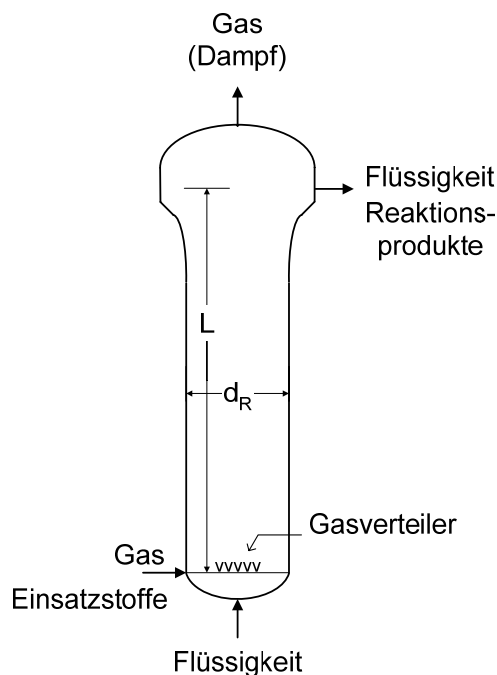


Abbildung 4-1: Einfache Blasensäule

Kennzeichnend für den Blasensäulenreaktor ist das Fehlen mechanisch bewegter Rührorgane. Dadurch ist auch eine gleichförmige Verteilung des Gases in der flüssigen Phase gewährleistet.

Der Schlankheitsgrad  $L/d_R$ , d. h. das Verhältnis von Länge zu Durchmesser, kann stark variieren. In der Technik sind oft Schlankheitsgrade im Bereich von 3 bis 6 anzutreffen, doch sind auch Werte von  $L/d_R \approx 10$  durchaus üblich. Bei Untersuchungen in Labor-Blasensäulen und Pilotanlagen wird dieser Wert oft weit überschritten [DEC85].

Blasensäulenreaktoren zeichnen sich aus durch ihre einfache Konstruktion und das Fehlen mechanisch bewegter Teile. Somit entfallen Probleme der Wellenabdichtung, so dass auch aggressive Gase ohne Schwierigkeiten umgesetzt werden können. Allgemein stellt die Blasensäule einen kostengünstigen und anpassungsfähigen Reaktortyp dar, der auch in großen Dimensionen betreibbar ist.

Nachteilig wirkt sich häufig die kurze Verweilzeit des Gases, die durch die Aufstiegs- geschwindigkeit der Blasen allein festgelegt ist aus. Es sei auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass gerade die einfache Bauart von Blasensäulen, das Fehlen von Einbauten und bewegten Teilen sowie der geringe Energieeintrag dazu Anlass geben, dass in Blasensäulen äußerst komplexe hydrodynamische Verhältnisse vorliegen. Dies zeigt sich besonders in der Tatsache, dass hydrodynamische Parameter wieder Gasgehalt und die Kenngrößen die den Stofftransport charakterisieren, äußerst sensitiv auf Stoffeigenschaften reagieren, wodurch die Abschätzung der genannten Größen (z.B. aus Korrelationen) mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sein kann.

#### **4.1.1 Betriebszustände**

Aufgrund der im Vergleich zur Gasphase hohen stofflichen Kapazität der flüssigen Phase werden Blasensäulen im Allgemeinen bei geringen Flüssigkeitsdurchsätzen betrieben. Die Gasgeschwindigkeit  $u_G$  stellt den wesentlichen Parameter dar und beeinflusst besonders die Stoffaustauschfläche.

Je nach Verfahren und gewünschtem Umsatz können die Gasdurchsätze stark variieren. Das in Form von Blasen im Reaktor aufsteigende Gas trägt anhaftende Flüssigkeit mit nach oben. Aus Kontinuitätsgründen muss die nach oben transportierte Flüssigkeit wieder abwärts strömen. Es liegt deshalb in Blasensäulen eine ausgeprägte Zirkulationsströmung vor, wie sie in Abbildung 4-2 schematisch dargestellt ist.

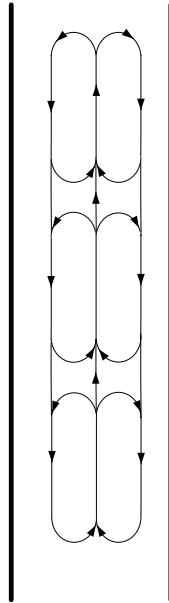


Abbildung 4-2: Zirkulationsströmung (schematisch)

Da die Blasen und die an ihnen haftende Flüssigkeit bevorzugt in der Achse aufsteigen und besonders die größeren Blasen sich zur Achse hin orientieren, ergibt sich ein radiales Gasgehalts- und Geschwindigkeitsprofil, trotz gleichförmiger Begasung des gesamten Reaktorquerschnitts. Wie in Abbildung 4-2 angedeutet, ist die axiale Zirkulationsströmung von einem radialen Queraustausch von Fluidelementen überlagert. Dadurch tritt eine hohe radiale Durchmischung auf, sodass in radialer Richtung praktisch keine Konzentrationsgradienten in der flüssigen Phase feststellbar sind.

Bei geringen Gasgeschwindigkeiten bildet sich in der Blasensäule eine Gasverteilung mit annähernd gleichförmigen Blasen aus. In diesem „homogener Strömungsbereich“ oder „Bereich der Blasenströmung“ genannten Betriebszustand steigen die Blasen mit annähernd konstanter Geschwindigkeit (bis 5 cm/s) auf und die Gasverteilung über den Säulenquerschnitt kann näherungsweise als konstant angesehen werden. Bei höheren Gasdurchsätzen ist die homogene Blasenströmung nicht mehr stabil; das System weicht dann unter Bildung von größeren Blasen aus. Die durch Koaleszenz in einer gewissen Entfernung oberhalb des Gasverteilers entstandenen größeren Sekundärblasen steigen mit höherer Aufstiegs geschwindigkeit in der Säule auf. Man nennt diesen Strömungsbereich, in dem größere Blasen neben kleineren vorliegen, den heterogenen Betriebszustand. Bei kleinem Durchmesser der Blasensäule bilden die großen Blasen der heterogenen Strömung Gaspropfen oder Kolbenblasen („slugs“). Das Auftreten der unterschiedlichen Strömungsbereiche hängt, wie voran stehend erläutert, wesentlich von der Gasgeschwindigkeit und wegen der Möglichkeit der slug-Bildung vom Säulendurchmesser ab. In Abbildung 4-3 sind die einzelnen Strömungsbereiche in Abhängigkeit von  $u_G$  und  $d_R$  beispielhaft gegeneinander abgegrenzt, wobei sich diese Bild auf die Begasung von Wasser und wässrigen Elektrolytlösungen mit feinporiger Gasverteilung bezieht, und nur die prinzipielle Tendenz wiedergegeben werden soll.

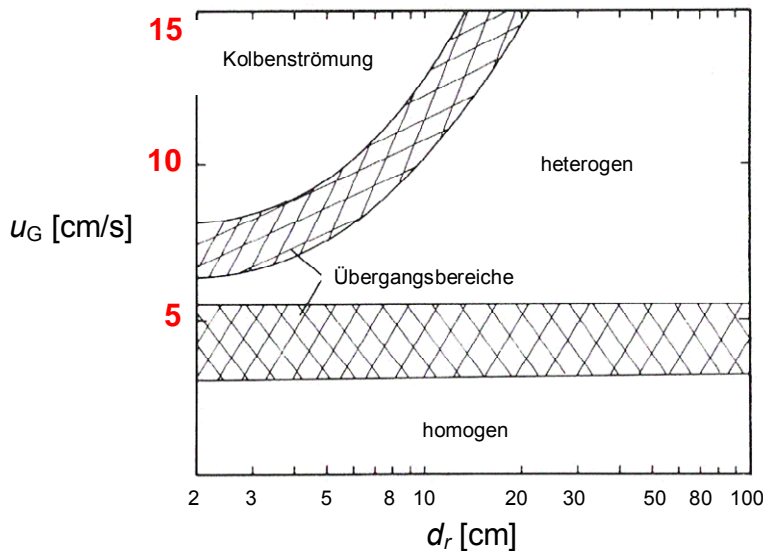


Abbildung 4-3: Betriebszustände in Blasensäulen [DEC85]

#### 4.1.2 Gasdispargierung

In allen Blasensäulenreaktoren kommt der Wahl des Gasverteilers und seiner Auslegung besondere Bedeutung zu. Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Gasverteilersystemen. Zu den zuerst genannten zählen u. a. Sinterplatten, Lochplatten und einfache Einsteckrohre. Als dynamische Systeme finden vor allem Ejektor- und Injektorstrahldüsen und Venturidüsen Verwendung. Für Untersuchungen in Blasensäulen im Labor- oder Technikumsmaßstab werden häufig Sinterplatten verwendet. Sinterplatten ergeben kleine Blasen und eine gleichförmige Blasenverteilung. Sie werden aus Glas oder Metall gefertigt.

Der Gasverteiler hat entscheidenden Einfluss auf die Phasengrenzfläche und den erreichbaren Stoffaustausch. Auch beeinflusst er das Auftreten bestimmter Strömungsbereiche. Insbesondere die homogene Blasenströmung, sowie die Lage des Übergangs von einem Strömungszustand in den anderen wird nicht nur vom Säulendurchmesser und der Gasgeschwindigkeit bestimmt, sondern auch von der Art des Gasverteilers und den stofflichen Eigenschaften. So zeigt Abbildung 4-4 zwei typische Gasgehaltskurven (Leitungswasser/Luft) für die Begasung mit einer Sinterplatte (mittlere Porendurchmesser 0,2 mm) und eine Lochplatte (mit 1 mm Bohrungen).

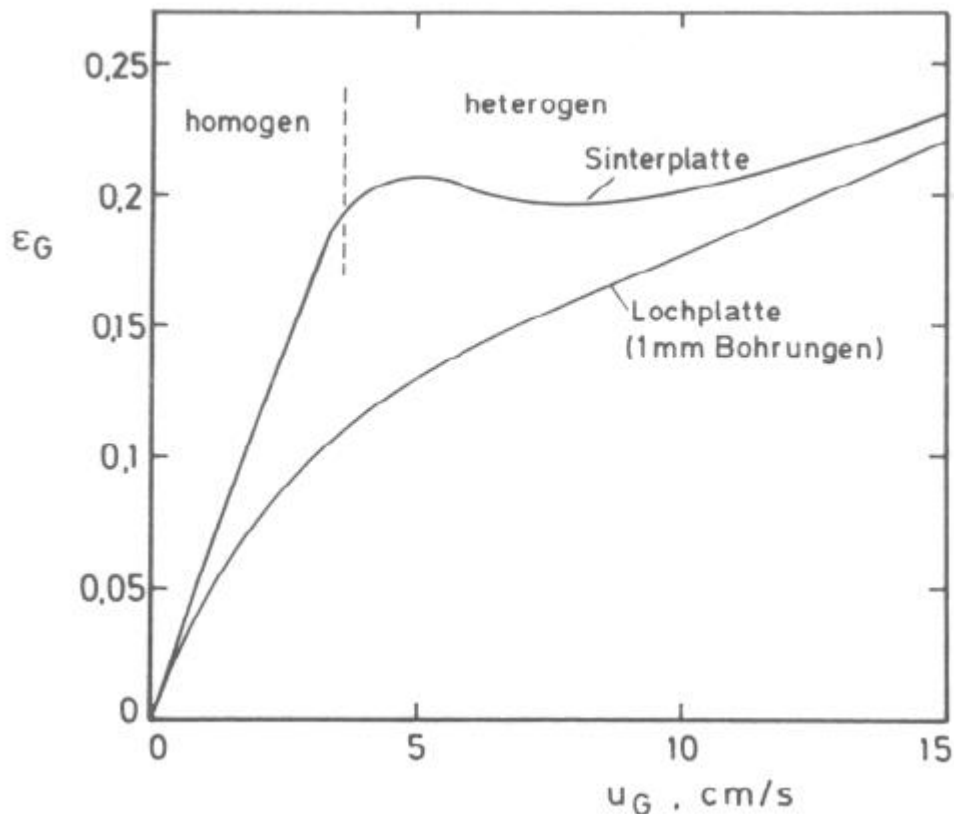


Abbildung 4-4: Typischer Verlauf des Gasgehalts bei Loch- und Sinterplattenbegasung

Bei Sinterplattenbegasung steigt der Gasgehalt zunächst linear mit  $u_G$  an. Bei weiterer Erhöhung von  $u_G$  durchläuft  $\varepsilon_G$  ein Maximum und nimmt danach mit geringerer Steigung wieder zu. Bei der Lochplatte ist der Gasgehalt durchweg kleiner. Im unteren Gasdurchsatzbereich ändert sich die Steigung der  $\varepsilon_G$ - $u_G$ -Kurve stetig, was auf zunehmenden Großblasenanteil hindeutet. Für Gasgeschwindigkeiten oberhalb 6 cm/s ist die Steigung annähernd konstant und bei hohen Gasgeschwindigkeiten laufen die Kurven für Sinter- und Lochplattenbegasung zusammen, d. h. der Gasverteilereinfluss verschwindet.

Die Eigenschaften des Stoffsystems (z.B. Leitungswasser/Luft oder Abwasser/Sauerstoff-Ozon-Gemisch) und das verwendete Gaseintragungssystem haben Einfluss auf den Gasgehalt und müssen bei der Auswahl der zur Berechnung von  $\varepsilon_G$  verwendeten Korrelation berücksichtigt werden.

## 4.2 Versuchdurchführung

Ein aliquoter Anteil des MBR-Permeat der HTK wird in die Blasensäule (C1) oberhalb der Glasfritte (160 – 250  $\mu\text{m}$ ) mittels der Zahnradpumpe (P1) (O/C 220 der Firma Micropump) zugegeben. Diese kann wahlweise Frischwasser oder MBR-Permeat



(150 – 280 l/h) in die Blasensäule fördern. Ebenso ist eine Fahrweise im Gegenstrom- oder Gleichstrombetrieb über das Vierwegeventil (V15) möglich. Die Fahrweise im Versuchszeitraum erfolgt im Gleichstrom- („up-flow“)-Betrieb. Die Durchflussregelung der Pumpe erfolgt mit einem magnetisch induktiven Durchflussmesserregler, (FXL5000 der Firma ABB), der über ein PID – Regler angesteuert wird. Um den störungsfreien Betrieb der Blasensäule zu gewährleisten, werden in separaten Rührbehältern (R1 & R2) der pH-Wert, die Gelöst-Sauerstoffkonzentration, die Temperatur und die Leitfähigkeit des MBR-Permeat im Zu- und Ablauf der Blasensäule bestimmt. Ebenso erfolgt die Messung der Gelöst-Ozonkonzentration im Ausgang der Blasensäule durch die Ozonsonde Ozonmat 9185 (QI 103) der Firma Polymetron (s. Abbildung 4-5).

Der Gasvolumenstrom wird mit einem thermischen Massenflussregler (Modell GFC17 der Firma Aalborg (FIC 101)) eingestellt. Der Eintrittsgasstrom, der aus Reinsauerstoff besteht und zwischen 30 und 80 l/h beträgt, wird in einem luftgekühlten Plattenozonisator (Typ 8HC der Firma ITT-WEDECO) partiell zu Ozon umgesetzt und am Fuß der Blasensäule über eine Glasfritte zugeführt. Der Ozon-Gehalt des Gasstroms wird zuvor im Zweistrahl-UV-Fotometer der Firma BMT bestimmt. Der Feedgas-Ozonalysator (QI 100) steuert den Ozongenerator (C2) über einen PID – Regler. Das Restozon im Off-Gas wird nach der Blasensäule durch den Ozonalysator (QI 101) gemessen, nachdem das feuchte Gas durch einen elektrischen Gaskühler der Firma M&C (W1) auf 4 °C gekühlt wurde. Anschließend wird auf katalytischem Wege durch einen Mischoxid-Katalysator, der aus Manganoxid, Aluminiumoxid und Kupfer(II)oxid besteht, das Restozon vernichtet. Hierbei zerfällt das Ozon wieder zu Sauerstoff. Der Ausgang des Ozonvernichters (C3), wird mittels eines Ozonwarngerätes kontinuierlich überwacht. Der Ozonalarm wird bei 200 µg/m<sup>3</sup> ausgelöst, wobei es zu einer automatischen Abschaltung des Ozongenerators kommt.

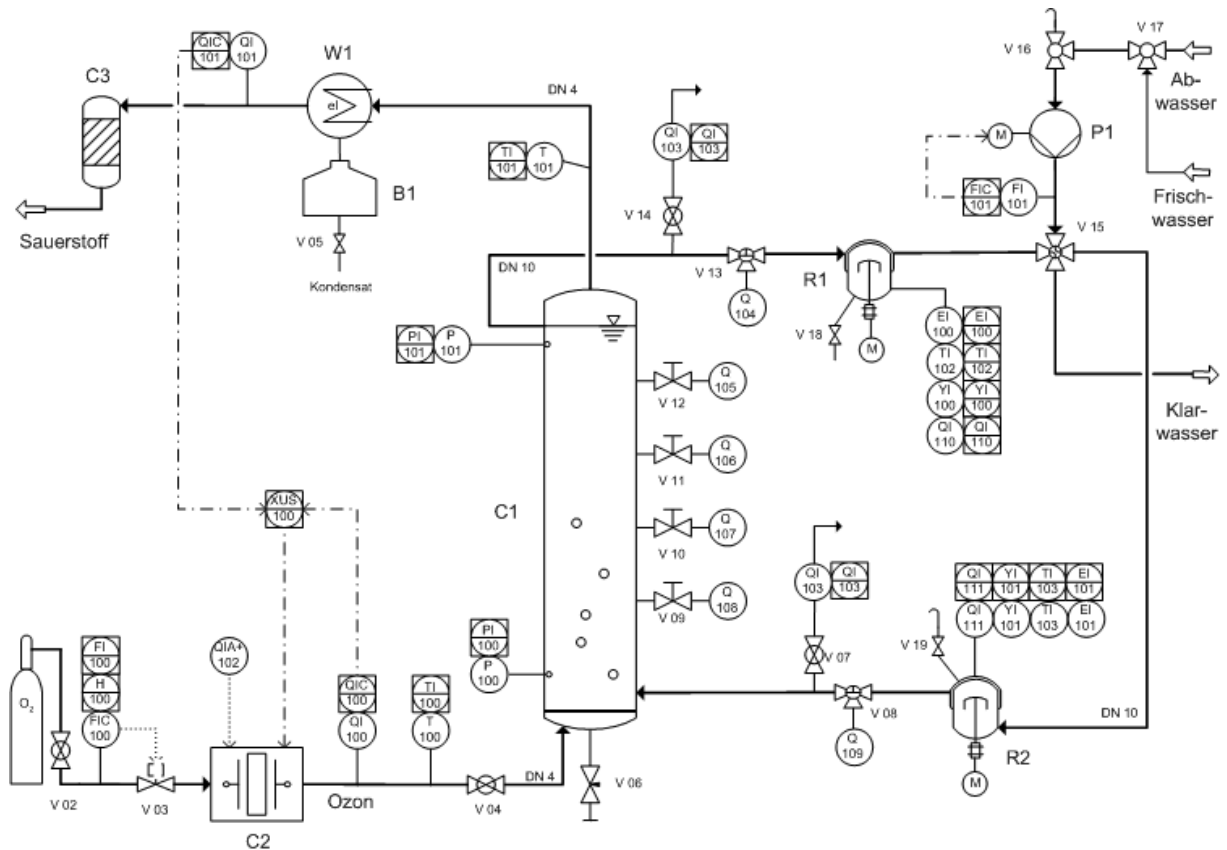


Abbildung 4-5: R&I Fließbild der Ozonierungsanlage in der HTK Neuss

Beim stationären Betriebszustand erfolgt die Probenahme. Zur Messung der Spurenstoffe, DOC, CSB und Säurekapazität werden unmittelbar Proben im Zu- und Ablauf der Blasensäule entnommen. Die Proben zur photometrischen Bestimmung des gelösten Ozons mittels Indigotrisulfonat und des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei den Wellenlängen 254 nm (1 cm Küvette) und 436 nm (5 cm Küvette) werden zusätzlich aus den vier (ca. 25 – 30 cm auseinanderliegenden) Probenahmestellen (Q104 bis Q109) über die Ventile V08 bis V13 an der Blasensäule entnommen. Zur Überprüfung dieser Werte wird eine zweite Probe 20 Minuten später gezogen. Die Analytik zur Bestimmung der Summenparameter (DOC, CSB und die Säurekapazität) wird im Labor der HTK Neuss durchgeführt.

Die Steuerung der Versuchsanlage und die kontinuierliche elektronische Datenerfassung im 30 s-Takt geschieht mit dem Schnittstellensystem Ethernet EDAS – 1.025 und der Software Visual Designer 4.0.

In Tabelle 4-1 sind die für die Messungen benötigten Geräte mit Messbereich aufgeführt.

Tabelle 4-1: Geräteliste

Menge	Gerät	Firma	Typ / Sensor	Messbereich	Einheit	Medium
1	Analysator	Polymetron	Ozonmat 9185	0,002 - 2,000	mg/l	O <sub>3</sub> gelöst
1	Gas-Analysator	BMT	BMT 964	0,0 - 200,0	g/Nm <sup>3</sup>	O <sub>3</sub> (off gas)
1	Gas-Analysator	BMT	BMT 964 C	0,0 - 200,0	g/Nm <sup>3</sup>	O <sub>3</sub> (feed gas)
2	Multi 350i	WTW	ConOx Sensor	0,00 - 50,0	mg/l	O <sub>2</sub> gelöst
				0,000 - 2000	mS/cm	Leitfähigkeit
				0,0 - 60,0	°C	Fluid Temp.
2		WTW	SensoLyt SE	2,00 - 12,00	-	pH
2	Widerstands-thermoelement	Rössel	Pt 100	bis +600,0	°C	Gas Temp.
2	Druckmess-umformer	Wika	S - 10	0,0 - 2,5	bar Abs.	Druck
1	TMD	Aalborg	GFC 17	0 - 2	l/min O <sub>2</sub>	V <sub>gas</sub>
1	MID	ABB	FXL5000 (Miniflow)	0 - 50	l/min	V <sub>fluid</sub>
1	Pumpen-Kopf	Micropump	O/C 220	0,9 - 8,2	l/min	Fluid
1	Pumpen Motor	Leroy-Somer	Varmeca - 20			
2	Magnetrührer	Heidolph	MR 1000			
1	Elektro-Gaskühler	M&C	ECP 1000			
1	O <sub>3</sub> Generator	ITT-WEDECO	8 HC	180	g/Nm <sup>3</sup>	Ozon
1	Restozonvernichter	ITT-WEDECO	CODw 1.5			
1	Ozon Gasüberwachung	ATi		1 -	ppm	Ozon
1	Datenerfassung über Ethernet	Intelligent Instrumentation	EDAS – 1002E			
1	PC mit Monitor					

Die Messprinzipien der verwendeten Geräte sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

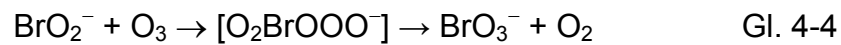
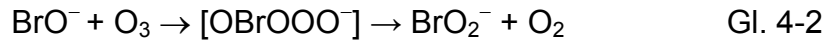
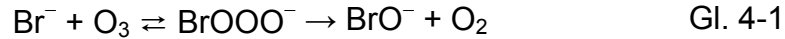
Tabelle 4-2: Messprinzipien der Geräte

Gerät	Medium	Firma	Messprinzip
Analysator	O <sub>3</sub> gelöst	Poly-metron	Ampermetrische Methode : nach Diffusion der Ozonmoleküle durch eine gasdurchlässige Membrane
Gas-Analysator	Ozon	BMT	Zweistrahl UV-Fotometer bei 254 nm. Der Feed-Gas Analysator ist bis 2 bar abs. Druck kompensiert
Multi 350i	O <sub>2</sub> gelöst	WTW	Membranbedeckter galvanischer Sensor
	Leitfähigkeit		Vier-Elektroden-Messung mit...
	Fluid Temp.		Integrierter NTC 30 (30 kΩ / 25 °C)
	pH	WTW	Einstabmesskette mit einem 2-fach Lochdiaphragma & einem Gel-Polymer-Festelektrolyt, die AgCl-frei und daher Sulfidfest ist
Mantel-Widerstands-thermoelement	Gas Temp.	Rössel	In der EN 60 751 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur in °C und Widerstand in Ohm für ein Platin Widerstandsthermometer mit einem Widerstand von 100 Ohm bei 0 °C festgelegt.
Druckmessumformer	Druck	Wika	Die physikalische Größe Druck wird in eine zum Druck proportionale elektrische Ausgangsgröße (4-20 mA) umwandelt. Der Sensor ist aktive Komponente, der eine Stromversorgung (0-10 V) für die Aufbereitung des Signals benötigen.
Durchflussmessung	V <sub>gas</sub>	Aalborg	TMD: Der resultierende Temperaturunterschied aus den zwei beheizte Wicklungen auf kapillares Sensor-Rohr ist proportional der Änderung des Widerstands der Sensorwicklungen
Volumenstrommessung	V <sub>fluid</sub>	ABB	MID: in einem Magnetfeld wird ein Leiter bewegt & so wird in ihm eine Spannung induziert
Pumpen-Kopf	Fluid	Micro-pump	Zahnradpumpe mit magnetischen Antrieb
Pumpen Motor		Leroy-Somer	Drehstrom-Asynchronmotor mit einem integrierten Frequenzumrichter für veränderbare Drehzahl
Elektro-Gaskühler		M&C	Jet-Stream-Wärmetauschers, der bis 350 NI/h auf 5°C abkühlt
O <sub>3</sub> Generator		ITT-WEDECO	Elektrische Entladung aus O <sub>2</sub> -Atome zwischen zwei voneinander isolierten Elektroden

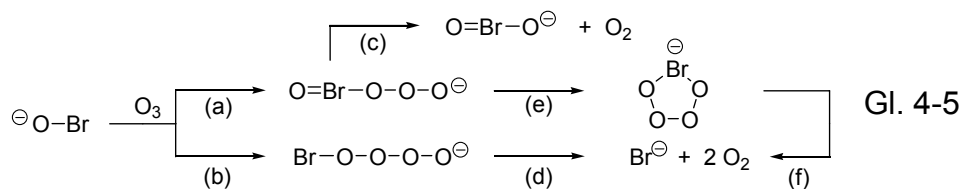
### 4.3 Messergebnisse/Interpretation

#### 4.3.1 Bromat

Die Oxidation von Bromid,  $\text{Br}^-$ , zu Bromat,  $\text{BrO}_3^-$  ist ein mehrstufiger Prozess (Reaktions- Gl. 4-1 bis Gl. 4-4) [VGU92] [VGU94] [VGU96] [VGU97] [VGU98].



Als kurzlebige Intermediate sind  $\text{O}_3$ -Addukte anzunehmen (zu quantenchemischen Berechnungen siehe [NAU08] und Schema 1).



**Schema 1.** Oxidative und reduktive Reaktionswege in den Reaktionen von  $\text{O}_3$  mit  $\text{Br}^-$  und mögliche Intermediate nach [NAU08].

Der erste Schritt (Reaktions- Gl. 4-1) ist langsam ( $k_{\text{obs}} = 160 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $20^\circ \text{C}$  [HAA83];  $k_{\text{obs}} = 258 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ \text{C}$  [LIU01]), und Reaktion Gl. 4-1 ist reversibel [LIU01]. Auch die nachfolgende Oxidation des  $\text{BrO}^-$  zu  $\text{BrO}_2^-$  (Reaktions- Gl. 4-2) ist nicht rasch ( $k_{\text{obs}} = 110 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [HAA83]), zumal der bedeutendere Kanal (Reaktions- Gl. 4-3) zu einer Rückbildung von  $\text{Br}^-$  führt ( $k_{\text{obs}} = 330 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [HAA83]). Erst der letzte Schritt (Reaktions- Gl. 4-4) zeigt eine hohe Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{obs}} > 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [HAA83]). Im Abwasser kann  $\text{Br}^-$  somit erst dann zu  $\text{BrO}_3^-$  oxidiert werden, wenn die Ozonzehrungsrate langsam geworden ist, d. h. wenn alle stark ozonreaktiven Stoffe abreagiert haben. Das wird erst bei hohen  $Z_{\text{spezifisch}}$  erreicht. Da der Bromatgrenzwert mit  $10 \mu\text{g/l}$  (TVO gültig ab 01.01.2008) sehr niedrig ist, wird er nach Einsetzen der Bromatbildung bei einer weiteren Erhöhung der Ozondosis rasch überschritten. Bei dem Abwasser der HTK Neuss ( $[\text{Br}^-] = 110 \mu\text{g/l}$ ;  $[\text{DOC}] = 11.1 \text{ mg/l}$ ; Abbildung 4-6) setzt die Bromatbildung erst ein, nachdem  $9,1 \text{ mg/l O}_3$  gezehrt waren ( $Z_{\text{spezifisch}} = 0,82$ ); der Grenzwert wird bei aktuell  $10 \text{ mg/l O}_3$  erreicht ( $Z_{\text{spezifisch}} = 0,91$ ).

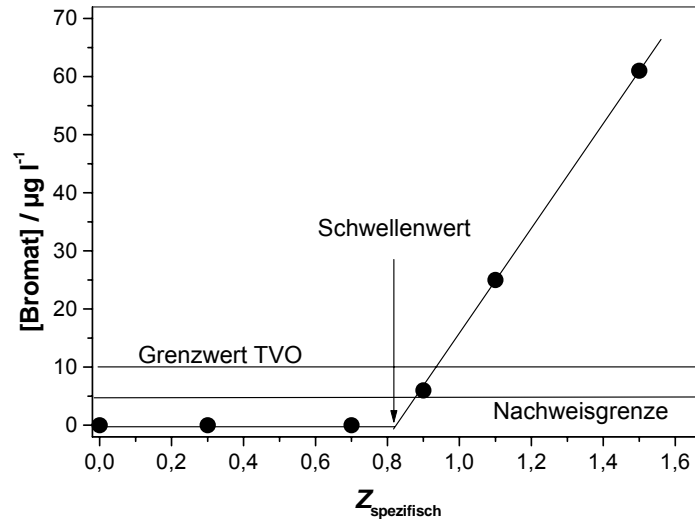


Abbildung 4-6: Bromatbildung bei der Ozonung von Abwasser (MBR HTK Neuss, DOC = 11,1 mg/l,  $[\text{Br}^-]_0 = 110 \mu\text{g/l}$ )

Unter Nutzung der Daten von J. Schumacher [SCM06] kann man zeigen, dass die Ozonschwellendosis im Wesentlichen durch den DOC Gehalt des Abwassers bestimmt ist und die Bromidkonzentration eine nur geringe Bedeutung auf diesen Schwellenwert hat (Abbildung 4-7).

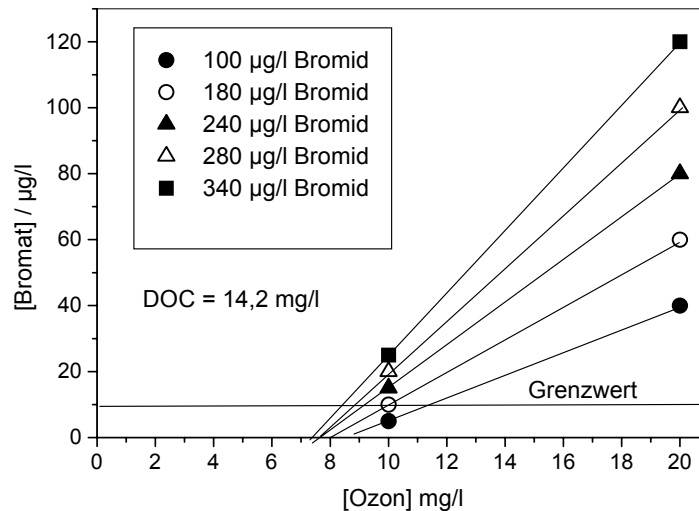


Abbildung 4-7: Bromatbildung in einem Berliner Abwasser (DOC = 4,2 mg/l) bei Ozondosen von 10 mg/l und 20 mg/l in Gegenwart von variierenden Mengen an zugesetztem Bromid

(geschlossener Kreis: 100  $\mu\text{g/l}$ ; offener Kreis: 180  $\mu\text{g/l}$ , geschlossenes Dreieck: 240  $\mu\text{g/l}$ ; offenes Dreieck: 280  $\mu\text{g/l}$ ; geschlossenes

Quadrat: 340 µg/l). Die dieser Auftragung zugrunde liegenden Daten wurden aus der Dissertation von J. Schumacher [SCM06] entnommen.

Die nachfolgende Steigung ( $[\text{Bromat}]/[\text{O}_3]$ ) ist jedoch eine Funktion der Bromidkonzentration (Abbildung 4-8).

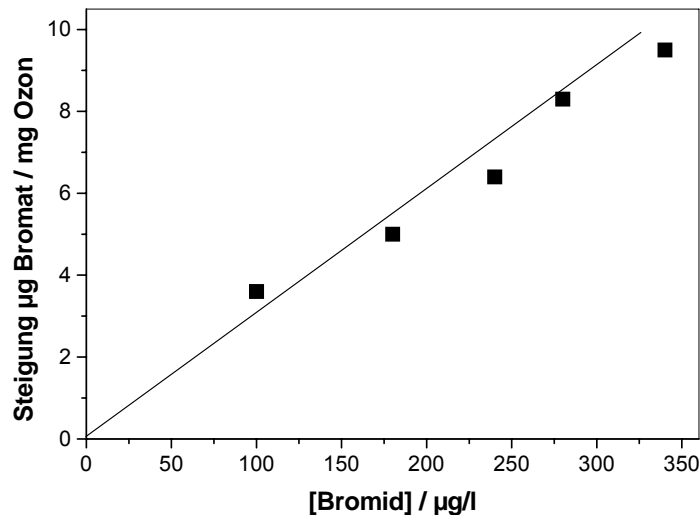


Abbildung 4-8: Steigung des Anstiegs der Bromatbildung

(s. Abbildung 4-7), nachdem der Schwellenwert (s. Abbildung 4-6) erreicht wurde. Die dieser Auftragung zugrunde liegenden Daten wurden aus der Dissertation von J. Schumacher [SCM06] entnommen.

Aus diesen Daten folgt, dass der Schwellenwert der Bromatbildung in erster Näherung nur vom DOC abhängt. Dieser Sachverhalt kann leider nicht an einem großen Datensatz überprüft werden, aber aus den USA liegen ähnliche Daten vor, wie sie in Abbildung 4-6 gezeigt sind [WER07]; die  $\text{Br}^-$  Konzentration betrug in diesem Fall 0,21 - 0,28 mg/l und der DOC lag bei 7,2 mg/l. Der Ozonschwellenwert für die Bromatbildung lag bei  $[\text{O}_3] = 3,3$  mg/l. Auch gibt es noch nicht publizierte Daten einer Trinkwasserstudie [VDH08], die sich gut einreihen (Abbildung 4-9).

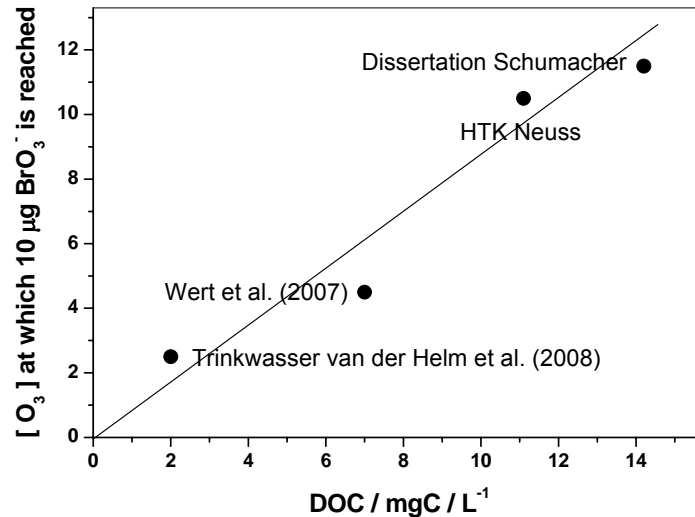
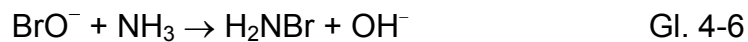


Abbildung 4-9: Ozondosis, bei der der Bromatgrenzwert (10 µg/l) erreicht wird als Funktion des DOC

Die in Abbildung 4-9 gezeigte Korrelation kann nicht perfekt sein, da eine Reihe von weiteren Parametern die Bromatbildung bestimmen, z.B. die Anwesenheit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Die Oxidation von  $\text{BrO}^-$  durch  $\text{O}_3$  in Anwesenheit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  steht in Konkurrenz zu einer Reaktion von  $\text{BrO}^-$  mit  $\text{NH}_3$  (Reaktion Gl. 4-6).



Dadurch wird die Bromatbildung in Wässern mit einem hohen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  Gehalt verzögert oder gar unterdrückt. Der wesentliche Parameter für den Schwellenwert (nicht die finale Ausbeute bei höheren  $\text{O}_3$  Dosen) scheint aber durch den DOC bestimmt zu sein. Damit kann durch den im Abwasserwerk stets gemessenen DOC die maximal erlaubte Ozondosis (unter Zugrundelegung der TVO) abgeschätzt werden.

#### 4.3.2 Summenparameter

Die Abbildung 4-10 zeigt anhand der organischen Summenparametern DOC, CSB,  $\text{SAK}_{254}$  und  $\text{SAK}_{436}$  die korrelierte Veränderung der organischen Hintergrundmatrix durch die Ozonierung anhand von 39 Messwerten. Es zeigt sich, dass der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) auch bei höheren Ozondosen nur gering reduziert wird. Bei einer spezifischen Ozonzehrung von  $0,7 \pm 0,05 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  beträgt die Elimination  $10,5 \pm 3,9 \%$  (Median,  $n = 6$ ). Hierbei kommt zu einer Zunahme der hydrophilen Bestandteile des gelösten organischen Kohlenstoffs.



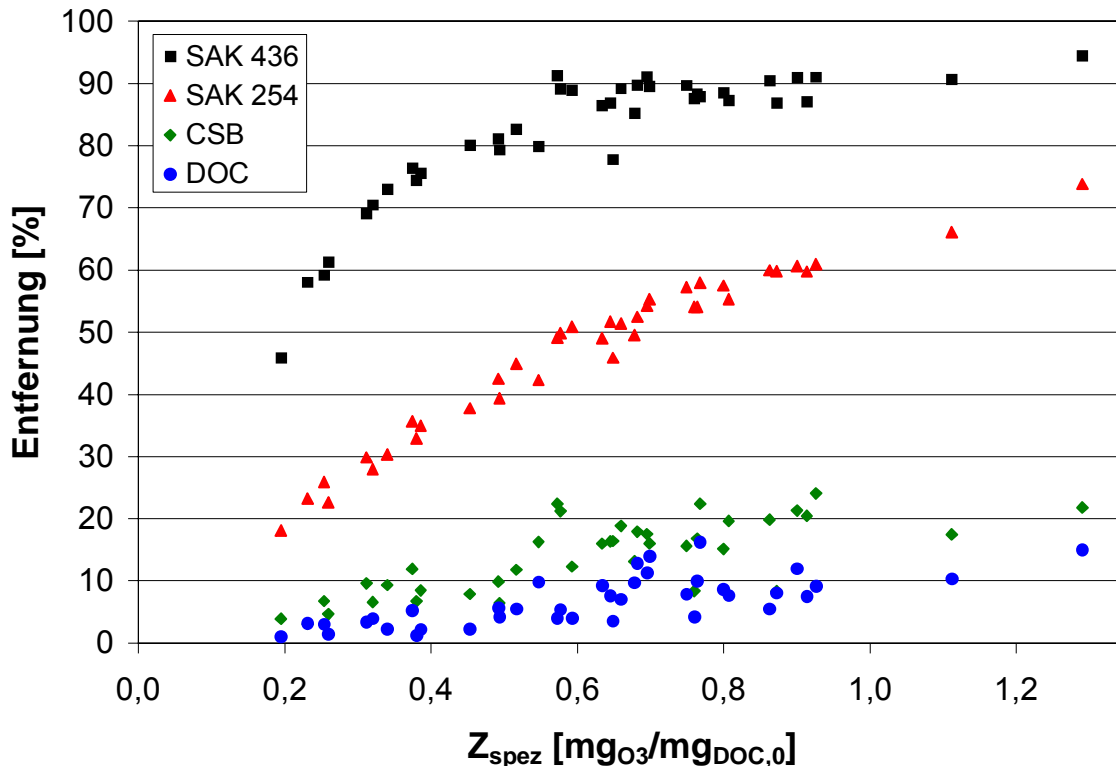


Abbildung 4-10: Elimination von DOC, CSB, SAK<sub>254</sub> und SAK<sub>436</sub> bei steigendem Z<sub>spez</sub>

$$\begin{aligned}
 &(\text{DOC}_0 = 10,2 \pm 1,4 \text{ mg/l}; \text{CSB}_0 = 28,1 \pm 4,2 \text{ mg/l}; \\
 &\text{SAK}_{254,0} = 0,275 \pm 0,027; \text{SAK}_{436,0} = 0,129 \pm 0,012; \\
 &T = 20,1 \pm 1,5^\circ\text{C}; \text{pH} = 7,5 \pm 0,1)
 \end{aligned}$$

Der Summenparameter CSB erfährt eine höhere Beeinflussung durch die Ozonung als der DOC. Eine Entfernung des CSB um  $17 \pm 2,0$  % (Median,  $n = 6$ ) ist bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,7 \pm 0,05 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  zu beobachten.

Durch die hohe Abnahme des SAK<sub>254</sub>, die bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,7 \pm 0,05 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$   $51,9 \pm 3,4$  % (Median,  $n = 6$ ) beträgt, wird gezeigt, dass zu einem großen Teil aromatische Verbindungen oxidiert werden. Die Entfernung beschreibt dabei einen quasi linearen Verlauf ( $f(x) = 51,79x + 14,71$ , Bestimmtheitsmaß 0,94).

Ebenso wird mit zunehmender Ozonung das MBR-Permeat deutlich entfärbt. Bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  kommt es zu einer Senkung des SAK<sub>436</sub> um  $89,4 \pm 5,0$  % (Median,  $n = 6$ ). Wird die hinzugegebene Ozondosis weiter erhöht, kommt es fast zu einer vollständigen Entfärbung.

### 4.3.3 Estrogene

Von den fünf gemessenen Estrogenen liegen bereits  $17\alpha$ -Estradiol,  $17\beta$ -Estradiol, Estriol und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol im Zulauf zur Ozonierung unterhalb der Bestim-

mungsgrenze von 1 ng/l (0,5; 0,1 ng/l). Estron kann im Zulauf einmal mit 1,3 ng/l (n = 1) nachgewiesen werden, wird aber sowohl bei  $Z_{\text{spez}} = 0,7$ ; 0,9 und 1,3  $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  unter die Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/l entfernt.

#### 4.3.4 Moschusduftstoffe

In Abbildung 4-11 sind die spezifischen Ozonzehrungen im Vergleich zur Elimination für die zwei auswertbare Moschusduftstoffe HHCB – Galaxolid – und AHTN - Tonalid – aufgetragen. In Abbildung 4-11 sind jeweils die Mediane mit der Standardabweichung und die Anzahl der Zulaufkonzentrationen zur Ozonung für die dargestellten Eliminationsraten abgebildet.

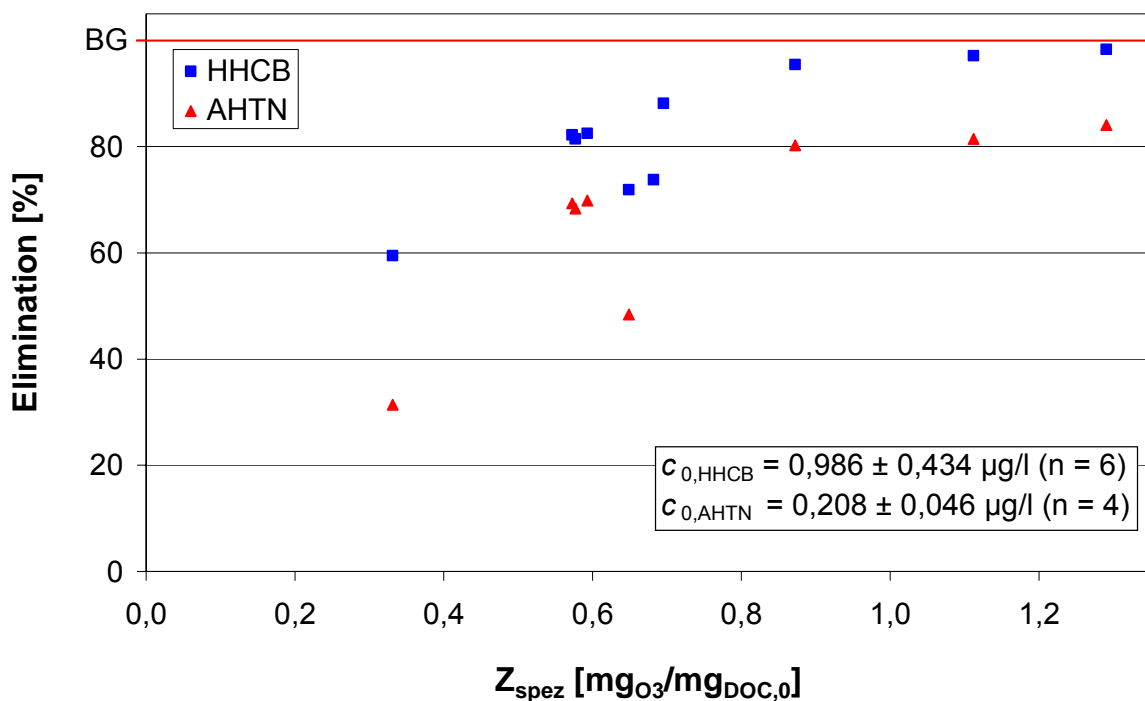


Abbildung 4-11: Elimination der Moschusduftstoffe HHCB und AHTN

(HHCB:  $\text{DOC}_0 = 11,1 \pm 1,1 \text{ mg/l}$  (7);  $\text{CSB}_0 = 29,2 \pm 5,0 \text{ mg/l}$  (7);  
 $T = 19,8 \pm 2,6^\circ\text{C}$  (10);  $\text{pH} = 7,4 \pm 0,1$  (10);

AHTN:  $\text{DOC}_0 = 12,4 \pm 1,3 \text{ mg/l}$  (5);  $\text{CSB}_0 = 28,1 \pm 4,2 \text{ mg/l}$  (5);  
 $T = 17,9 \pm 2,7^\circ\text{C}$  (8);  $\text{pH} = 7,4$  (5))

Die beiden Moschusverbindungen zeigen im Bereich von  $Z_{\text{spez}} = 0,7 \pm 0,05 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  eine mittlere bis gute Eliminationsrate. Für HHCB ergibt sich dabei eine Elimination von  $71 \pm 9 \%$  (Median, n = 3) und für AHTN von 48 % (n = 1), wobei HHCB durch eine steigende Ozondosierung bis an die Bestimmungsgrenze gesenkt werden kann. Insgesamt zeichnet sich HHCB um eine 15 – 20 % höhere Elimination

als AHTN aus. Dieses Reaktionsverhalten beschreiben auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{O_3,HHCB} = 1,37 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $k_{O_3,AHTN} = 9,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

#### 4.3.5 Organophosphate

Von den untersuchten sieben Organophosphaten können nur TiBP, TPP und TBEP in dieser Art ausgewertet werden; TiBP und TPP kommen dabei nur in geringen Ausgangskonzentrationen im MBR-Permeat vor.

Von den Organophosphaten lässt sich TBEP am besten eliminieren, wobei auch bei hohen Ozondosen nur eine Elimination von 80% erreicht wird.

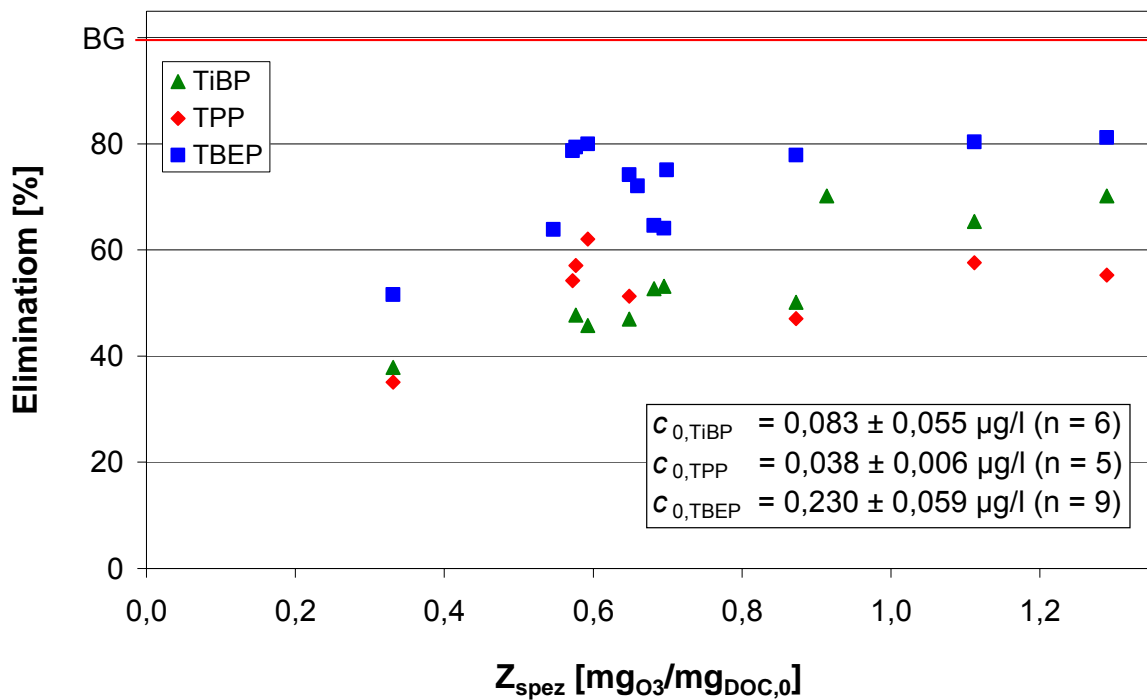


Abbildung 4-12: Elimination der Organophosphate bei verschiedenen Ozonzehrungen

(TiBP:  $DOC_0 = 10,7 \pm 1,1 \text{ mg/l}$  (7);  $CSB_0 = 27,8 \pm 4,4 \text{ mg/l}$  (7);  
 $T = 17,9 \pm 2,4^\circ\text{C}$  (10);  $pH = 7,4 \pm 0,1$  (10);

TPP:  $DOC_0 = 11,7 \pm 1,2 \text{ mg/l}$  (6);  $CSB_0 = 29,2 \pm 3,9 \text{ mg/l}$  (6);  
 $T = 18,4 \pm 2,6^\circ\text{C}$  (9);  $pH = 7,4 \pm 0,1$  (9)

TBEP:  $DOC_0 = 10,9 \pm 1,3 \text{ mg/l}$  (10);  $CSB_0 = 27,3 \pm 4,9 \text{ mg/l}$  (10);  
 $T = 20,8 \pm 2,4^\circ\text{C}$  (13);  $pH = 7,4 \pm 0,1$  (13))

Die Weichmacher lassen sich mit einer spezifischen Ozonzehrung von  $0,7 \text{ mg}_{O_3}/\text{mg}_{DOC,0}$  für TiBP um  $53 \pm 3 \%$  (Median,  $n = 3$ ), TPP um  $51 \%$  ( $n = 1$ ) und TBEP um  $68 \pm 5 \%$  (Median,  $n = 4$ ) eliminieren.

### 4.3.6 Pharmazeutika

In Abbildung 4-13 ist das Eliminationsverhalten der Pyrazolonderivate Formylaminoantipyrin (FAA) und Acetylaminoantipyrin (AAA) für verschiedene Ozonzehrunen aufgetragen. Ein schnelles Reaktionsverhalten der Stoffe mit Ozon ist zu erkennen. Ab einer spezifischen Ozonzehrung von 0,4 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> sind bereits beide Stoffe bis unter die Bestimmungsgrenze abgebaut.

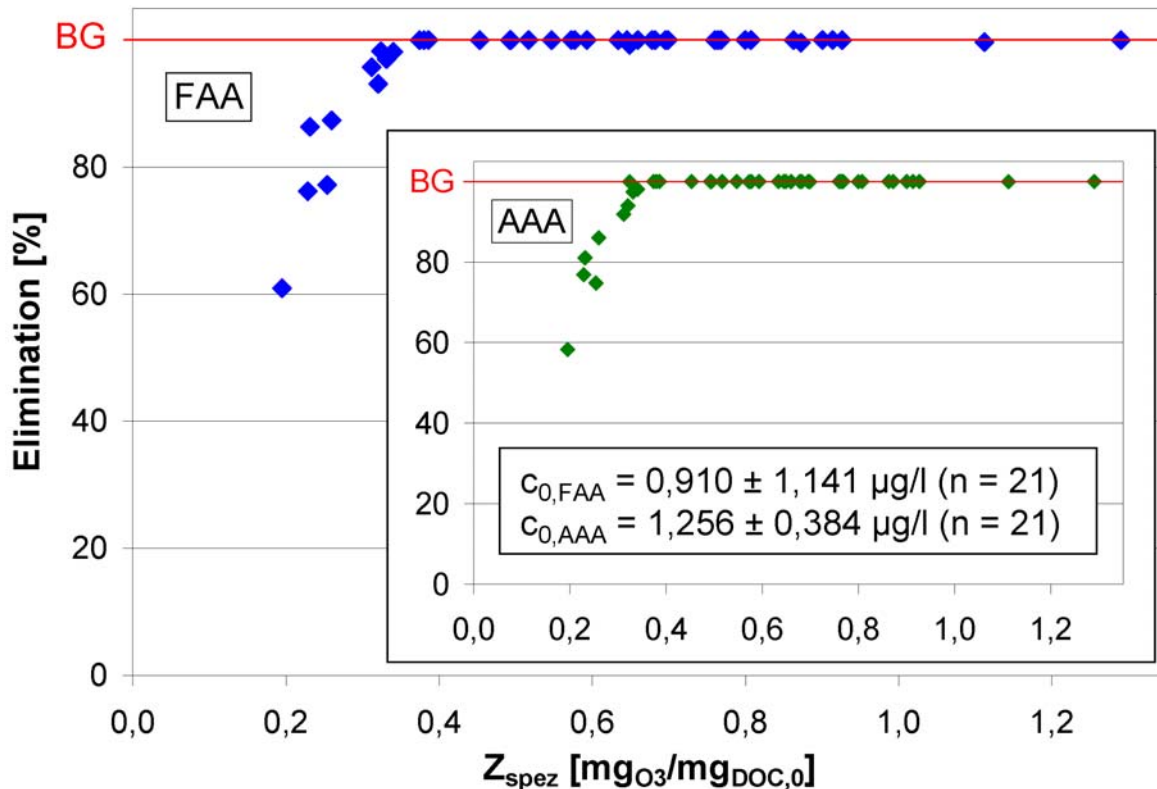


Abbildung 4-13: Elimination von FAA und AAA (Metabolite der Pyrazolonderivate) bei verschiedenen Ozonzehrunen

(FAA: DOC<sub>0</sub> = 10,4 ± 1,4 mg/l (24); CSB<sub>0</sub> = 28,0 ± 4,0 mg/l (24);  
T = 20,1 ± 1,5°C (41); pH = 7,6 ± 0,1 (41);

AAA: DOC<sub>0</sub> = 10,4 ± 1,4 mg/l (24); CSB<sub>0</sub> = 28,0 ± 4,0 mg/l (24);  
T = 20,1 ± 1,5°C (41); pH = 7,6 ± 0,1 (41))

In Phase III dieses Projektes werden ebenso die Pyrazolonderivate 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH) und 1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid (AMPH) untersucht. AMDOPH liegt bereits im MBR-Permeat unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l; AMPH kommt nur in geringer Konzentration vor. Dies führt dazu, dass AMPH bereits durch Zugabe geringer Ozondosen unter die Bestimmungsgrenze gesenkt werden kann.

Die beiden Lipidsenker Bezafibrat und Clofibrinsäure, die in etwa im identischen Konzentrationsbereich im MBR-Permeat für die hier dargestellten Messwerte vorkommen, werden bei steigender Ozondosierung bis unter die Bestimmungsgrenze von 20 bzw. 50 ng/l gesenkt (siehe Abbildung 4-14). Dies ist für Bezafibrat bei einer spezifischen Ozonzehrung  $> 0,3 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  und für Clofibrinsäure erst bei  $0,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  erreicht.

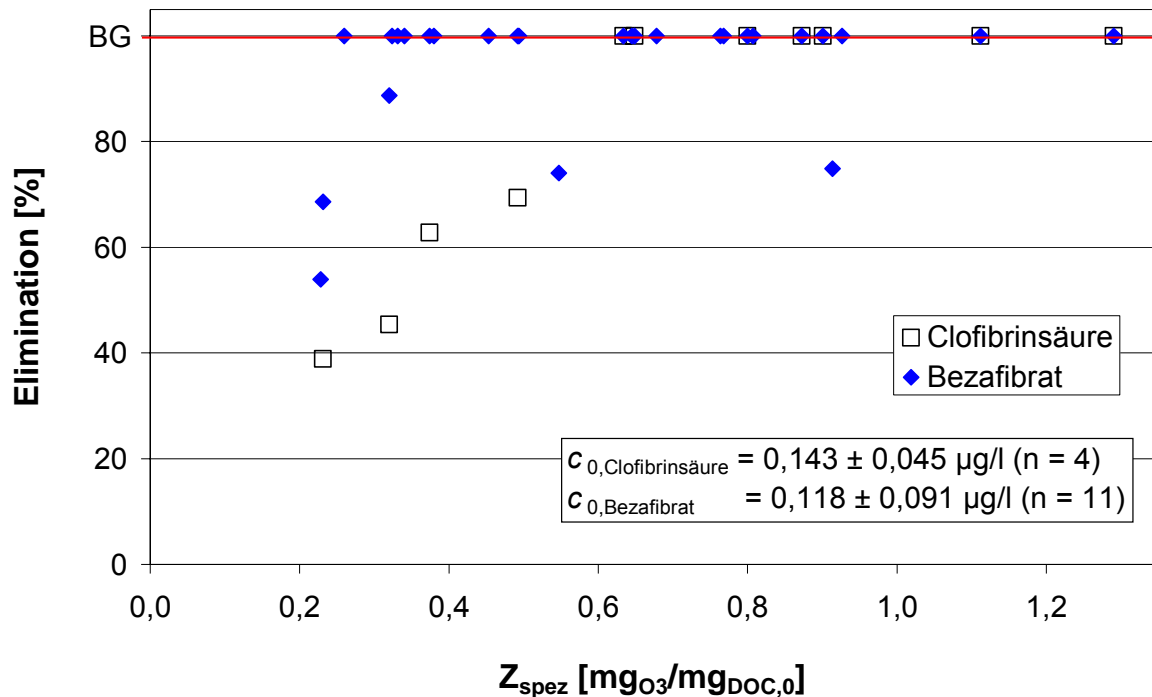


Abbildung 4-14: Elimination von Bezafibrat und Clofibrinsäure bei verschiedenen Ozonzehrungen

(Clofibrinsäure:  $\text{DOC}_0 = 11,1 \pm 0,8 \text{ mg/l}$  (5);  
 $\text{CSB}_0 = 31,9 \pm 2,8 \text{ mg/l}$  (5);  $T = 20,4 \pm 1,7^\circ\text{C}$  (9);  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$  (9);  
 Bezafibrat:  $\text{DOC}_0 = 10,8 \pm 1,5 \text{ mg/l}$  (14);  
 $\text{CSB}_0 = 30,9 \pm 4,2 \text{ mg/l}$  (14);  $T = 19,8 \pm 1,4^\circ\text{C}$  (27);  
 $\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$  (27))

Das Antiepileptikum Carbamazepin, das in Abbildung 4-15 dargestellt ist, zeigt schon bei geringen Ozondosen hohe Eliminationsraten und ist bei  $Z_{\text{spez}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  bis unter die Bestimmungsgrenze von 20 ng/l entfernt. Dieses Eliminationsverhalten wird auch durch die Reaktionskonstante mit Ozon von  $k_{\text{O}_3, \text{Carbamazepin}} = 7,8 \cdot 10^4 - 1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  deutlich.

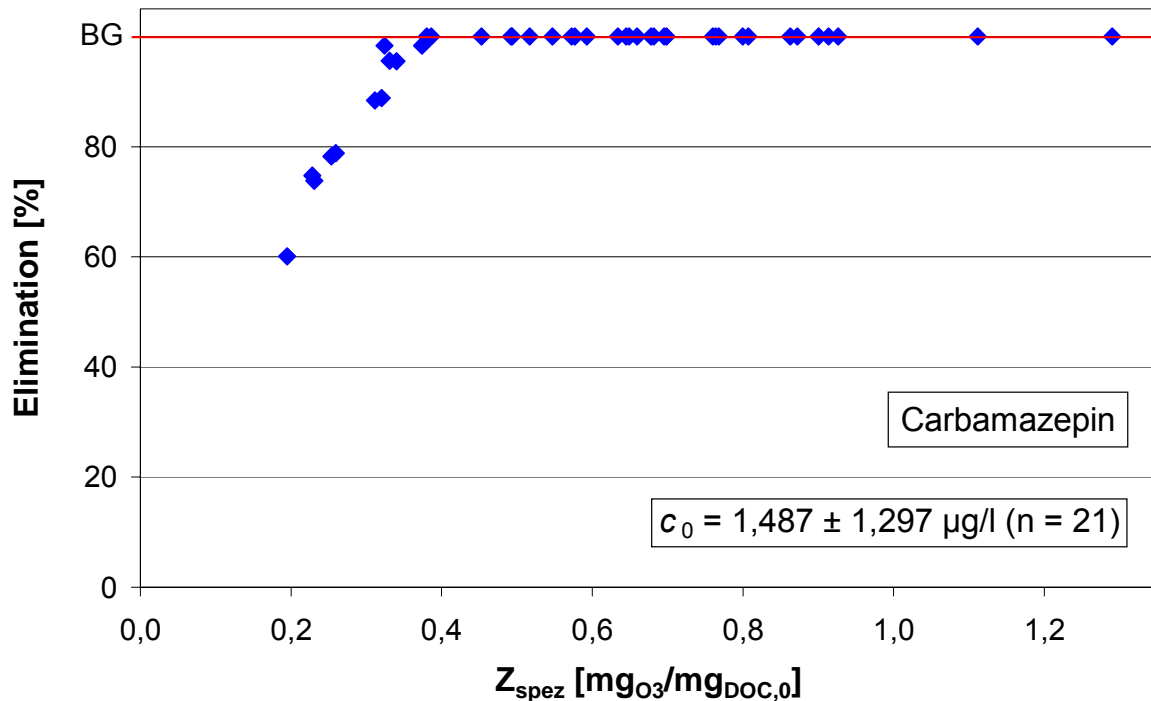


Abbildung 4-15: Elimination von Carbamazepin bei verschiedenen Ozonzehrungen

(DOC<sub>0</sub> = 10,4 ± 1,4 mg/l (24); CSB<sub>0</sub> = 28,0 ± 4,0 mg/l (24);  
 T = 20,1 ± 1,5°C (41); pH = 7,6 ± 0,1 (41))

Die Konzentration von Carbamazepin im MBR-Permeat ist im Vergleich zu den anderen Pharmazeutika, die in Rahmen dieses Projektes untersucht wurden, relativ hoch, was auf die therapeutische Wirkung als Antidepressivum zurückzuführen sein dürfte.

Als Vertreter der Antirheumatika wurden Diclofenac, Ibuprofen (siehe Abbildung 4-17), Naproxen (siehe Abbildung 4-16) und Propyphenazon, das bereits im Kläranlagenablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l vorliegt, untersucht. Die Wirkstoffe Naproxen und Ibuprofen kommen im Kläranlagenablauf nur in niedrigen Konzentration vor.

In Abbildung 4-16 ist die Elimination von Naproxen für verschiedene spezifische Ozonzehrungen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass auch für niedrige Z<sub>spez</sub> der Wirkstoff fast vollständig eliminiert werden kann.

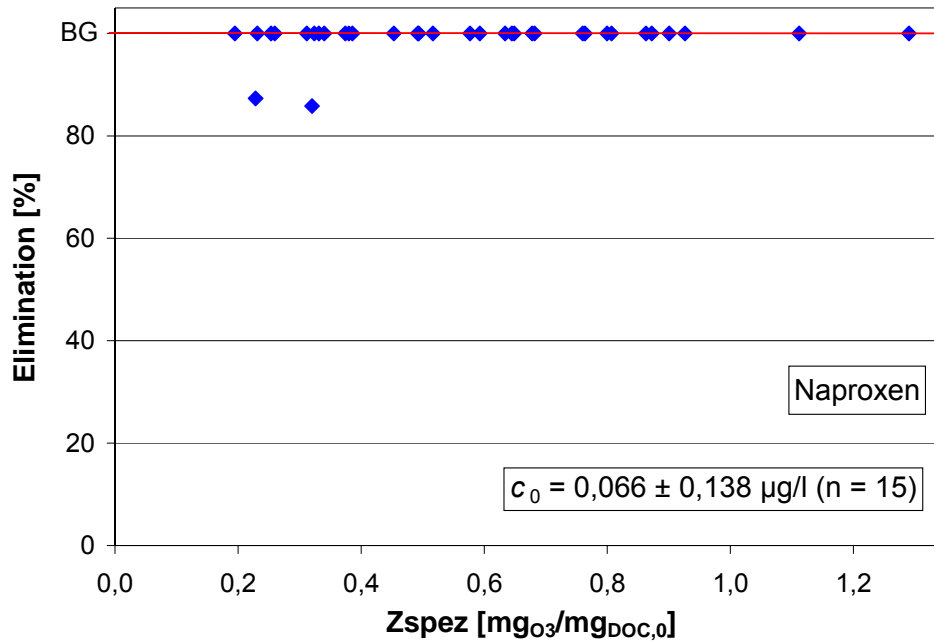


Abbildung 4-16: Elimination von Naproxen bei verschiedenen Ozonzehrungen

( $\text{DOC}_0 = 10,4 \pm 1,4 \text{ mg/l}$  (24);  $\text{CSB}_0 = 28,0 \pm 4,0 \text{ mg/l}$  (24);  
 $T = 20,1 \pm 1,5^\circ\text{C}$  (41);  $\text{pH} = 7,6 \pm 0,1$  (41))

Die Antirheumatika Diclofenac und Ibuprofen beschreiben ein ähnlich gutes Reaktionsverhalten wie Naproxen, was eigentlich beim Ibuprofen durch die niedrige Reaktionskonstante mit Ozon ( $k_{\text{O}_3, \text{Ibuprofen}} = 9,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) nicht zu erwarten ist.

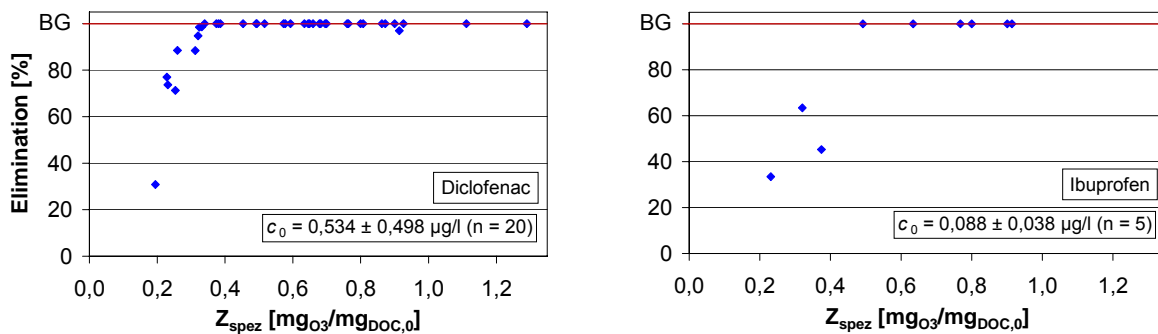


Abbildung 4-17: Elimination von Diclofenac (links) und Ibuprofen (rechts) bei verschiedenen Ozonzehrungen

(Diclofenac:  $\text{DOC}_0 = 10,2 \pm 1,3 \text{ mg/l}$  (23);  
 $\text{CSB}_0 = 27,8 \pm 3,6 \text{ mg/l}$  (23);  $T = 20,4 \pm 1,5^\circ\text{C}$  (39);  
 $\text{pH} = 7,6 \pm 0,1$  (39);

Ibuprofen:  $\text{DOC}_0 = 11,4 \pm 1,0 \text{ mg/l}$  (5);  $\text{CSB}_0 = 30,9 \pm 2,8 \text{ mg/l}$  (5);  
 $T = 20,5 \pm 1,4^\circ\text{C}$  (9);  $\text{pH} = 7,6 \pm 0,1$  (9))

Eine spezifische Ozonzehrung von  $0,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  bei Diclofenac und  $0,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  bei Ibuprofen wird benötigt, um diese Wirkstoffe unter die Bestimmungsgrenze zu senken.

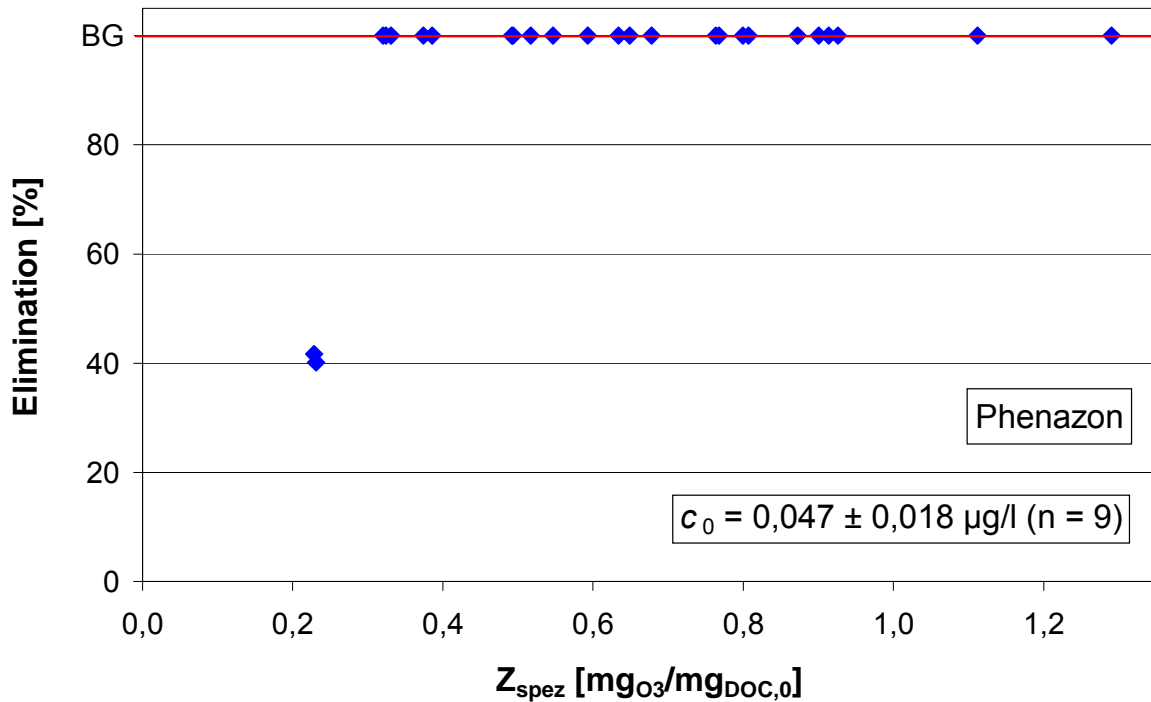


Abbildung 4-18: Elimination von Phenazon bei verschiedenen Ozonzehrungen

$(\text{DOC}_0 = 11,0 \pm 1,2 \text{ mg/l (13)}; \text{CSB}_0 = 31,3 \pm 3,6 \text{ mg/l (13)};$   
 $T = 20,1 \pm 1,6^\circ\text{C (25)}; \text{pH} = 7,5 \pm 0,1 (25))$

Ein Analgetikum, das sich bereits durch geringe Ozondosen eliminieren lässt, stellt Phenazon dar (siehe Abbildung 4-18). Zur Senkung des Wirkstoffs unter die Bestimmungsgrenze bedarf es eine Ozon-Dosierung gemäß  $Z_{\text{spez}} = 0,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$ .

Als Vertreter der Antibiotika wird Sulfamethoxazol untersucht. Obwohl die Reaktionskonstante mit  $k_{\text{O}_3, \text{Sulfamethoxazol}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  in derselben Größenordnung wie bei Carbamazepin liegt, wird eine deutlich höhere spezifische Ozonzehrung von  $0,9 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  benötigt, um den Wirkstoff unter die Bestimmungsgrenze abzusenken (siehe Abbildung 4-19).



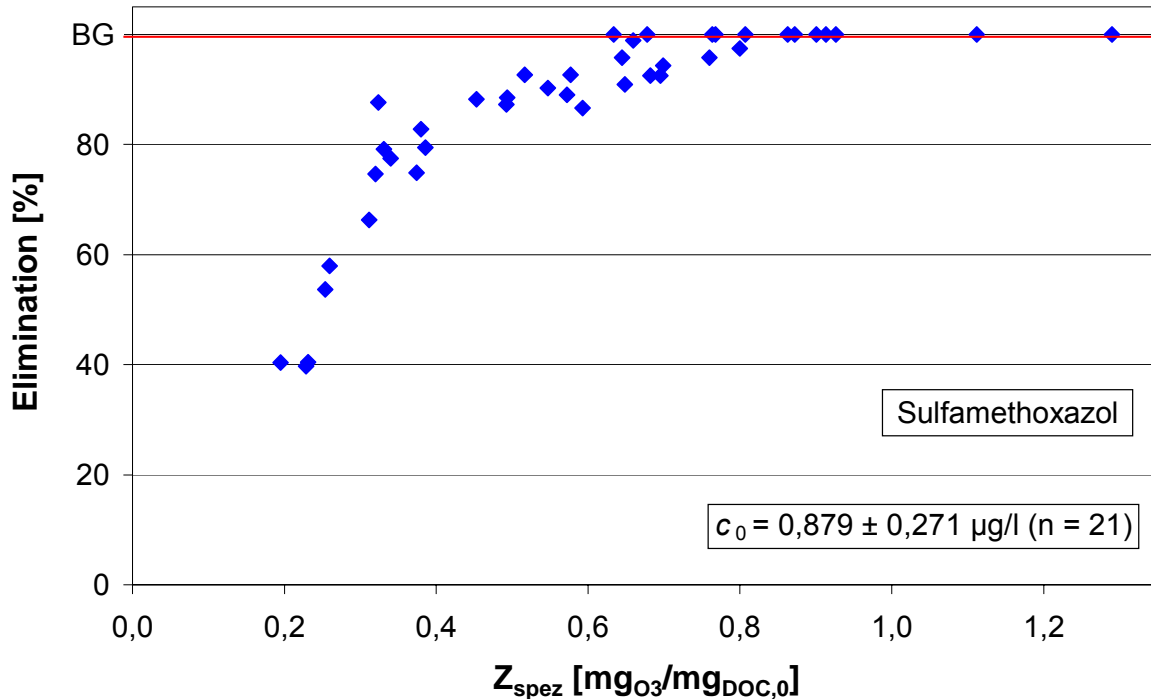


Abbildung 4-19: Elimination des Antibiotikums bei verschiedenen Ozonzehrungen

(DOC<sub>0</sub> = 10,4 ± 1,4 mg/l (24); CSB<sub>0</sub> = 28,0 ± 4,0 mg/l (24);  
 T = 20,1 ± 1,5°C (41); pH = 7,6 ± 0,1 (41))

#### 4.3.7 Phenolische Verbindungen

An phenolischen Verbindungen werden in Rahmen dieses Projektes die Alkylphenole Butylphenol (tBP), Octylphenol (tOP), Nonylphenol (NP) und Bisphenol A (BPA), sowie als Derivat des Phenols das Pentachlorphenol (PCP) untersucht. Da Pentachlorphenol bereits im Zulauf zur Ozonung unter der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l und Octylphenol mit der Zulaufkonzentration von 0,018 ± 0,007 µg/l (Median, n = 6) nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt, ist eine Auswertung dieser beiden Stoffe nicht möglich.

In Abbildung 4-20 ist zu erkennen, dass Butylphenol erst bei sehr hoher spezifischer Ozonzehrung von 1,3 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> unter die Bestimmungsgrenze gesenkt werden kann. Bei einem Z<sub>spez</sub> = 0,7 ± 0,05 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> wird eine Elimination von 54 ± 21 % erreicht.

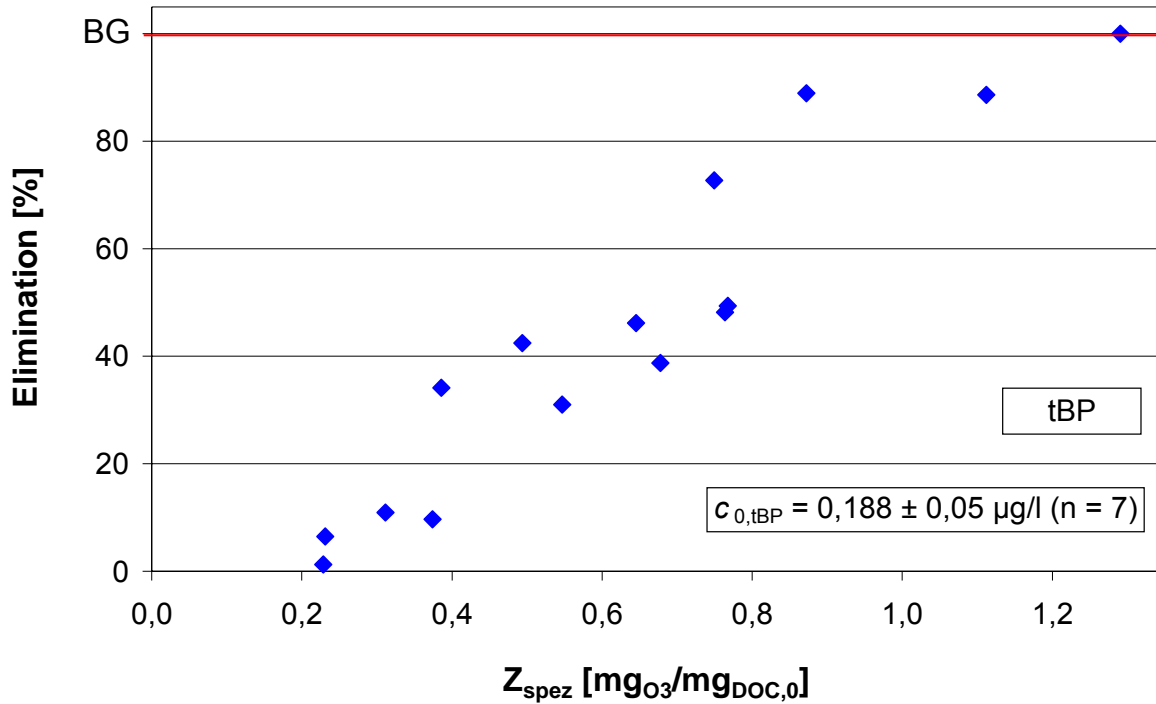


Abbildung 4-20: Elimination von Butylphenol bei verschiedenen Ozonzehrungen

(tBP:  $DOC_0 = 10,2 \pm 1,2$  mg/l (7);  $CSB_0 = 30,3 \pm 4,1$  mg/l (9);  
 $T = 19,4 \pm 1,5^\circ\text{C}$  (15);  $pH = 7,5 \pm 0,1$  (15))

Nonylphenol lässt sich bei den untersuchten spezifischen Ozonzehrungen höchstens mit einer Eliminationsrate von 85 % entfernen (siehe Abbildung 4-21), während Bisphenol A bis an die Bestimmungsgrenze gesenkt werden kann.

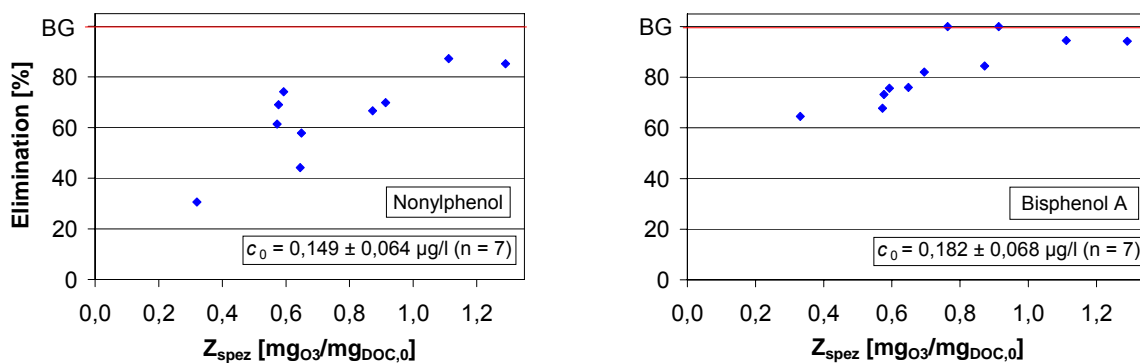


Abbildung 4-21: Elimination von Nonylphenol und Bisphenol A bei verschiedenen Ozonzehrungen

(Nonylphenol:  $DOC_0 = 11,2 \pm 1,2$  mg/l (8);  
 $CSB_0 = 29,2 \pm 3,5$  mg/l (8);  $T = 18,8 \pm 2,4^\circ\text{C}$  (10);  
 $pH = 7,4 \pm 0,1$  (10);

Bisphenol A:  $\text{DOC}_0 = 10,9 \pm 1,6 \text{ mg/l}$  (8);  
 $\text{CSB}_0 = 29,2 \pm 3,9 \text{ mg/l}$  (8);  $T = 18,4 \pm 2,5^\circ\text{C}$  (11);  
 $\text{pH} = 7,4 \pm 0,1$  (11))

Für die bei der in Kapitel 7.3 durchgeführten Kostenrechnung wichtige spezifische Ozonzehrung von  $0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  ist für Nonylphenol eine Elimination von 51 % ( $n = 1$ ) und für Bisphenol A von  $79 \pm 4 \%$  (Median,  $n = 2$ ) zu erzielen.

#### 4.3.8 Phthalate

Von den vier untersuchten Weichmachern (DBP, BBzP, DEHP, DOP) ist eine Auswertung der Messwerte nur für den Stoff Butylbenzylphthalat (BBzP) möglich, da aufgrund von niedrigen Zulaufkonzentrationen und der geringen Anzahl an auswertbaren Messungen für die anderen Stoffe keine Aussage möglich ist.

Für höhere spezifische Ozonzehrungen sind keine Messwerte für BBzP vorhanden (siehe Abbildung 4-22). Bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  ist eine Elimination von  $65 \pm 3 \%$  (Median,  $n = 3$ ) zu erzielen.

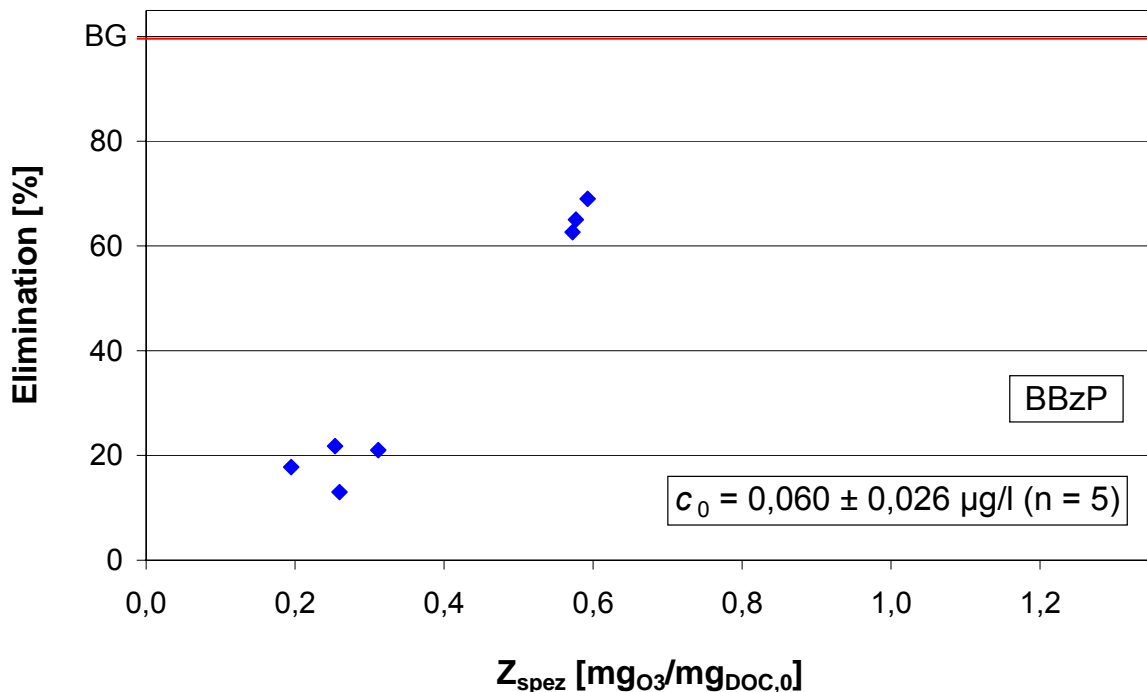


Abbildung 4-22: Elimination von BBzP bei verschiedenen Ozonzehrungen

( $\text{DOC}_0 = 11,1 \pm 0,8 \text{ mg/l}$  (5);  $\text{CSB}_0 = 31,9 \pm 2,8 \text{ mg/l}$  (5);  
 $T = 20,4 \pm 1,7^\circ\text{C}$  (9);  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$  (9))

### 4.3.9 Röntgenkontrastmittel

In den nachfolgenden Abbildung 4-23 bis Abbildung 4-24 ist die Eliminationrate der untersuchten Röntgenkontrastmittel aufgetragen. Diese zeigen ein annähernd resistentes Verhalten gegenüber der Ozonung. Während sich die untersuchten Pharmaka und Pharmazeutika mit Ausnahme von Sulfamethoxazol (s. Kapitel 4.3.6) bereits mit spezifischen Ozonzehrunen von 0,4 – 0,7 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> entfernen lassen, ist eine Elimination > 70 % der Röntgenkontrastmittel auch bei hohen Z<sub>spez</sub> = 1,3 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> nicht möglich. Eine Ausnahme bildet hier das Iopromid bei dem eine Elimination von 86 % (n = 1) bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,3 mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC,0</sub> erreicht wird (s. Abbildung 4-24).

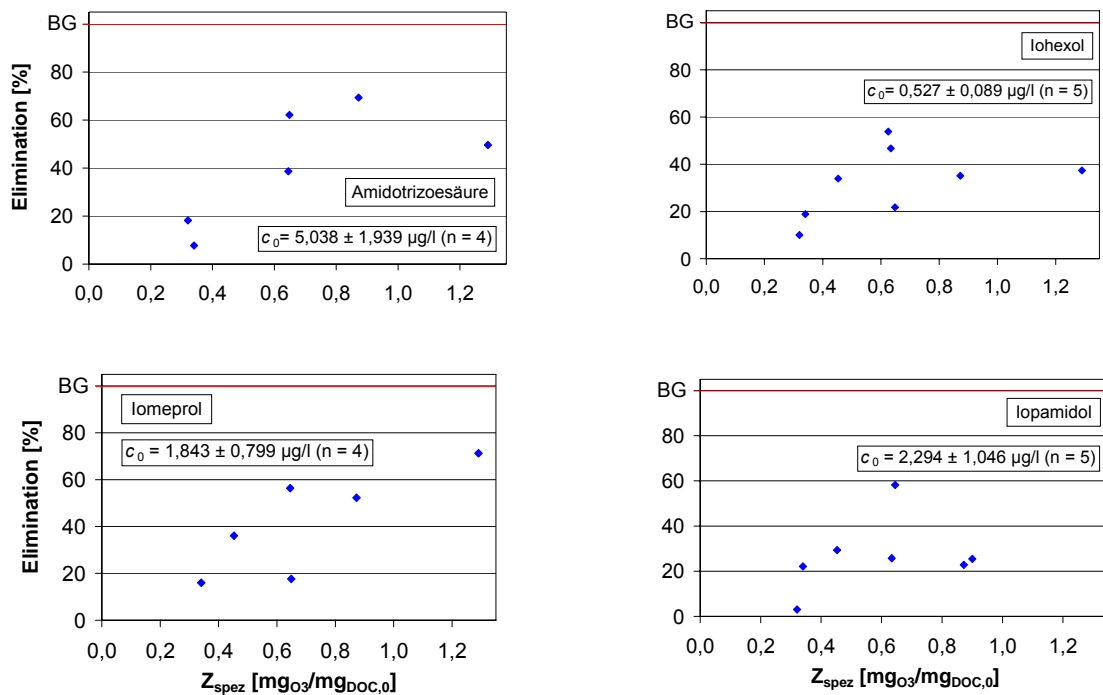


Abbildung 4-23: Elimination von Röntgenkontrastmitteln bei verschiedenen Ozonzehrunen

(Amidotrizoesäure: DOC<sub>0</sub> = 9,9 ± 1,4 mg/l (5);  
 CSB<sub>0</sub> = 30,3 ± 5,2 mg/l (5); T = 18,0 ± 1,3°C (6); pH = 7,4 ± 0,1 (6);  
 Iohexol: DOC<sub>0</sub> = 9,8 ± 1,4 mg/l (6); CSB<sub>0</sub> = 28,6 ± 5,0 mg/l (6);  
 T = 18,7 ± 1,3°C (8); pH = 7,5 ± 0,1 (8)  
 Iomeprol: DOC<sub>0</sub> = 9,8 ± 1,3 mg/l (5); CSB<sub>0</sub> = 26,9 ± 5,4 mg/l (5);  
 T = 18,0 ± 1,0°C (6); pH = 7,4 ± 0,1 (6);  
 Iopamidol: DOC<sub>0</sub> = 9,9 ± 1,6 mg/l (5); CSB<sub>0</sub> = 26,9 ± 5,5 mg/l (5);  
 T = 19,3 ± 1,2°C (27); pH = 7,4 ± 0,1 (6))

Die Eliminationsraten der Amidotrizoesäure erscheinen aufgrund von Untersuchungen zu Phase II dieses Forschungsvorhabens zu hoch, da bei Batchversuchen eine sehr hohe Resistenz gegenüber Ozon nachgewiesen werden konnte. Daher sind die ermittelten Eliminationsraten > 50 % nicht ohne weiteres nachzuvollziehen. Eine mögliche Erklärung könnte die Zwischenbildung von OH-Radikalen in realem Abwasser bei hohem  $Z_{\text{spez}}$ -Werten sein.

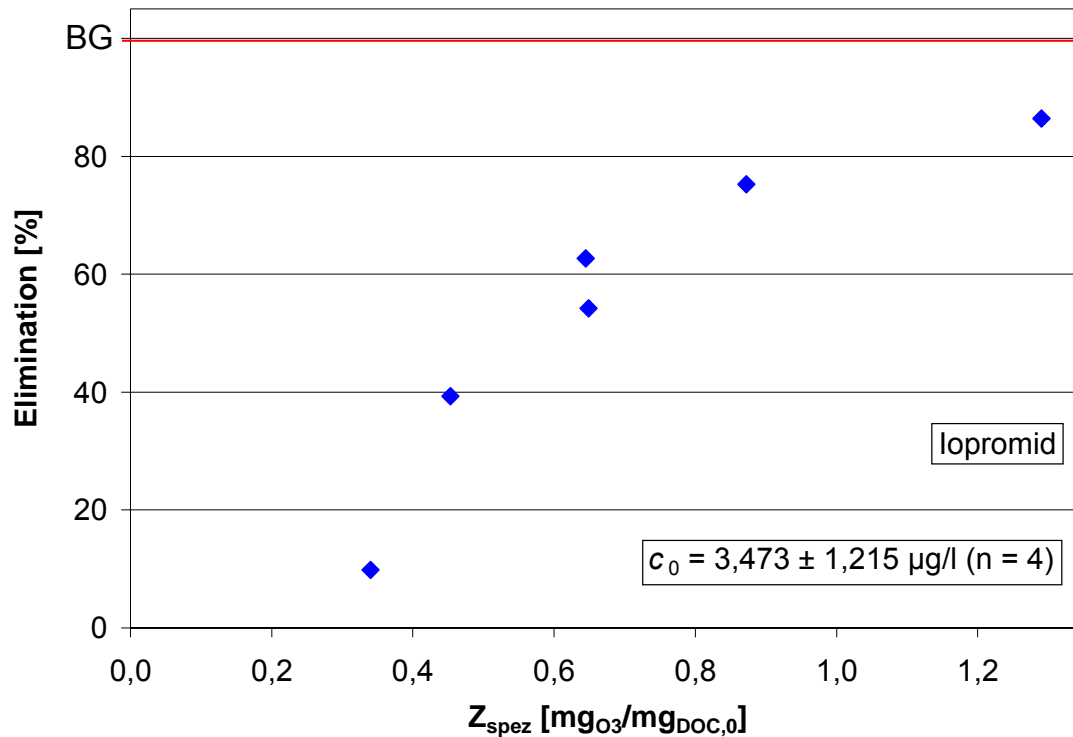


Abbildung 4-24: Elimination von lopromid bei verschiedenen Ozonzehrungen

$$\begin{aligned} (\text{DOC}_0 = 9,8 \pm 1,3 \text{ mg/l (5)}; \text{CSB}_0 = 26,9 \pm 5,4 \text{ mg/l (5)}; \\ T = 18,0 \pm 1,0^\circ\text{C (9)}; \text{pH} = 7,4 \pm 0,1 \text{ (9)}) \end{aligned}$$

Bei einer spezifischen Ozonzehrung von  $0,6 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC},0$  werden  $58 \pm 6 \%$  (Median,  $n = 2$ ) des lopromids eliminiert.

#### 4.3.10 DCPA, Triclosan

Weiterhin werden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens die Stoffe 3,4-Dichlorphenyllessigsäure (DCPA) und Triclosan untersucht, die keiner übergeordneten Wirkstoff-Gruppe zugewiesen werden können. Aufgrund DCPA-Zulaufkonzentration zur Ozonung unterhalb der Bestimmungsgrenze ist dieser Stoff nicht auswertbar. Die Eliminationsraten für Triclosan für verschiedene spezifische Ozonzehrungen sind in Abbildung 4-25 dargestellt. Triclosan lässt sich bei einem  $Z_{\text{spez}} > 0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC},0$  bis zur Bestimmungsgrenze eliminieren.

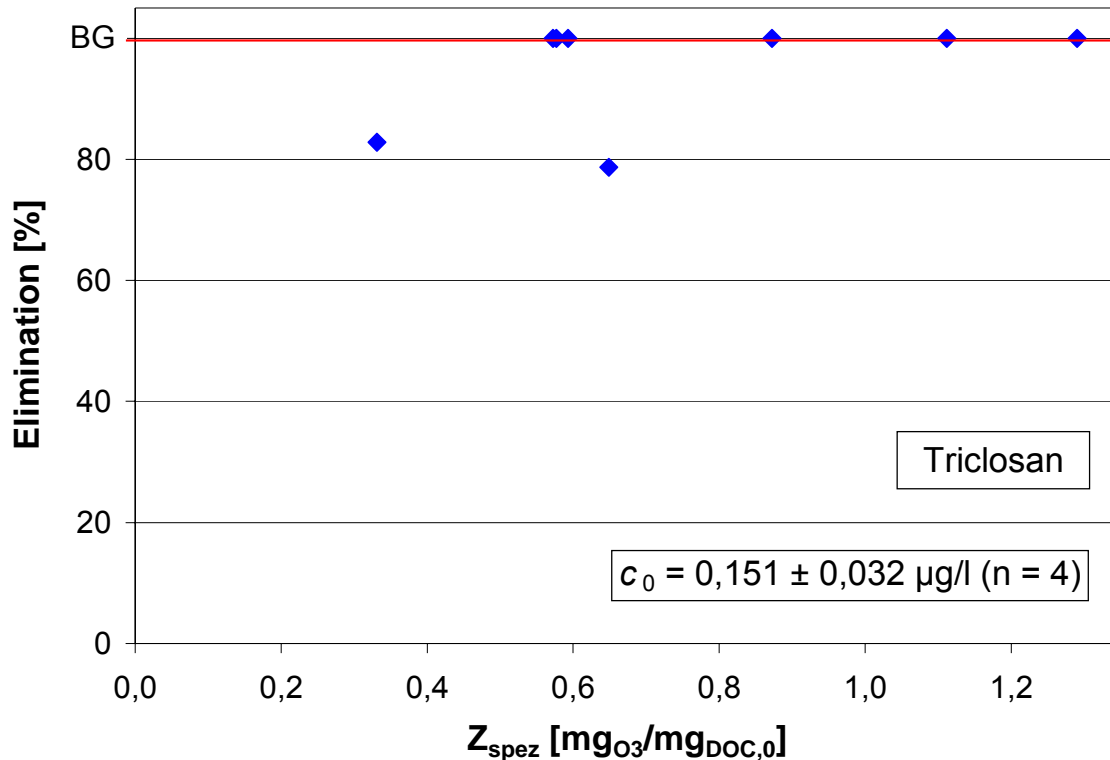


Abbildung 4-25: Elimination von Triclosan bei verschiedenen Ozonzehrungen

(DOC<sub>0</sub> = 12,4 ± 1,3 mg/l (5); CSB<sub>0</sub> = 28,1 ± 4,2 mg/l (5);  
 T = 17,9 ± 2,7°C (8); pH = 7,4 ± 0,0 (8))

#### 4.3.11 Estrogene und androgene Aktivität, Zytotoxizität und Mutagenität

##### 4.3.11.1 Messblock 1

##### Estrogene Aktivität - Yeast Estrogenic Screen (YES)

In Tabelle 4-3 werden die Ergebnisse des YES-Tests gezeigt. Mit 0,6 ng Estradioläquivalenten (EEQ)/l wird lediglich im MBR-Permeat, dem Zulauf zur Ozonung, eine erhöhte estrogene Aktivität ermittelt. In den anderen drei Proben, die mit einer spezifischen Ozonzehrung von 0,3 – 0,9 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC,0</sub> behandelt worden sind, kann zwar ebenfalls eine geringe estrogene Aktivität mit Werten zwischen 0,1 ng EEQ/L (0,6 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC,0</sub>) und 0,3 ng EEQ/l (0,3 und 0,9 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC,0</sub>) bestimmt werden, diese Werte sind jedoch statistisch nicht signifikant.

##### Androgene Aktivität - Yeast Androgenic Screen (YAS)

Alle vier untersuchten Proben weisen eine erhöhte androgene Aktivität auf. Bei der mit einer spezifischen Ozonzehrung von 0,3 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC,0</sub> behandelten Probe ist diese fast doppelt so hoch wie im unbehandelten MBR-Permeat: 90 ng Testosteron-

äquivalenten (TEQ)/l gegenüber 47 ng<sub>TEQ</sub>/l. Mit einer weiteren Erhöhung der Ozon-dosis nimmt die androgene Aktivität sukzessive mit 73 ng<sub>TEQ</sub>/l bei  $Z_{\text{spez}} = 0,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  und 8,4 ng<sub>TEQ</sub>/l bei  $Z_{\text{spez}} = 0,9 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  wieder ab. Die Tabelle 4-3 fasst die ermittelten Testosteronäquivalente zusammen.

### Zytotoxizität

Eine zytotoxische Wirkung gegenüber dem YES- oder YAS-Hefestamm weist keine der untersuchten Proben (siehe Tabelle 4-3) auf.

### Mutagenität

Keine der untersuchten Proben weist eine signifikante mutagene Wirkung auf, jedoch nimmt die Mutationsrate mit steigender spezifischer Ozonzehrung tendenziell zu.

Die fehlende zytotoxische Wirkung der untersuchten Abwasserproben wird auch im Mutagenitätstest bestätigt.

Tabelle 4-3: Messblock 1: YES, YAS, Zytotoxizität und Mutagenität

Probe	01	11	21	31
gezehrtes Ozon [mg/l]	-	3,7	7,2	10,3
$Z_{\text{spez}}$ [ $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$ ]	-	0,3	0,6	0,9
Estrogenität [ng <sub>EEQ</sub> /l]	0,56	0,29	0,12	0,28
Androgenität [ng <sub>TEQ</sub> /l]	46,6	90,3	73,1	8,36
Zytotoxizität	keine	keine	keine	keine
Mutagenität	keine	keine	keine	keine

#### 4.3.11.2 Messblock 2

##### Estrogene Aktivität - Yeast Estrogenic Screen (YES)

Mit Ausnahme der mit einem  $Z_{\text{spez}} = 0,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  behandelten Probe, weisen alle eine signifikante estrogene Aktivität auf, die zwischen 0,22 ( $Z_{\text{spez}} = 0,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$ ) und 0,80 ng Estradioläquivalenten (EEQ)/l (unbehandeltes MBR-Permeat) liegt. Grundsätzlich sinkt die estrogene Wirkung als Folge der Ozonbehandlung. Der Rückgang in den untersuchten Proben beträgt 56 % bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,3 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$ , 66 % bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  und 72 % bei einem  $Z_{\text{spez}} = 0,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$ . Bei der höchsten spezifischen Ozonzehrung ergibt sich somit der stärkste Rückgang. Die Tabelle 4-4 fasst die ermittelten Estrogenäquivalente der Proben zusammen.

## Androgene Aktivität - Yeast Androgenic Screen (YAS)

In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse des YAS dargestellt. Alle Proben weisen wie schon in Messblock 1 eine signifikante androgene Aktivität auf. Diese ist in den un-behandelten MBR-Permeaten jeweils am geringsten mit 3,3 bis 4,4 ng Testosteron-äquivalenten (TEQ)/l und steigt als Ergebnis der Ozondosis um 24 % bis 60 % an (auf 4,2 bis 5,5 ng<sub>TEQ</sub>/L).

### Zytotoxizität

Keine der Proben weist eine zytotoxische Wirkung gegenüber dem YES- oder YAS-Hefestamm auf.

### Mutagenität

Eine signifikante mutagene Wirkung kann keine der untersuchten Proben aufweisen, jedoch kommt es durch die Erhöhung der spezifischen Ozonzehrung zu geringfügigen Anstieg der Mutationsrate. Dieser ist in der mit der höchsten Ozondosis behandelten Probe am deutlichsten, ohne jedoch auch in diesem Fall statistisch signifikant zu sein. Die Tabelle 4-4 fasst die Ergebnisse für die Proben zusammen.

Auch im Mutagenitätstest kann die fehlende zytotoxische Wirkung der untersuchten Proben bestätigt werden.

Tabelle 4-4: Messblock 2: YES, YAS, Zytotoxizität und Mutagenität

Probe	01	11	02	12	03	13
gezehrtes Ozon [mg/l]	-	2,7	-	3,9	-	6,4
Z <sub>spez</sub> [mg <sub>O3</sub> /mg <sub>DOC,0</sub> ]	-	0,3	-	0,5	-	0,6
Estrogenität [ng <sub>EEQ</sub> /l]	0,80	0,35	0,65	0,22	0,58	0,16
Androgenität [ng <sub>TEQ</sub> /l]	3,32	4,18	3,23	5,16	4,35	5,48
Zytotoxizität	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Mutagenität	keine	keine	keine	keine	keine	keine



## 5 Experimentelle Ergebnisse PAC

### 5.1 Auslegungsmerkmale und apparative Umsetzung

In den Versuchsreihen A bis C wird das Adsorptionsverhalten der organischen Spurenstoffe an pulverisierter Aktivkohle untersucht. Die Zudosierung der PAC erfolgt simultan in den Membranbioreaktor in unterschiedlichen Mengen:

- Versuchsreihe A: Zugabe von 20 mg PAC/l
- Versuchsreihe B: Zugabe von 40 mg PAC/l
- Versuchsreihe C: Zugabe von 80 mg PAC/l

In der Literatur werden Dosiermengen von > 50 mg PAC/l im Bereich der industriellen Abwasserreinigung und > 70 mg PAC/l in der kommunalen Abwasserreinigung zur Elimination organischer Spurenstoffe genannt ([BAU05] [SCH07]). Unter dem wirtschaftlichen Aspekt werden im Rahmen dieser Versuche mit 20 und 40 mg PAC/l neben den 80 mg PAC/l auch geringere Dosiermengen untersucht.

Verwendet wird die pulverisierte Aktivkohle NORIT SAE SUPER der Firma Norit Activated Carbon. In Tabelle 5-1 sind die Eigenschaften der Aktivkohle gemäß Herstellerangaben dargestellt.

Tabelle 5-1: Eigenschaften der pulverisierten Aktivkohle des Typs NORIT SAE SUPER [NOR07]

Jodzahl		1.050
Methylenblauadsorption	g/100g	28
Innere Oberfläche (B.E.T.)	[m <sup>2</sup> /g]	1.150
Schüttdichte (gestampft)	[kg/m <sup>3</sup> ]	425
Korngröße > 150 µm	Gew.-%	3
Korngröße $D_{50}$	µm	15
pH-Wert	[-]	alkalisch

Diese Aktivkohle ist speziell für die Abwasserreinigung entwickelt worden und kann durch die reichlich vorhandenen Mikro- und Mesoporen organische Schadstoffe adsorbieren [NOR07]. Untersuchungen bei der Zugabe von PAC in den Ablauf einer Kläranlage mit Rückführung der teilbeladenen Aktivkohle in die Belebungsstufe haben weiterhin gezeigt, dass Aktivkohle die Schlammeigenschaften begünstigen und

durch die Funktion eines Stützgerüsts zur Einsparung von Schlammkonditionierungsmitteln bei der abschließenden Schlammentwässerung führen [MEN97]. Versuche, die diese Untersuchungsergebnisse auch bei der Zudosierung der PAC in die Belebung bestätigen, können auf der HTK nicht durchgeführt werden, da eine entsprechende Schlammbehandlung und die Möglichkeit zur Schlammentwässerung fehlen.

Die Dosiereinrichtung besteht aus einem Behälter mit Rührwerk ( $V = 150 \text{ l}$ ) und einem automatischen Probenehmer. Unter ständigem Rühren wird die pulverförmige Aktivkohle mit Wasser zu einer Suspension angesetzt, die mengenmäßig auf den Trockenwetterzufluss von  $300 \text{ l/h}$  (siehe Abbildung 3-2) berechnet ist. Über den automatischen Probenehmer erfolgt im halbstündlichen Takt die Zudosierung des Wasser-Aktivekohlegemischs in den Membranbioreaktor entsprechend den im Versuchsprogramm festgesetzten Dosiermengen.

In Abbildung 5-1 ist das Fließbild der HTK mit der simultanen Dosierung von PAC in den MBR der Straße 1 abgebildet. In grün sind die Probenahmestellen dargestellt.

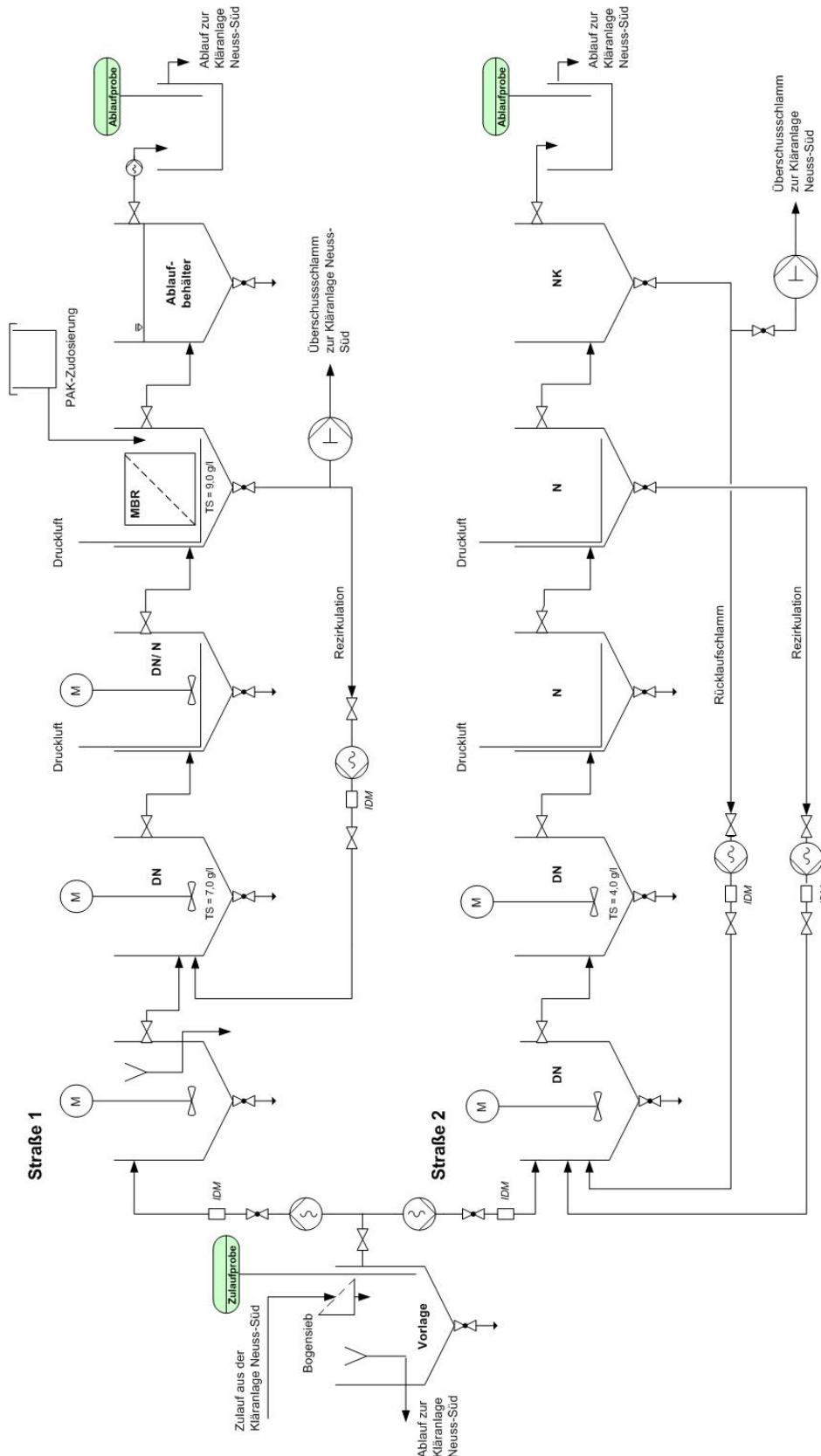


Abbildung 5-1: Fließbild der HTK mit simultaner Dosierung von PAC in den MBR der Straße 1

Die parallel betriebene Straße 2 dient als Referenzanlage. Da das Belebungsverfahren als solches die Möglichkeit bietet, die Konzentrationen vieler Spurenstoffe deutlich zu reduzieren (siehe auch Ergebnisse aus Teil 1 und Teil 2), werden in einem ersten Schritt der biologische Abbau bzw. die Sorption der organischen Schadstoffe in der Straße 2 diskutiert. Schwierig oder gar nicht eliminierbare Substanzen werden auf eine verbesserte Elimination durch die Zugabe von pulverisierter Aktivkohle untersucht.

## **5.2 Elimination organischer Schadstoffe durch das Belebungsverfahren**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der untersuchten Spurenstoffe über den gesamten Messraum (Mai 2007 bis November 2007) dargestellt und bewertet. Obwohl die Beprobung des Zu- und Ablaufs mit 24 h-Mischproben erfolgte, variieren die Konzentrationen zum Teil erheblich. Für die Auswertung werden die Zu- und Ablaufkonzentrationen der Straße 2 (Referenzanlage) im Median dargestellt. Die Schwankungsbreite der Messergebnisse ist durch die Abbildung der Standardabweichung gegeben.

### **5.2.1 Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene**

In Abbildung 5-2 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen der Pharmaka dargestellt. Das Antiphlogistikum Propyphenazon sowie die Metaboliten des Dimethylaminophenazon (DMAA) AMDOPH und AMPH liegen bereits im Zulauf zur HTK unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen.

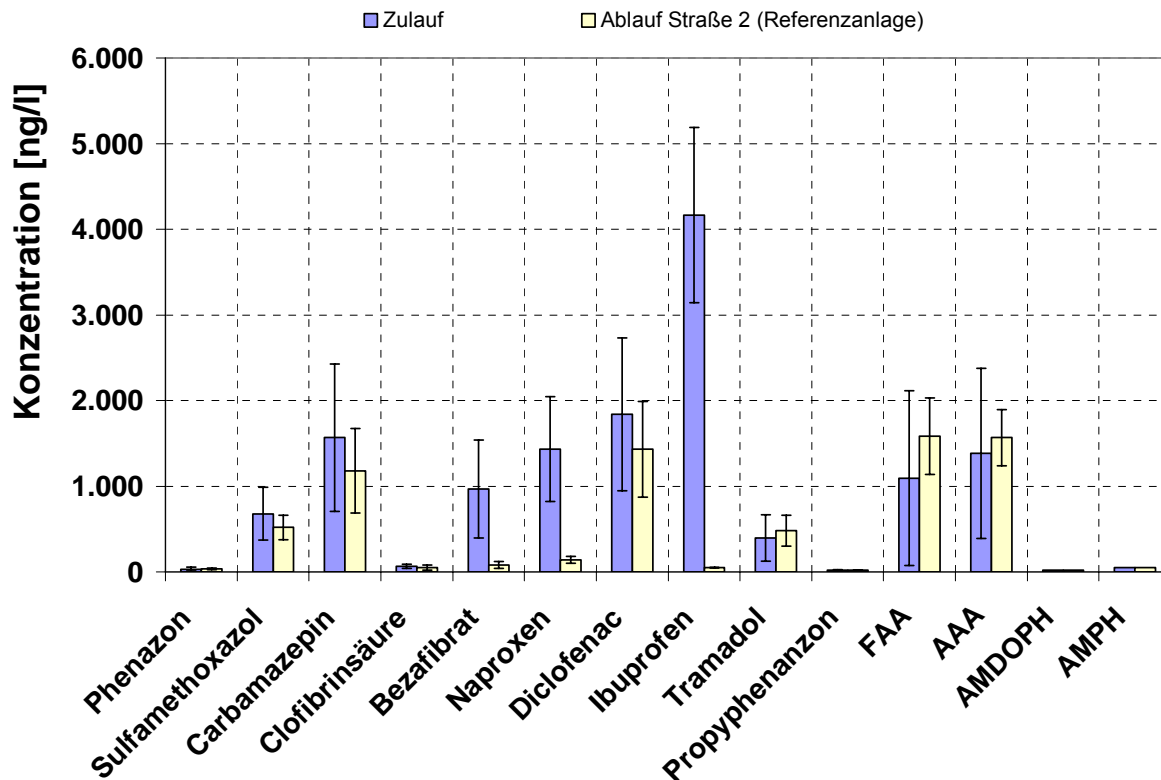


Abbildung 5-2: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Pharmaka in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 17 - 49

Die Lipidsenker Clofibrinsäure und Bezafibrat werden biologisch gut abgebaut. Clofibrinsäure liegt im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/l vor. Bezafibrat wird von 966 ng/l auf 79 ng/l reduziert. Hier ergibt sich eine Elimination von ca. 92 %.

Die zur Gruppe der Schmerzmittel gehörenden Substanzen Phenanzon, Naproxen, und Ibuprofen unterscheiden sich zum Teil deutlich in ihrer biologischen Abbaubarkeit. Phenanzon liegt mit 32 ng/l in sehr geringen Konzentrationen im Zulauf vor und wird durch den Abwasserreinigungsprozess nicht eliminiert. Gute Eliminationsraten werden hinsichtlich der Substanzen Naproxen und Ibuprofen verzeichnet. Naproxen wird durch den biologischen Abbau um ca. 91 % und Ibuprofen sogar um ca. 99 % aus dem Abwasser entfernt.

Das Antibiotikum Sulfamethoxazol wird durch biologischen Abbau mit einer Eliminationsrate von 23 % nur mäßig reduziert. Gleiches gilt für das Antiepileptikum Carbamazepin und das Analgetikum Diclofenac, die im konventionellen Abwasserreinigungsprozess zu 25 % und 22 % aus dem Abwasser entfernt werden.

Für das Analgetikum Tramadol kann keine Reduzierung im Ablauf der HTK festgestellt werden. Hier liegen sogar geringfügig höhere Konzentrationen im Ablauf vor.

Ob diese auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind oder ob es durch Umwandlungsprozesse zu einer Anreicherung der Konzentration kommt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Formylaminoantipyrin (FAA) und Acetylaminoantipyrin (AAA) sind wie AMDOPH und AMPH ebenfalls Metabolite des DMAA. Für AAA und FAA werden im Ablauf wie bei der Substanz Tramadol höhere Werte gemessen als im Zulauf. Eine wahrscheinliche Erklärung hierfür sind Umwandlungsprozesse anderer Metabolite innerhalb der biologischen Abwasserreinigung, die zu Anreicherungen der AAA- und FAA-Konzentrationen im Ablauf der HTK führen.

Im Zulauf zur HTK können die Röntgenkontrastmittel Iohexol, Iopamidol, Iomeprol, Amidotrizoesäure und Iopromid nachgewiesen werden (Abbildung 5-3). Durch biologischen Abbau können Iohexol, Iomeprol und Iopromid deutlich reduziert werden. Iohexol liegt im Zulauf zur HTK mit 2,64 µg/l vor und wird zu 91 % aus dem Abwasser entfernt. Für die Substanzen Iomeprol und Iopromid können mit 94 % und 95 % noch höhere Eliminationsraten erzielt werden. Zu einer wesentlichen Entfernung von Iopamidol und Amidotrizoesäure aus dem Abwasser kann eine konventionelle Abwasserbehandlung nicht beitragen. Iopamidol wird im Zulauf zur HTK in Konzentrationen von 2,27 µg/l und im Ablauf von 1,60 mg/l vorgefunden. Es ergibt sich eine Elimination von ca. 30 %. Bezüglich der Substanz Amidotrizoesäure kann nur eine Elimination von ca. 10 % erreicht werden.

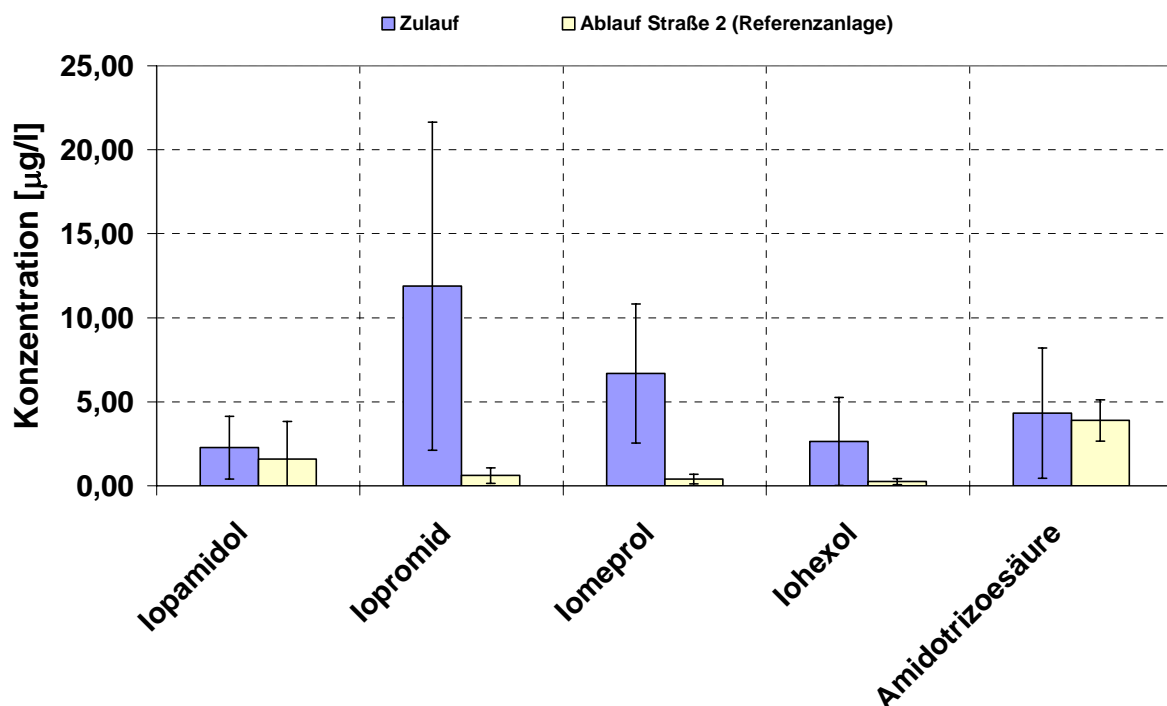


Abbildung 5-3: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Röntgenkontrastmittel in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 9 - 12

Die Estrogene  $17\alpha$ -Estradiol,  $17\beta$ -Estradiol und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol liegen bereits im Zulauf zur HTK unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l vor (Abbildung 5-4). Estriol kann im Zulauf mit 2,5 ng/l nachgewiesen werden, wird aber durch den Abwasserreinigungsprozess auf < 1 ng/l im Ablauf reduziert. Die Zulaufkonzentration an Estron ist starken Schwankungen unterworfen. Als minimale Konzentration wird im Untersuchungszeitraum 0,7 ng/l und als maximale 43 ng/l gemessen. Im Median ergibt sich eine Zulaufkonzentration von 7,5 ng/l. Durch biologischen Abbau kann Estron um 47 % reduziert werden. Die Substanz liegt mit 4 ng/l im Vergleich zu den anderen Estrogenen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l vor.

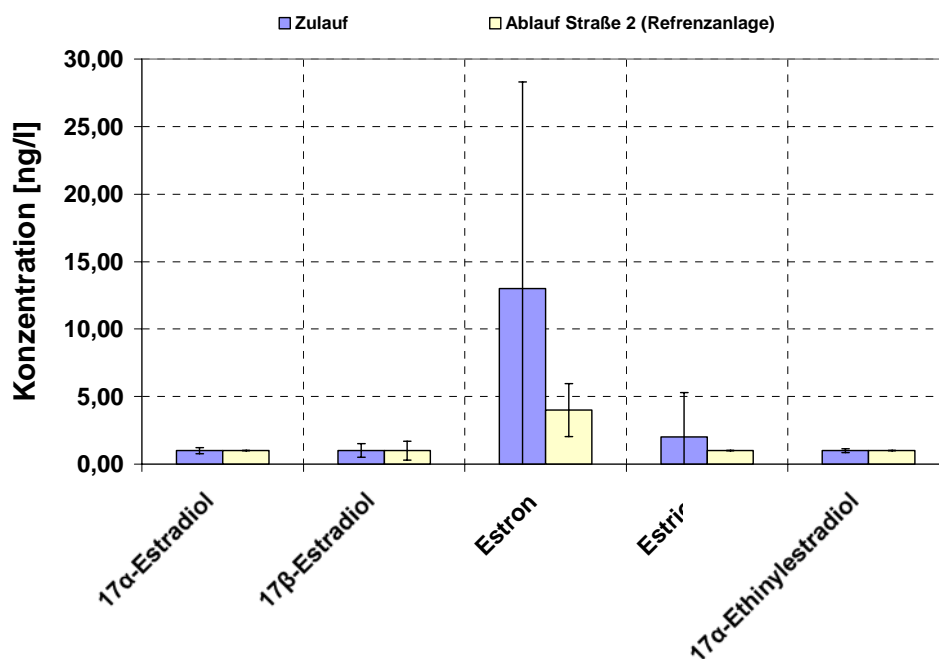


Abbildung 5-4: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Estrogene in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 7 - 12

## 5.2.2 Phenole

In Abbildung 5-5 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen der Phenole im Median sowie die dazugehörigen Standardabweichungen abgebildet.

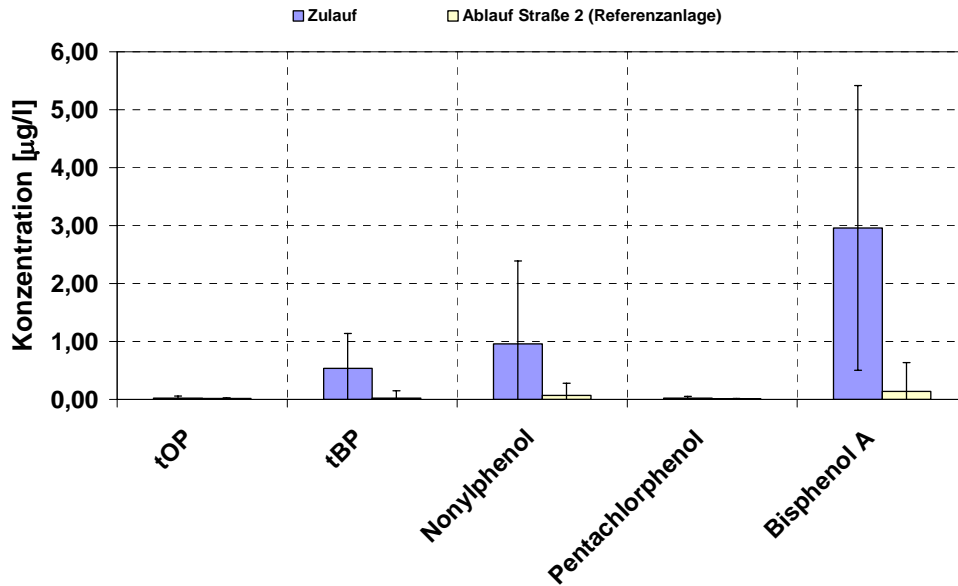


Abbildung 5-5: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Phenole in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 14 - 49

Die Substanzen tOP und Pentachlorphenol liegen im Zulauf in sehr geringen Konzentrationen vor, die im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l detektiert und im Ablauf gar nicht mehr gemessen werden können. tBP kann im Zulauf zur HTK in Konzentrationen von 0,54 µg/l nachgewiesen werden und wird um 96 % auf 0,02 µg/l reduziert.

Aus den in Abbildung 5-5 dargestellten Standardabweichungen geht hervor, dass die Zulaufkonzentrationen für Nonylphenol und Bisphenol A starken Schwankungen unterworfen sind. Werden die Zu- und Ablaufkonzentrationen im Median betrachtet, können die Substanzen Nonylphenol und Bisphenol A zu 93 % und 95 % aus dem Abwasser entfernt werden. Hier kann für Nonylphenol eine Reduzierung von 0,96 µg/l auf 0,07 µg/l und für Bisphenol A von 2,96 µg/l auf 0,14 µg/l erzielt werden.

### 5.2.3 Organophosphate

Die untersuchten Organophosphate weisen Konzentrationen von 0,04 µg TPP/l bis 4,48 µg TBEP/l aus (Abbildung 5-6). TBEP kann durch biologischen Abbau nahezu vollständig aus dem Abwasser entfernt werden.



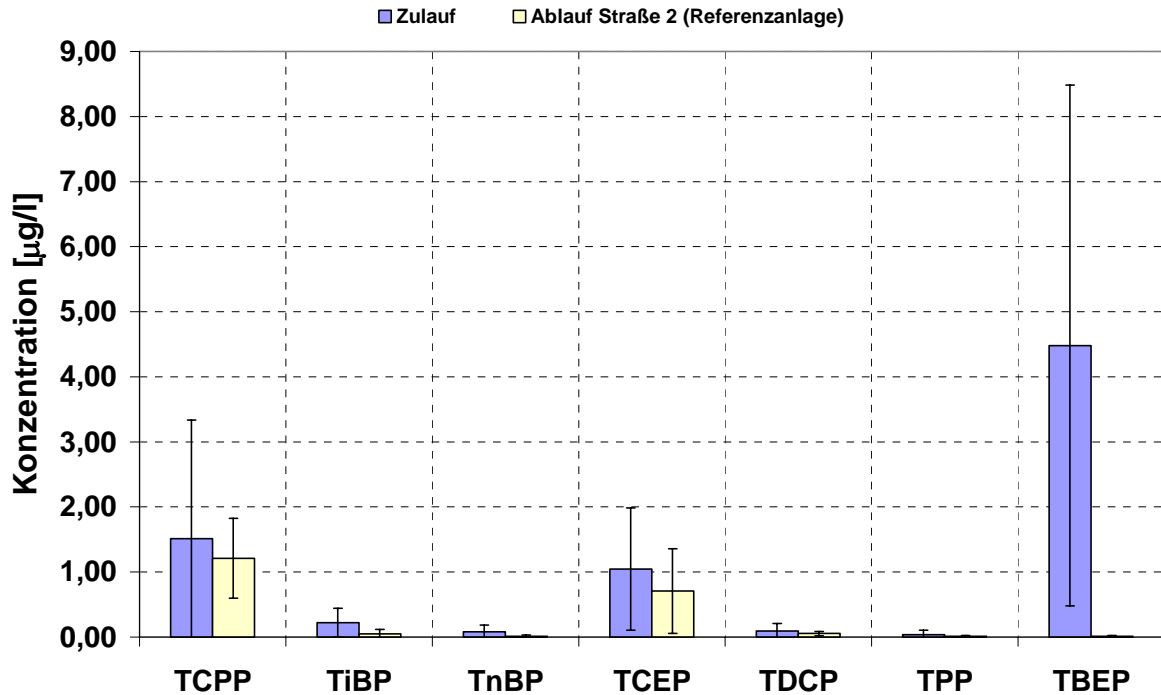


Abbildung 5-6: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Organophosphate in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 49

TnBP und TPP liegen im Ablauf der Straße 2 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l. Eine gute Elimination wird auch bei der Substanz TiBP verzeichnet. Die Zulaufkonzentration von 0,22 µg/l kann um 77 % auf 0,05 µg/l im Ablauf reduziert werden. TDCP liegt im Zulauf nur in geringer Konzentration von 0,09 µg/l vor und wird um ca. 44 % auf 0,05 µg/l verringert. TCPP und TCEP werden nur mäßig biologisch abgebaut bzw. sorbieren nur mäßig am Klärschlamm. Die Elimination beträgt hier ca. 20 % und ca. 32 %

#### 5.2.4 Phthalate

Im Zulauf zur HTK können Phthalate in unterschiedlich hohen Konzentrationen detektiert werden (Abbildung 5-7). Die Konzentrationen von DOP liegt mit 0,03 µg/l nur geringfügig oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l und kann im Ablauf der HTK nicht mehr bestimmt werden.

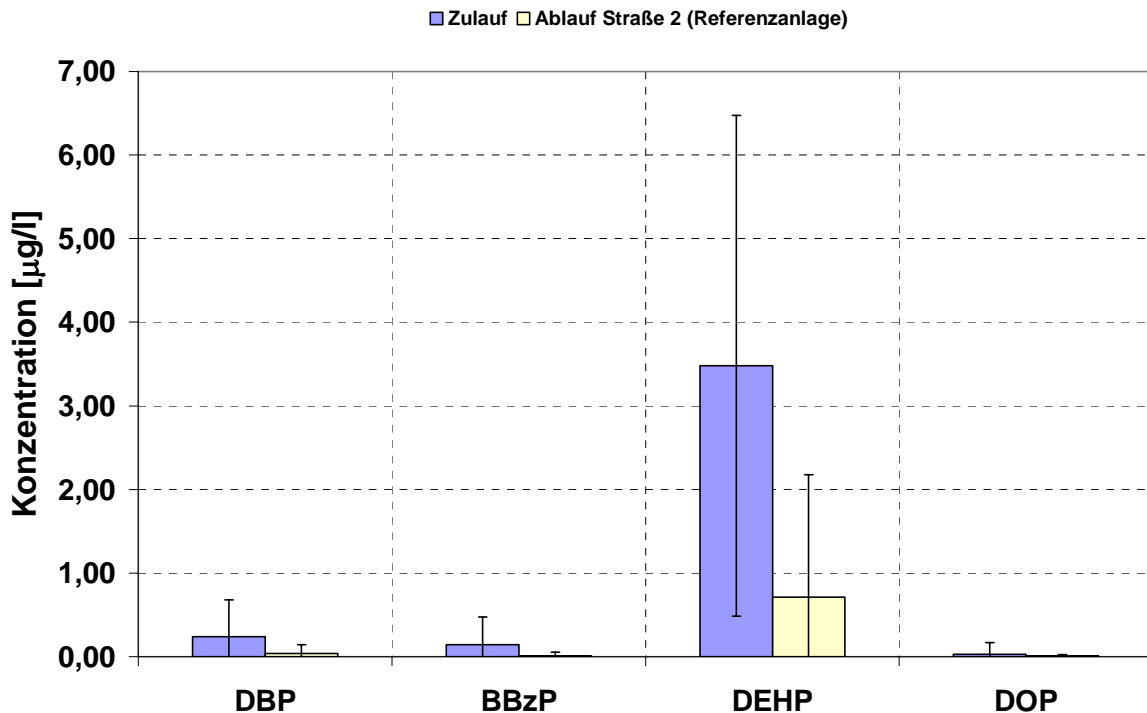


Abbildung 5-7: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Phthalate in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 47

DBP wird mit 0,24 µg/l und BBzP mit 0,14 µg/l im Zulauf nachgewiesen. Durch Sorption bzw. biologischen Abbau können diese Substanzen um 84 % bzw. 93 % auf 0,04 µg/l und 0,01 µg/l reduziert werden. Die Industriechemikalie DEHP liegt mit 3,48 µg/l im Zulauf vor und zeichnet sich durch starke Schwankungen aus. Die kleinste gemessene Konzentration beträgt 0,89 µg/l, die größte 20,11 µg/l. Im Ablauf können noch 0,71 µg/l nachgewiesen werden. Die Elimination durch Sorption und biologischen Abbau beträgt hier 80 %.

### 5.2.5 Moschusduftstoffe

Im Rahmen des Projektes werden die zur Gruppe der Moschusduftstoffe gehörenden Substanzen HHCB, AHTN, Moschus-Xylol und Moschus-Keton untersucht. Die vier Substanzen können im Zulauf zur Kläranlage nachgewiesen werden (Abbildung 5-8). Moschus-Xylol NM und Moschus-Keton NM werden in sehr geringen Konzentrationen detektiert. Mit 0,01 µg/l und 0,02 µg/l liegen diese Konzentrationen an der Bestimmungsgrenze von BG = 0,01 µg/l. Für HHCB wird eine Konzentration von 0,72 µg/l im Zulauf gemessen. Durch Sorption und biologischen Abbau wird diese um 75 % auf 0,18 µg/l reduziert. Durch den Abwasserreinigungsprozess kann auch die Substanz AHTN reduziert werden. Im Zulauf beträgt die Konzentration ca. 0,15 µg/l, im Ablauf können noch 0,03 µg/l gemessen werden. Hier ergibt sich eine Elimination von 82 %.

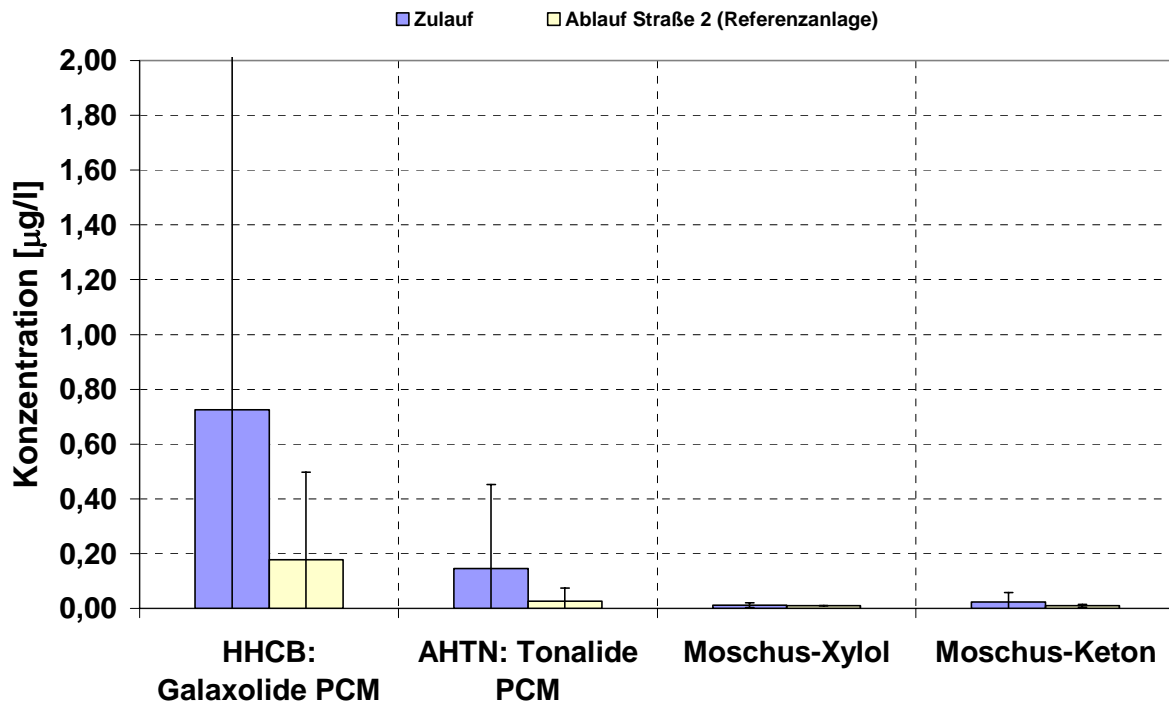


Abbildung 5-8: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der Moschusduftstoffe in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 - 49

### 5.2.6 Perfluorierte Tenside

Aus aktuellem Anlass sind 2007 perfluorierte Tenside zum Musterbeispiel für die Gefährdung von Trinkwasser durch Industriechemikalien geworden. Aus diesem Grund werden diese Substanzen im Oktober 2007 in das Messprogramm aufgenommen. Wie der Abbildung 5-9 entnommen werden kann, liegen die Zulaufkonzentrationen der Substanzen PFOA und PFOS unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l. Die leicht erhöhten Ablaufkonzentrationen von PFOA können mit Messungenauigkeiten begründet werden, da auch hier die maximal gemessene Konzentration von 13 ng/l im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt.

Um das Gefährdungspotential für diese Substanzen abschätzen zu können, muss der PNEC-Wert (siehe auch Abschlussbericht Phase II [FAH06]) herangezogen werden, da noch keine Grenzwerte für diese Stoffe vorliegen. Das bayerische Landesamt für Umwelt leitet  $PNEC_{PFOS} = 2 \mu\text{g/l}$  und  $PNEC_{PFOA} = 100 \mu\text{g/l}$  ab [LFU07]. Die im HTK-Ablauf gemessenen Konzentrationen liegen deutlich unterhalb dieser Werte. Auch bei Betrachtung des in den UBA-Empfehlungen vom März 2003 genannten deutlich reduzierten Vorsorgewerts von  $0,1 \mu\text{g/l}$  liegen die gemessenen Ablaufwerte immer noch niedriger.

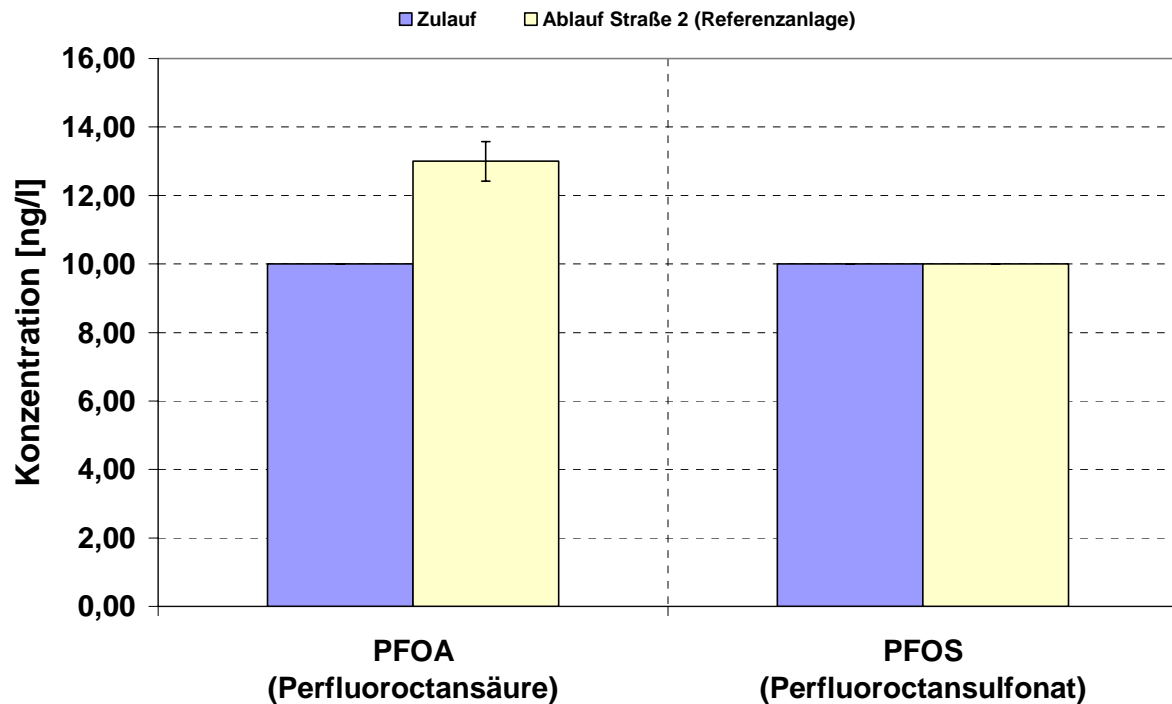


Abbildung 5-9: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) der perfluorierten Tenside in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 3 - 4

### 5.2.7 Sonstige Stoffe

Zur Gruppe der Industriechemikalien zählen weiterhin die Stoffe DCPA und Triclosan. Aus Abbildung 5-10 geht hervor, dass DCPA im Zulauf in sehr geringen Konzentrationen vorliegt, die im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l liegen. Im Ablauf kann DCPA nicht mehr gemessen werden.

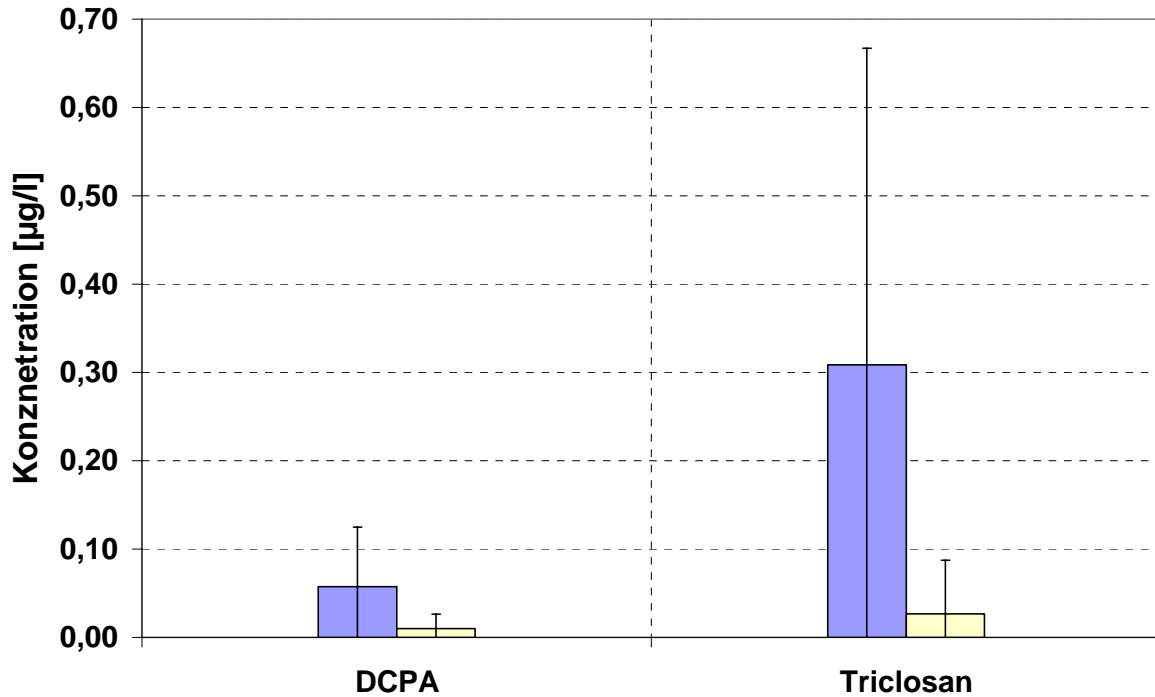


Abbildung 5-10: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Medianwert) von DCPA und Triclosan in der konventionellen Belebungsanlage (Straße 2); n = 15 – 49

Triclosan kann im Zulauf zur Referenzanlage in Konzentrationen von 0,31 µg/l nachgewiesen werden. Durch biologischen Abbau bzw. Sorption wird der Stoff im Ablauf der Kläranlage auf 0,03 µg/ reduziert. Die Elimination beträgt hier 91 %.

### 5.2.8 Zusammenfassung der Eliminationswirkung des Belebungsverfahrens

Es wird deutlich, dass bereits viele der Substanzen aus dem Messprogramm durch Sorption am Klärschlamm oder durch biologischen Abbau deutlich reduziert werden können. In Abbildung 5-11 sind zusammenfassend die Eliminationen der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Substanzen dargestellt.

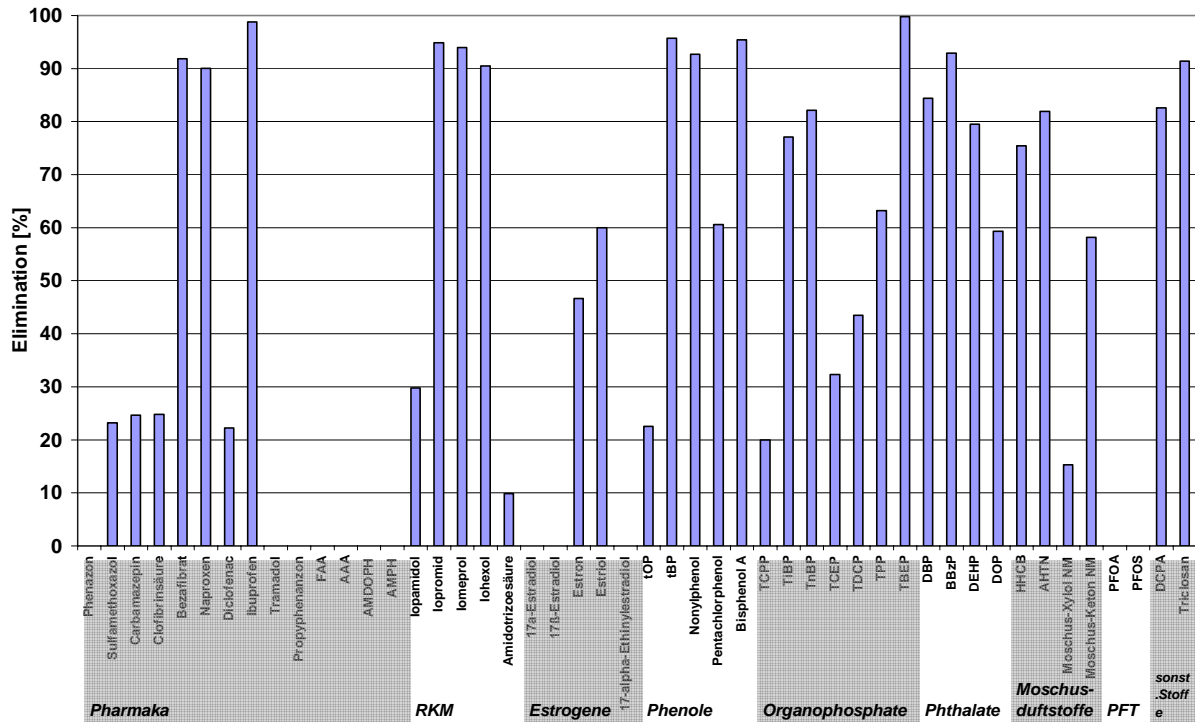


Abbildung 5-11: Elimination der untersuchten Substanzen durch ein konventionelles Belebungsverfahren

In Summe werden zur Bewertung der konventionell betriebenen HTK-MBR-Stufe (TS = 8 g/l) 48 Substanzen untersucht. Die acht Substanzen Propyphenazon, AMDOPH und AMPH aus der Gruppe der Pharmaka, die Estrogene 17 $\alpha$ -Estradiol, 17 $\beta$ -Estradiol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und die perfluorierten Tenside PFOA und PFOS liegen bereits im Zulauf zur halbtechnischen Kläranlage unterhalb der Bestimmungsgrenzen. 25 Substanzen werden durch das Belebungsverfahren mäßig bis sehr gut eliminiert. Zu den Stoffen, die sich sehr gut eliminieren lassen bzw. deren Eliminationsgrad > 90 % ist gehören Bezafibrat, Naproxen, Ibuprofen, Iohexol, Iomeprol, Iopromid, tBP Nonylphenol, Bisphenol A, Triclosan, TBEP und BBzP. Zu den mit < 30 % eher mäßig eliminierten Stoffen zählt Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Diclofenac, Iopamidol, Amidotrizoesäure, tOP, TCPP, und TCEP. Neben diesen Substanzen können auch Substanzen detektiert werden, die durch den Abwasserreinigungsprozess keine Elimination erfahren. Dazu gehören das Pharmaka Tramadol sowie die Metabolite FAA und AAA.

Für die Diskussion, welchen Einfluss die Zudosierung pulverisierter Aktivkohle auf die Elimination von organischen Spurenstoffen hat, wird eine Auswahl der Substanzen untersucht und diskutiert, die nur mäßig bzw. gar nicht eliminiert werden. Diese sind zusammenfassend in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Tabelle 5-2: Auswahl der zu untersuchenden Substanzen bezüglich einer verbesserten Elimination durch Zugabe von pulverisierter Aktivkohle in die MBR-Stufe

Pharmaka	Röntgenkontrastmittel	Estrogene	Organophosphate
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfamethoxazol</li> <li>• Carbamazepin</li> <li>• Diclofenac</li> <li>• Tramadol</li> <li>• AAA</li> <li>• FAA</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Iopamidol</li> <li>• Amidotrizoesäure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TCPP</li> <li>• TCEP</li> </ul>

### 5.2.9 Messdaten

Bei der Auswertung der Analysenergebnisse werden die Ergebnisse auf Unstimmigkeiten untersucht. Von den anderen Analysenergebnissen abweichende Werte gehen nicht mit in die Auswertung ein und sind in rot dargestellt.

Messdaten der Untersuchung zur Elimination organischer Spurenstoffe durch das Belebungsverfahren sind im Anhang zu finden (s. Tabelle 12-26 bis Tabelle 12-32).

### 5.3 Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe durch Zudosierung pulverisierter Aktivkohle (PAC) in die Belebung

Im Folgenden wird der Einfluss der pulverisierten Aktivkohle in MBR sowie der Dosiermenge (Versuchsreihe A: 20 mg PAC/l; Versuchsreihe B: 40 mg PAC/l; Versuchsreihe C: 80 mg PAC/l) auf die in Tabelle 5-2 aufgeführten ausgewählten Substanzen untersucht und diskutiert. Eine detaillierte Übersicht über alle Ergebnisse wird im Anhang Tabelle 12-33 bis Tabelle 12-51 dargestellt.

Das Messprogramm für die Versuchsreihen A, B und C sieht jeweils 12 Zu- und 14 Ablaufbeprobungen als zeitproportionale 24 h-Mischproben vor. Bei der Auswertung der Analysenergebnisse werden die Ergebnisse auf Unstimmigkeiten untersucht. Von den anderen Analysenergebnissen abweichende Werte gehen nicht mit in die Auswertung ein und sind in den Tabellen im Anhang, rot dargestellt. Die Eliminationsgrade errechnen sich aus den Medianwerten der Zu- und Ablaufkonzentrationen.

#### 5.3.1 Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene

##### Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol wird überwiegend biologisch abgebaut und erfährt im konventionellen Reinigungsprozess mit ca. 23 % nur eine mäßige Reduktion (Abbildung 5-2). Die

Zugabe von pulverisierter Aktivkohle begünstigt überwiegend das Eliminationsverhalten dieser Substanz (Abbildung 5-12).

Sulfamethoxazol weist mit 0,89 einen kleinen  $\log K_{OW}$  –Wert auf und zeichnet sich somit durch eine gute Wasserlöslichkeit und durch eine geringe Sorptionsneigung aus [LAN07]. Das kann die Erklärung für die kaum verbesserte Elimination in der Versuchsreihe A bzw. der verschlechterten Elimination in Versuchsreihe B sein, da nicht ausreichend Adsorptionsmaterial für das schlecht sorbierende Sulfamethoxazol vorhanden war. In Versuchsreihe C kann eine deutliche Steigerung der Elimination verzeichnet werden. Die gemessene Zulaufkonzentration von 787 ng/l in diesem Zeitraum liegt im Bereich der Zulaufkonzentration, die für die Referenzanlage mit 678 ng/l ermittelt wurde. Im Ablauf der HTK werden nach der Behandlung des Abwassers mit der pulverisierten Aktivkohle noch 240 ng/l gemessen, was einer Eliminationsrate von rd. 70 % entspricht.

### **Carbamazepin**

Carbamazepin wird in der Referenzanlage (Straße 2) mit ca. 25 % nur mäßig reduziert (siehe auch Kapitel 5.2.1). Die Ergebnisse aus Phase II weisen für Carbamazepin auch nur eine mäßige Reduktion durch biologischen Abbau aus. Aus Abbildung 5-12 wird ersichtlich, dass sich die Zugabe von pulverisierter Aktivkohle in den Membranbioreaktor der Straße 1 positiv auf das Eliminationsverhalten auswirkt.

In der Versuchsreihe A werden 20 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter zudosiert. Die gemessene Zulaufkonzentration von 1.593 ng/l liegt in der Größenordnung der Konzentration, die über den gesamten Versuchszeitraum gemessen wurde (1.567 ng/l). Im Ablauf der HTK werden im Median noch 251 ng/l ermittelt. Damit ergibt sich für die Versuchsreihe A eine erzielte Elimination von 84 %.

Die Erhöhung der Dosiermenge von 20 auf 40 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter in der Versuchsreihe B führt zu einer weiteren Steigerung des Eliminationsgrads auf ca. 89 %. Die Zulaufkonzentrationen während der Versuchsreihe B liegen im Median bei 1.497 ng/l, so dass von gleichen Bedingungen wie in Versuchsreihe A bzw. wie in der Referenzanlage ausgegangen werden kann. Im Ablauf werden im Median 163 ng/l gemessen.

In Versuchsreihe C liegen die Zulaufkonzentrationen mit 1.390 ng/l im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen bzw. zu den gemessenen Zulaufkonzentrationen der Referenzanlage geringfügig reduziert vor. Die Zudosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter führt zu einer weiteren Steigerung des Eliminationsgrads auf 98 %. Im Ablauf der HTK wird Carbamazepin mit 23 ng/l in einer Konzentration gemessen, die im Bereich der Bestimmungsgrenze des Labors von 20 ng/l liegt.

Es ist zu beobachten, dass Carbamazepin durch die Zugabe von pulverisierter Aktivkohle in den Membranbioreaktor deutlich besser eliminiert wird. Dies lässt sich unter anderem durch den  $\log K_{OW}$  von 2,25 für Carbamazepin erklären, der dieser Sub-



stanz eine gewisse Sorptionsneigung zuweist [LAN07], die hier durch die Zugabe von Aktivkohle positiv begünstigt wird.

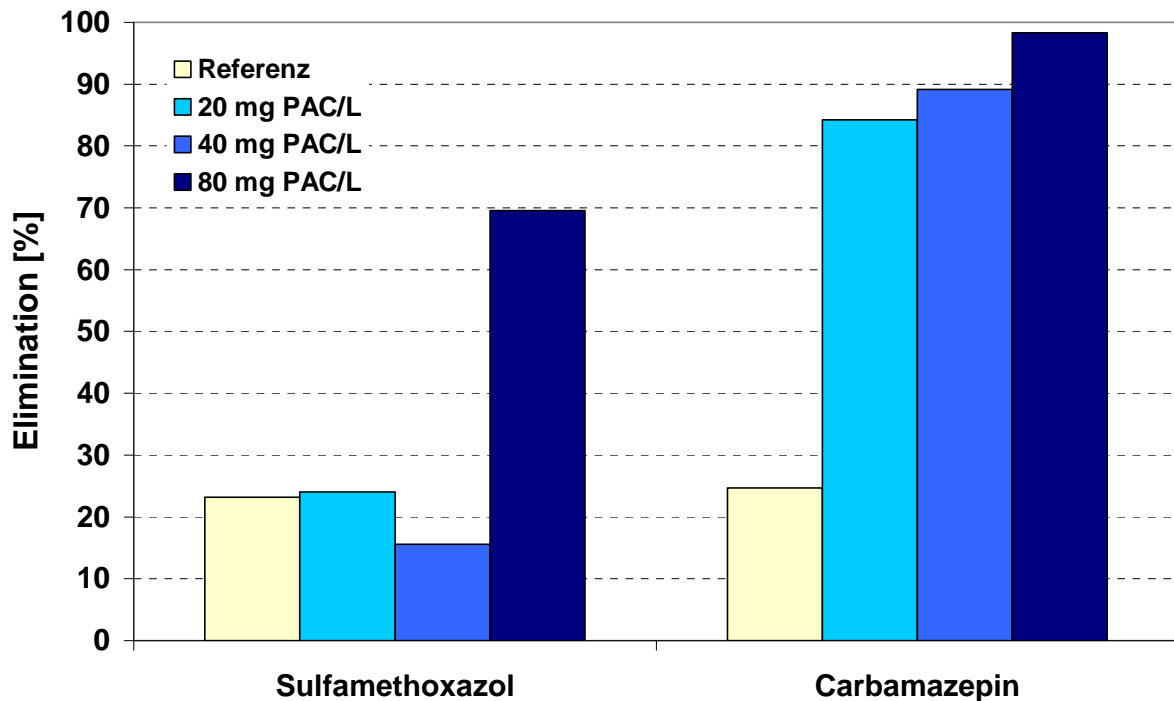


Abbildung 5-12: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Sulfamethoxazol (n = 10 – 13) und Carbamazepin (n = 12 – 14)

### Diclofenac

Für die Substanz Diclofenac ergibt sich durch die Zugabe von Aktivkohle ein ähnliches Bild wie beim bereits diskutierten Carbamazepin (Abbildung 5-13). In der Referenzanlage wird Diclofenac bei einer Zulaufkonzentration von 1.841 ng/l um ca. 22 % auf 1.431 ng/l im Ablauf der HTK reduziert.

Die Zudosierung von 20 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter in Versuchsreihe A bewirkt bei einer Zulaufkonzentration von 1.948 ng/l eine Erhöhung des Eliminationsgrads auf ca. 65 %. Im Ablauf der HTK werden noch 686 ng Diclofenac/l nachgewiesen.

Durch die Zugabe der 40 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter in der Versuchsreihe B kann die Elimination auf 76 % verbessert werden. Die Zulaufkonzentration von 2.981 ng/l liegt hier im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen in der Versuchsreihe A sowie zu den Zulaufkonzentrationen der Referenzanlage deutlich erhöht vor. Aus diesem Grund wird im Ablauf der HTK mit 704 ng/l eine geringfügig höhere Konzentration gemessen im Vergleich zur Versuchsreihe A.

In der Versuchsreihe C werden im Zulauf zur HTK 1.844 ng Diclofenac/l gemessen, was den gemessenen Zulaufkonzentrationen in der Versuchsreihe A und zur Referenzanlage entspricht. Im Ablauf der HTK können nach der Behandlung des Abwassers mit der Aktivkohle noch 131 ng/l nachgewiesen werden. Das entspricht einer rechnerischen Elimination von rd. 93 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Zudosierung von pulverisierter Aktivkohle Diclofenac deutlich besser aus dem Abwasser entfernt wird. Wie Carbamazepin weist Diclofenac mit 4,02 - 4,51 einen hohen  $\log K_{OW}$ -Wert auf, wodurch sich diese Substanz als lipophil bezeichnen lässt und ihr eine vergleichsweise zu anderen Stoffen hohe Adsorptionsaffinität bescheinigt werden kann, wie hier verdeutlicht wird [LAN07].

### **Tramadol**

Tramadol wird in der konventionellen Anlage nicht abgebaut bzw. sorbiert nicht am Klärschlamm (Abbildung 5-2). Der Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination aus dem Abwasser wird bei dieser Substanz besonders deutlich. Die ermittelte Zulaufkonzentration von Tramadol während der Versuchsreihe A entspricht mit 404 ng/l der, die über den gesamten Messzeitraum mit 396 ng/l im Zulauf zur Referenzanlage ermittelt wurde. Bereits die Zugabe von 20 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter bewirkt, dass Tramadol im Ablauf auf 131 ng/l reduziert wird. Das entspricht einem Eliminationsgrad von ca. 68 %.

Die Verdopplung der Zugabemenge von 20 auf 40 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter in Versuchsreihe B führt hier nur zu einer geringen Verbesserung des Eliminationsgrads auf 74 %. Die Zulaufkonzentration in dieser Versuchsreihe liegt mit 401 ng/l in gleicher Größenordnung wie die in Versuchsreihe A, so dass von gleichen Zulaufbedingungen ausgegangen werden kann. Die Ablaufkonzentration bemisst sich zu 104 ng/l und liegt damit gegenüber der der Versuchsreihe A reduziert vor.

Ein deutlicher Anstieg des Eliminationsgrads ist bei der Zudosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter zu verzeichnen. Bei einer zwar geringeren Zulaufkonzentration von 361 ng/l liegt die gemessene Ablaufkonzentration bei 11 der 12 Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l. Der Eliminationsgrad ergibt sich so zu ca. 95 %.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich hier ein besonders positiver Einfluss der Zugabe von Aktivkohle zeigt, da Tramadol im herkömmlichen Abwasserreinigungsprozess nicht entfernt werden kann. Bereits die geringe Menge von 20 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter kann den Eliminationsgrad von null auf 68 % steigern. Tramadol zeigt mit einem  $\log K_{OW}$ -Wert von 3,01 [LAN07] eine hohe Sorptionsneigung, der eine Erklärung für diesen Effekt sein kann.

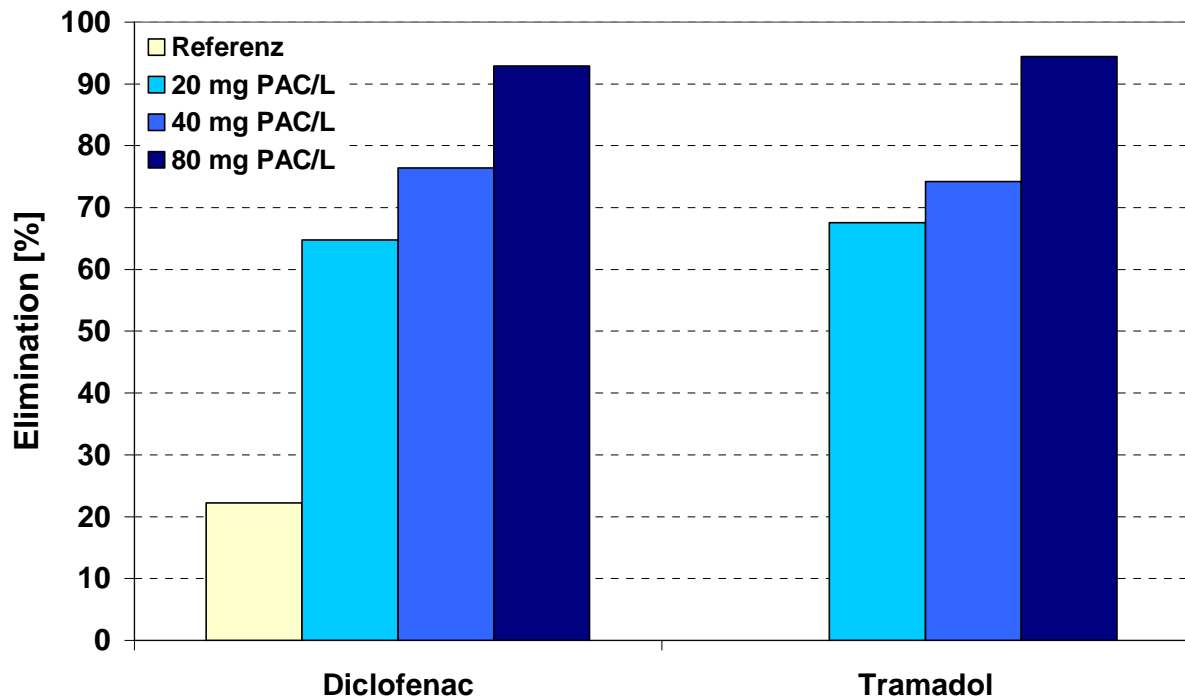


Abbildung 5-13: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Diclofenac (n = 12 – 14) und Tramadol (n = 12 – 14)

### AAA und FAA

Die Metabolite Acetylaminoantipyrin (AAA) und Formylaminoantipyrin (FAA) werden im herkömmlichen Reinigungsprozess nicht eliminiert. Hier kann wahrscheinlich durch Umwandlungsprozesse anderer Metabolite sogar eine Anreicherung im Ablauf der Referenzanlage beobachtet werden (Abbildung 5-2). Aus Abbildung 5-14 wird aber ersichtlich, dass die Zugabe der pulverisierten Aktivkohle die Elimination dieser Substanzen begünstigt.

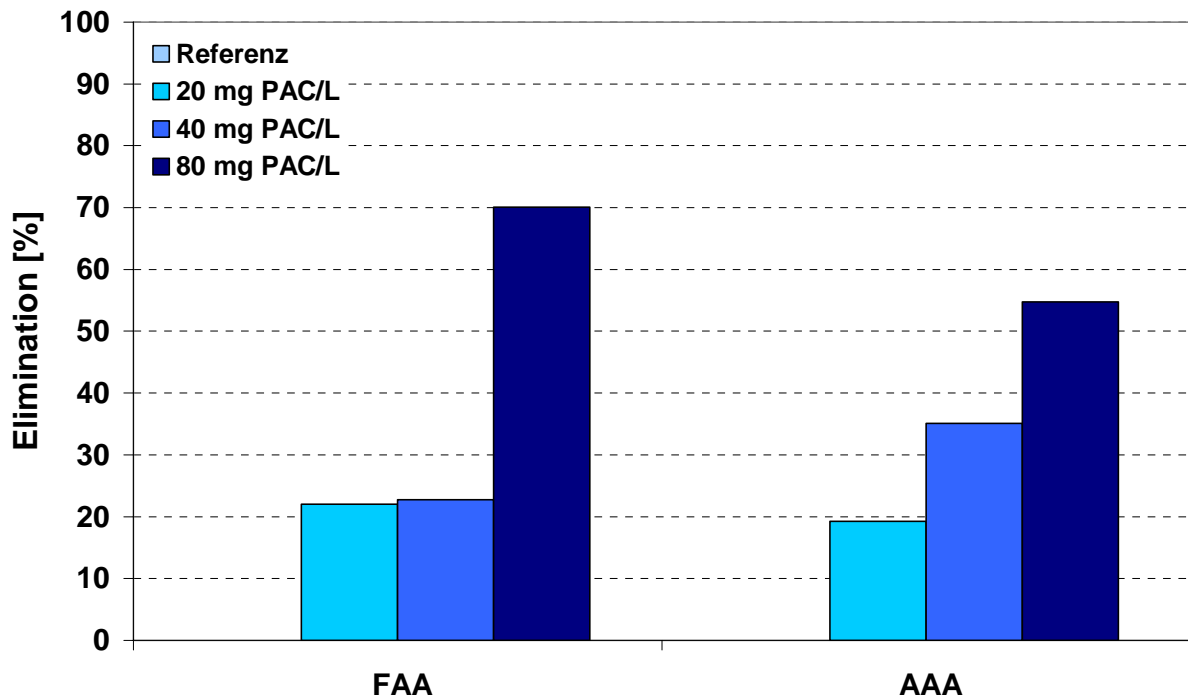


Abbildung 5-14: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von AAA (n = 11 – 14) und FAA (n = 9 – 14)

In Versuchsreihe A (20 mg PAC/l) werden Zulaufkonzentrationen für die Straße 1 von 1.431 ng/l für AAA und 740 ng/l für FAA ermittelt. Für AAA entspricht die Zulaufkonzentration der, die mit 1.371 ng/l über den gesamten Zeitraum gemessen wurde. FAA liegt im Vergleich zu den gemessenen 1.086 ng/l deutlich verringert vor. AAA wird um ca. 19 % auf 1.155 ng/l reduziert. Für die Substanz FAA kann in dieser Versuchsreihe eine Elimination von ca. 22 % erzielt werden. Die Ablaufkonzentration bemisst sich auf 577 ng/l.

Die Zugabe von 40 mg pulverisierter Aktivkohle bewirkt für beide Metabolite eine weitere Verbesserung der Elimination. AAA liegt in dieser Reihe mit 1.836 ng/l im Zulauf vor und wird um ca. 35 % auf 1.192 ng/l reduziert. Die Zulaufkonzentration für FAA liegt in dieser Versuchsreihe bei 1.024 ng/l und liegt damit in der Größenordnung der Konzentration, die über den gesamten Messraum im Zulauf zur Referenzanlage ermittelt wurde. Im Ablauf kann FAA mit 791 ng/l nachgewiesen werden, was einer Elimination von ca. 23 % entspricht.

Eine weitere Steigerung des Eliminationsgrads kann bei der Dosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle beobachtet werden. AAA wird in dieser Messreihe im Zulauf zur HTK mit 1.083 ng/l detektiert und liegt damit geringfügig unterhalb der ermittelten Konzentration der Referenzanlage. Die Konzentration im Ablauf beträgt 490 ng/l, was einer Elimination von ca. 55 % entspricht. Für den Metaboliten FAA wird im Vergleich

zu der Versuchsreihe B eine deutlich verbesserte Elimination erzielt. Die ermittelte Zulaufkonzentration von 1.108 ng/l reduziert sich um ca. 70 % auf 332 ng/l.

Es lässt sich festhalten, dass die Metabolite AAA und FAA eine gewisse Sorptionsneigung zeigen und sich mit den hier verwendeten Dosiermengen von 20 bis 80 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter zu 18 bis 70 % aus dem Abwasser entfernen lassen.

### Iopamidol und Amidotrizoesäure

Iopamidol und Amidotrizoesäure werden im herkömmlichen Reinigungsprozess mit 10 bis 30 % eher mäßig eliminiert (Abbildung 5-3). Die Ergebnisse, die in den Versuchsreihen A, B und C gewonnen wurden, lassen keine eindeutige Tendenz bezüglich des Einflusses der Aktivkohle auf das Eliminationsverhalten feststellen und sind nicht evaluierbar. Eine Auswertung kann an dieser Stelle nicht erfolgen.

### Estron

Aus der Gruppe der Estrogene wird der Einfluss der zugegebenen Aktivkohle auf das Eliminationsverhalten von Estron untersucht (Abbildung 5-15). In der Referenzanlage wird Estron zu 47 % abgebaut.

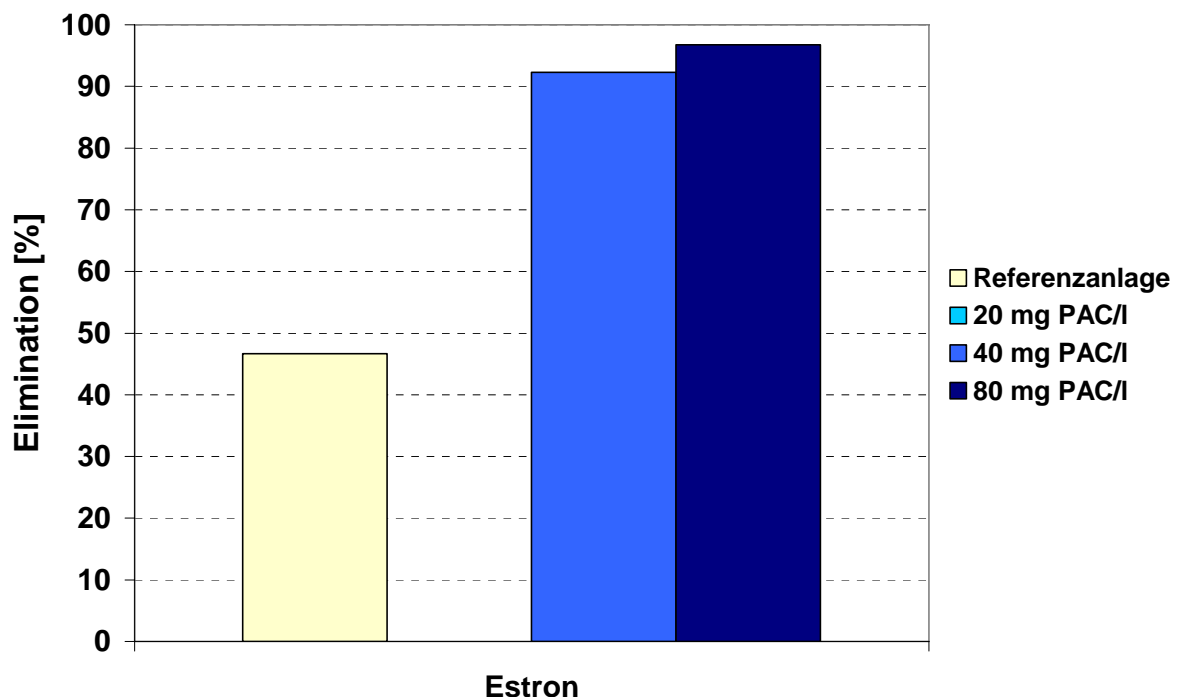


Abbildung 5-15: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von Estron (n = 2 – 3)

In der Versuchsreihe A liegt Estron im Zulauf zur HTK überwiegend in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,0 ng/l vor, so dass sich hier keine Eliminationsrate berechnen lässt.

Die ermittelte Zulaufkonzentration in der Versuchsreihe B von 13 ng/l wird im Ablauf auf < 1,0 ng/l (Bestimmungsgrenze) reduziert. Es ergibt sich ein Eliminationsgrad von 92 %.

Die Dosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle bewirkt eine weitere Steigerung des Eliminationsgrads um rd. 5 % auf 97 %. Während dieser Versuchreihe wird Estron im Zulauf mit 31 ng/l gemessen. Im Ablauf liegen Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vor.

Hier verdeutlichen sich die in Kapitel 5.2.1 bereits beschriebenen starken Schwankungen in den Zulaufkonzentrationen, die vor allem in den Versuchsreihen A und C stark von der für den gesamten Zeitraum ermittelten Konzentration (7,5 ng/l) abweichen. Aufgrund des geringen Messumfangs mit je drei Zu- und Ablaufbeprobungen pro Versuchsreihe kann hier folglich nur eine Tendenz aufgezeigt werden, die in Analogie zu den Labor-Batchversuchen einen positiven Einfluss der Aktivkohle auf die Elimination von Estron erwarten lässt.

### 5.3.2 Organophosphate

Die Organophosphate TCPD und TCEP werden durch Sorption und biologischen Abbau mit 20 und 32 % nur mäßig in der Straße 2 reduziert (Abbildung 5-16). Wie aus Abbildung 5-16 hervorgeht, kann die Zudosierung der Aktivkohle die Elimination deutlich verbessern.

Die Zulaufkonzentration von TCPD liegt im Zeitraum der Versuchreihe A (20 mg PAC/l) im Median bei 2,31 mg/l und damit höher als die Konzentration zur Referenzanlage im gesamt gemessenen Zeitraum (1,51 µg/l). Im Ablauf der HTK können noch 0,89 µg/l TCPD nachgewiesen werden. Die PAC-Zudosierung bewirkt eine deutliche Steigerung des Eliminationsgrads auf ca. 62 %.

In Versuchsreihe B (40 mg PAC/l) wird die Zulaufkonzentration zu 1,80 µg TCPD/l ermittelt. Die Ablaufkonzentration beträgt 0,32 µg/l. Der Eliminationsgrad kann um weitere 20 % auf 82 % erhöht werden.

Die Zugabe von 80 mg pulverisierter Aktivkohle/ bewirkt, dass TCPD im Ablauf mit 0,06 µg/l und damit im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l vorliegt. Die Zulaufkonzentration wird mit 1,61 µg/l ermittelt und liegt damit in der Größenordnung der Zulaufkonzentration zur Referenzanlage, so dass die Ergebnisse vergleichbar sind. Diese Reduzierung entspricht einem Eliminationsgrad von ca. 96 %.

Für TCEP ergibt sich, wie in Abbildung 5-16 dargestellt, ein ähnliches Bild der Eliminationsraten.

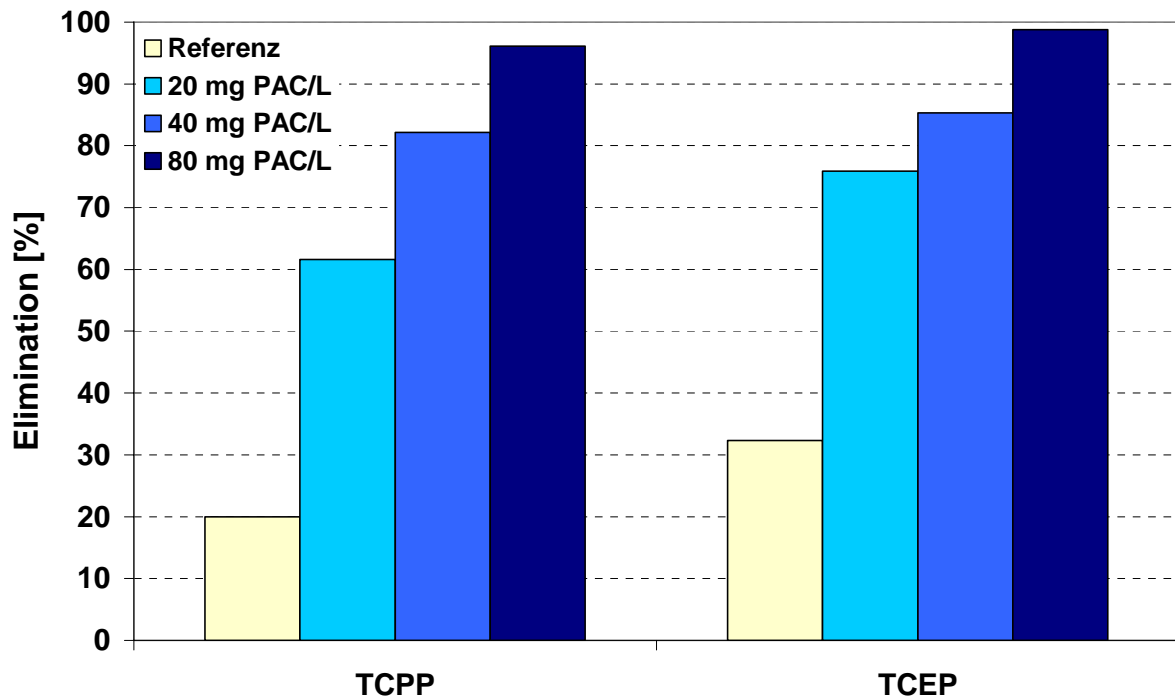


Abbildung 5-16: Einfluss der pulverisierten Aktivkohle auf die Elimination von TCP (n = 12 – 14) und TCEP (n = 12 – 14)

TCEP liegt mit Ausnahme der Versuchsreihe B im Zulauf in Konzentrationen vor, die nahezu der ermittelten Zulaufkonzentration zur Referenzanlage von 1,05 µg/l entsprechen. Ohne die Zugabe von pulverisierter Aktivkohle wird TCEP um ca. 32 % durch Sorption bzw. biologischen Abbau aus dem Abwasser entfernt. Die Zudosierung von 20 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter steigert die Elimination um 44 % auf 76 %. Im Ablauf der HTK können von den 0,79 µg/l der Zulaufkonzentration noch 0,19 µg/l nachgewiesen werden.

In Versuchsreihe B liegt TCEP im Zulauf mit 1,66 µg/l vergleichsweise erhöht vor. Die Zugabe der zweifachen Menge an pulverisierter Aktivkohle bewirkt eine weitere Steigerung der Elimination auf ca. 85 %. TCEP liegt aufgrund der höheren Zulaufkonzentration im Ablauf mit 0,24 µg/l vor.

In Versuchsreihe C kann der Eliminationsgrad ein weiteres Mal gesteigert werden. Die Zulaufkonzentration von 0,83 µg/l wird auf < 0,01 µg/l reduziert, womit sie unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Dies entspricht einer Eliminationsrate von rd. 99 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Organophosphate TCP und TCEP mit Hilfe der hier eingesetzten Mengen an pulverisierter Aktivkohle zu großen Teilen aus dem Abwasser entfernen lassen. Für TCP kann der Eliminationsgrad von 20 % durch ein konventionelles Belebungsverfahren auf bis zu 96 % gesteigert werden. Für TCEP wird mit der Zudosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle so-

gar eine Elimination von 99 % erzielt und kann damit fast vollständig aus dem Abwasser entfernt werden.

### **5.3.3 Trendbewertung der PAC-Elimination auf die konventionell nur mäßig abzuscheidenden Spurenstoffe**

Für die Substanzen aus der Gruppe der Pharmaka kann grundsätzlich eine positive Beeinflussung des Eliminationsgrads festgestellt werden. Carbamazepin und Diclofenac können im herkömmlichen Reinigungsprozess nur zu 25 und zu 22 % aus dem Abwasser entfernt werden. Die Zugabe von Aktivkohle bewirkt eine Verbesserung der Elimination bis zu 98 % für Carbamazepin und bis zu 93 % für Diclofenac. Für Tramadol lässt sich der Eliminationsgrad von null in der konventionellen Abwasserreinigungsanlage auf 95 % bei einer Zudosierung von 80 mg PAC/l steigern. Repräsentative Ergebnisse lassen sich auch für die Metabolite AAA und FAA erzielen. Bei den eingesetzten Dosiermengen von 20 bis 80 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter kann AAA bis zu 55 % und FAA bis zu 70 % aus dem Abwasser entfernt werden. Der Eliminationsgrad für Sulfamethoxazol wird maßgeblich ebenfalls von der zudosierten Menge an pulverisierter Aktivkohle bestimmt. Während sich bei den geringeren Mengen keine wesentliche Verbesserung der Elimination einstellt, kann Sulfamethoxazol mit 80 mg pulverisierter Aktivkohle pro Liter um 70 % bezogen auf die Zulaufkonzentration reduziert werden.

Für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure sowie für das Estrogen Estron kann aufgrund der unzureichenden Datenlage keine repräsentative Auswertung der Ergebnisse erfolgen. Der Messumfang von je drei Zu- und Ablaufbeprobungen je Versuchsreihe ist zu gering, um eine Aussage bezüglich des Einflusses der Aktivkohle auf ein verbesserter Eliminationsverhalten treffen zu können.

Die zur Gruppe der Organophosphate zählenden Substanzen TCP und TCEP können mit Hilfe der eingesetzten Mengen an pulverisierter Aktivkohle zu großen Teilen aus dem Abwasser entfernt werden. Für TCP kann der Eliminationsgrad von 20 % im Fall eines konventionellen Belebungsverfahrens auf bis zu 96 % gesteigert werden. Für TCEP wird mit der Zudosierung von 80 mg pulverisierter Aktivkohle sogar eine Eliminationsrate von 99 % erzielt, wodurch es fast vollständig aus dem Abwasser entfernt werden kann.

Abschließend kann gesagt werden, dass die erreichbaren Ablaufkonzentrationen immer abhängig von der eingesetzten Aktivkohlemenge sind. Mit hohen spezifischen Dosierungen können für eine Vielzahl der Substanzen, die adsorbierbar sind, entsprechend niedrige Ablaufkonzentrationen erzielt werden, wobei nur die Frage der Wirtschaftlichkeit gestellt werden muss.



## 6 Experimentelle Ergebnisse GAC

### 6.1 Einleitung

Die grundsätzlichen Erläuterungen in den Kapitel 2.1.4 und sowie die Pulveraktivkohlenversuchergebnisse in Kapitel 5.3 zeigen, dass die Aktivkohleadsorption als physikalisches Verfahren eine effektive Technologie in Bezug auf diese Thematik darstellt [FAH06], [TER03], [NOW07]. Im vorliegenden Abschnitt sollen deshalb die grundlegenden Mechanismen des Verfahrens erläutert werden, um darauf aufbauend den Einfluss der im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung signifikant höher konzentrierten organischen Abwasserhintergrundmatrix auf die als Zielgröße benannte Spurenstoffelimination zu quantifizieren. Bei der Aktivkohleadsorption besteht eine Konkurrenzsituation um die freien aktiven Zentren auf der Oberfläche des Adsorbens. Dies wird umso deutlicher, wenn die Konzentrations- Einheiten der Spurenstoffe im Abwasser mit denen des organischen Hintergrundes verglichen werden. Während die Spurenstoffe in wenigen µg pro Liter in den Klarläufen gefunden werden, schwankt die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic Carbon, DOC) zwischen 7 und 16 mg/l im biologisch gereinigten Abwasser der Untersuchungskläranlagen.

### 6.2 Untersuchungsmethodik mit besonderem Bezug zur Aufskalierung der GAC-Verfahrensstufe

Die in methodischer Hinsicht besondere Anforderung bei der Untersuchung der adsorptiven Spurenstoffabtrennung aus biologisch gereinigtem Abwasser besteht darin, dass

- Abwasser ein über den Summenparameter DOC (u.a.) charakterisiertes Vielstoffgemisch ist,
- die zu eliminierenden Spurenstoffe u.U. erst nach sehr langen Zeiträumen als so genannter Durchbruch nach Adsorber messbar werden,
- die Durchbruchzeiträume der Spurenstoffe aufgrund von Verdrängungsmechanismen sich untereinander, aber auch in Wechselwirkung mit der stofflichen Zusammensetzung des DOC-Wertes beeinflussen.

Die Erarbeitung stoffsystemspezifischer Kenntnisse, die nicht nur die Leistungsfähigkeit der GAC-Adsorption belegen sollen, sondern auch für die Aufskalierung von einem Pilotadsorber zu einem Hauptausführungs-Adsorber verwendet werden können, müssen gleichzeitig folgende prinzipiell unterschiedliche Messungen zusammenfassen bzw. miteinander verbinden:

1. Gleichgewichtsbeladung eines Einzelstoffs in reinem Wasser (Laborbedingung) und quantitative Beschreibung durch ein möglichst einfaches physikalisches Modell

2. Durchbruchskurvenermittlung für die Messgröße DOC und quantitative Beschreibung durch ein zu (1.) vergleichbares Modell, bei dem verfahrenstechnische Grundlagenkenntnisse über Schüttschicht-Durchströmung und adsorptiven Stofftransport berücksichtigt werden; die Messgröße DOC wird dabei durch eine geeignet geringe Anzahl von fiktiven Komponenten (z.B. 4 Stoffe) ersetzt.
3. Durchbruchskurvenermittlung für einzelne Spurenstoffe im DOC-haltigen Abwasser und mit quantitativer Beschreibung kongruent zu (2.).
4. Auswertung von (2.) und (3.) für unterschiedliche Schichtdicken / Lauflängen innerhalb der Adsorptionssäule und Abgleich mit entsprechenden Messungen.

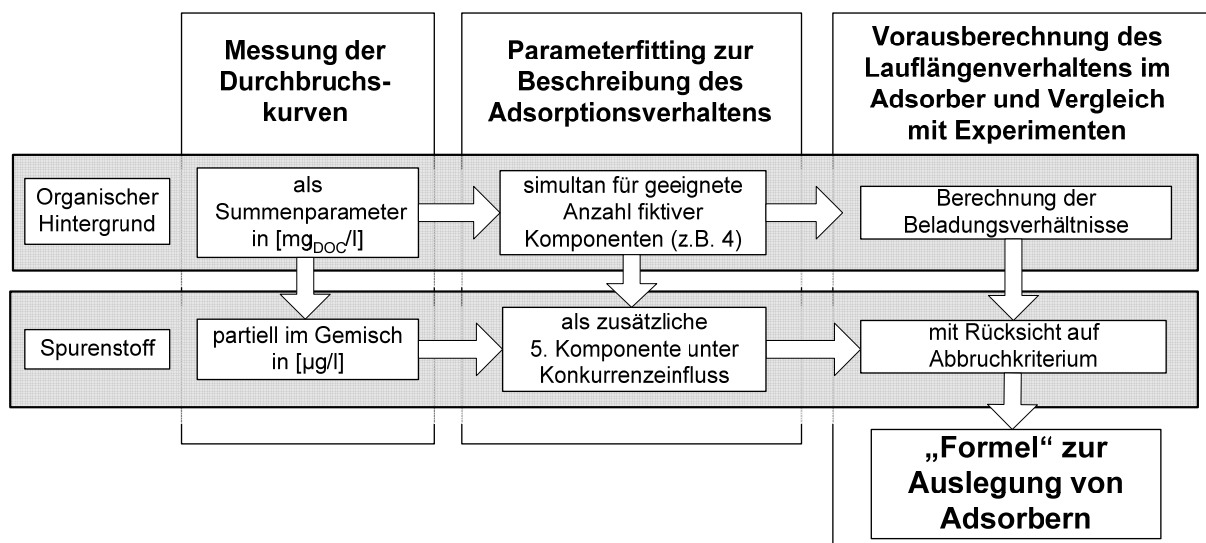


Abbildung 6-1: Schema der Vorgehensweise zur Verfahrensaufskalierung

Die Beschreibung des Festbettadsorptionsverhaltens erfolgt mit dem Modell der ‚Film-Homogenen Diffusion‘. In Kapitel 6.3 soll zunächst auf die im Rahmen dieser Arbeit zu Grunde gelegten Adsorptionsmodellvorstellungen eingegangen werden, um die verschiedenen, simultan ablaufenden Vorgänge sowie die entsprechend benötigten Stoffgrößen einzuführen. In den Kapiteln 6.3.1 bis 6.4.2 wird daraufhin detailliert auf die Adsorptionsmechanismen zusammen mit den damit verbundenen Annahmen sowie auf die Bestimmung der entsprechenden Stoffparameter eingegangen.

### 6.3 Grundlagen der Adsorptionsmechanismen

Die Adsorption in Festbetten ist ein zeit- und ortsabhängiger Prozess. Ein Adsorbens Korn kann hierbei solange Sorptivmoleküle aus der vorbeiströmenden Lösung aufnehmen bis seine Beladung  $q$  im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration  $c_0$  steht, wobei jeder Beladungszuwachs  $\Delta q$  in einer dünnen Adsorbensschicht eine Konzentrationsabnahme  $\Delta c$  in der Lösung bewirkt. Der spontanen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wirken Stofftransportwiderstände zwischen der inneren Adsorbensoberfläche und der Lösung entgegen, weswegen sich in einem durchströmten Festbettadsorber zeitabhängige Beladungs- bzw. Konzentrationsprofile

ausbilden, die zu den in Abbildung 6-2 schematisch dargestellten Durchbruchskurven führen.

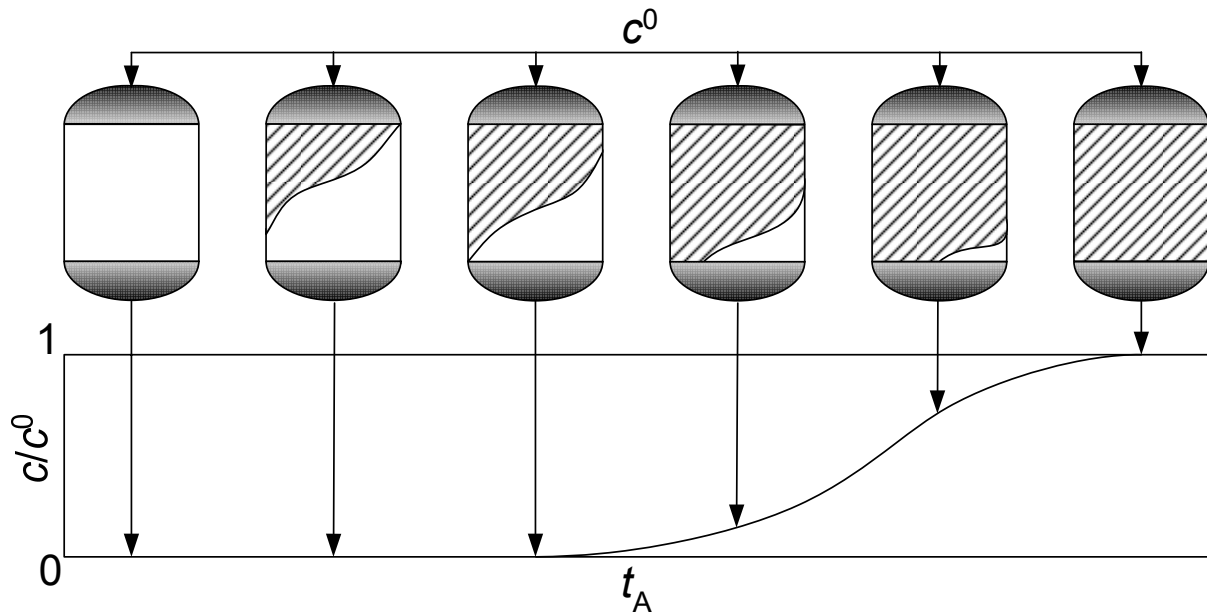


Abbildung 6-2: Konzentrationsprofil und daraus hervorgehende Durchbruchskurve in einem Festbettadsorber

Liegen mehrere Adsorptive nebeneinander vor, so bilden sich verschiedene Profile aus, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch den Adsorber wandern. Die am schwächsten adsorbierbare Komponente 1 wandert mit der höchsten Geschwindigkeit, trifft dabei stets auf unbeladenes Adsorbens und wird zunächst gemäß ihrem Einzeladsorptionsgleichgewichts adsorbiert. Nachfolgende Komponenten verdrängen zu einem späteren Zeitpunkt den Teil der adsorbierten Menge der Komponente 1, der über dem Wert des Gemischadsorptionsgleichgewichts liegt, was zu einem gegenüber der Einzeladsorption veränderten Durchbruchverlauf führt.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modell der ‚Film-Homogenen Diffusion‘ (HSDM), welches neben der Berücksichtigung von Film- und Korndiffusionsvorgängen die differentiellen Stoffbilanzen im Festbett mit Gleichgewichtsparametern verknüpft, können dynamische Beladungs- bzw. Konzentrationsprofile und somit Durchbruchverläufe berechnet werden sofern stoffspezifischen Daten bekannt sind. Dabei wird angenommen, dass sich aufgrund der Haftbedingung zwischen Kornrand und freier Lösung ein Grenzfilm ausbildet, welcher einen linear approximierbaren Konzentrationsgradienten generiert (s. Abbildung 6-3). Der sich einstellende diffusive Stoffstrom korreliert mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_L$  des betrachteten Sorptivs in freier Lösung bzw. des entsprechenden äußeren Stofftransportkoeffizienten  $\beta_L$  (s. Kapitel 6.4.2).

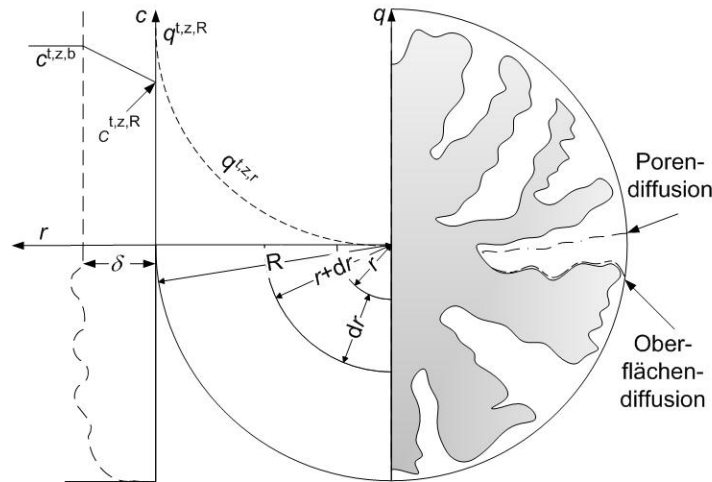


Abbildung 6-3: Schematische Darstellung der Stofftransportvorgänge am bzw. im Adsorbenskorn nach dem Modell der ‚Film-Homogenen Diffusion‘

Am Kornrand setzt das Adsorptionsgleichgewicht (s. Kapitel 6.3.2) die Flüssigphasenkonzentration  $c$  mit der Kornrandbeladung  $q$  in Beziehung. Im Fall des HSDM wird angenommen, dass die am Kornrand adsorbierten Adsorptive in diesem Zustand an der inneren Adsorbensoberfläche mit der mit dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_S$  korrelierende Geschwindigkeit in Richtung Kornzentrum wandern (s. Kapitel 6.4.1), wobei hier das Beladungsprofil das treibende Gefälle darstellt. Auf den Sorptivstofftransport durch Diffusion in den flüssigkeitsgefüllten Adsorbensporen wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da dieser in dem hier verwendeten Modell keine Berücksichtigung findet. Eine detailliertere Beschreibung dieses Vorgangs sowie eine Gegenüberstellung und Bewertung der beiden intrapartikulären Diffusionsmechanismen wird jedoch in Kapitel 6.4 vorgenommen.

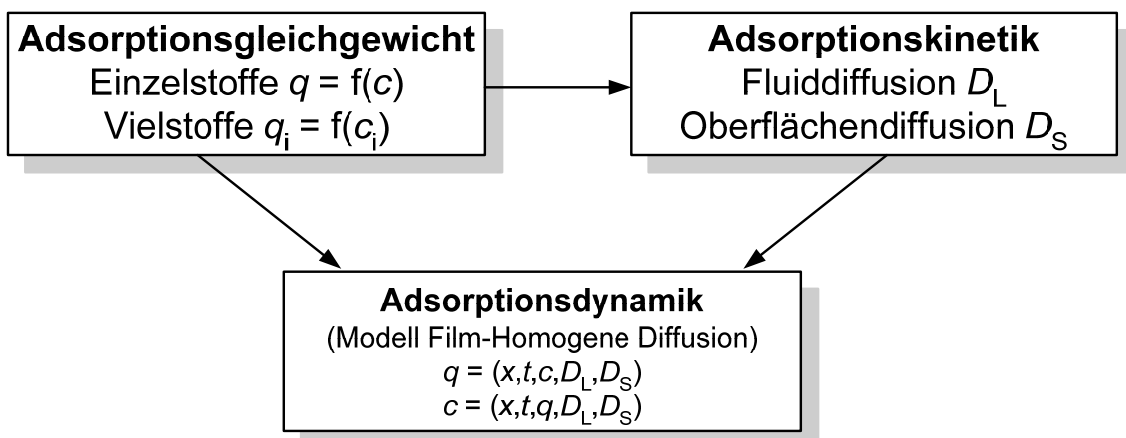


Abbildung 6-4: Zusammenwirken der einzelnen Teilgebiete bei der Adsorptionsmodellierung

Adsorptionsgleichgewicht: s. Kapitel 6.3.2

Adsorptionskinetik: s. Kapitel 6.4 und 6.4.2

Adsorptionsdynamik: s. Kapitel 6.7 und 6.8

Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Primärdaten zur Modellierung dynamischer Konzentrations- bzw. Beladungsprofile in einem Festbettadsorber sind zusammenfassend in Abbildung 6-4 verdeutlicht. Den Beurteilungen von [HAN89] [ROM05] zufolge, üben die Gleichgewichts- gegenüber den Kinetikparametern den weitaus größeren Einfluss auf die Lage und Form der Durchbruchkurven aus, so dass diese die alleinigen Anpassungsvariablen darstellen (s. Kapitel 6.3.2).

Die Vorgehensweise zur Festlegung der Kinetikkonstanten wird in den entsprechenden Kapiteln 6.4 und 6.4.2 gesondert erläutert.

### 6.3.1 Modell „Film-Homogene Diffusion“

Um den Festbettadsorber mittels eines rigorosen Modells beschreiben zu können, wird dieser in differentielle Elemente unterteilt, für die die zu bestimmenden Funktionen über Bilanzgleichungen in Abhängigkeit von Ort und Zeit definiert sind, wobei die feste und die flüssige Phase getrennt betrachtet und mit einer Gleichgewichtsbeziehung verknüpft werden. Um den Konzentrationsgradienten der flüssigen Phase in Fließrichtung zu berechnen, wird der Festbettadsorber axial diskretisiert. Um den Beladungsgradienten in den Adsorbenskörnern zu bestimmen, werden diese sowohl in radialer, aufgrund der axialen Änderung der Flüssigkonzentration, zudem auch in axialer Richtung diskretisiert. Da es sich bei der Festbettadsorption um einen dynamischen Prozess handelt, wird auch die Zeitvariable im Vergleich zur jeweiligen Gesamtadsorberlaufzeit in infinitesimale kleine Einheiten unterteilt.

Für die Modellbildung sind folgende idealisierende Annahmen zu treffen:

- Konzentrationsgradienten der flüssigen Phase existieren nur in axialer, nicht aber in radialer Adsorbersegmentrichtung.
- Die das Einzelkorn umgebende freie Lösung wird als ideal durchmischt angenommen.
- Verglichen mit dem Korndurchmesser ist die Filmdicke vernachlässigbar klein und kann somit als eben betrachtet werden.

Die sich zeitlich ändernde Sorptivkonzentration in einem Adsorberelement ergibt sich aus der Massenbilanz

$$\dot{N}_{sp} = \dot{N}_{konv} + \dot{N}_{disp} + \dot{N}_{ads} \quad \text{Gl. 6-1}$$

mit

$$\dot{N}_{sp} = \varepsilon_b \cdot A_A \cdot dz \cdot \frac{\partial c_i^{b,z}}{\partial t} \quad \text{Gl. 6-2}$$

$$\dot{N}_{konv} = -v_A \cdot A_A \cdot \frac{\partial c_i^{b,z}}{\partial z} dz \quad \text{Gl. 6-3}$$

$$\dot{N}_{disp} = \varepsilon_b \cdot A_A \cdot D_Z \cdot \frac{\partial^2 c_i^{b,z}}{\partial z^2} dz \quad \text{Gl. 6-4}$$

$$\dot{N}_{ads} = \rho_b \cdot A_A \cdot dz \cdot \frac{\partial \bar{q}_i^z}{\partial t} \quad \text{Gl. 6-5}$$

und unter Berücksichtigung der auf Grund der an das Korn herantransportierten Stoffmenge zeitlichen Beladungsänderung

$$\frac{\partial \bar{q}_i^z}{\partial t} = \frac{3 \cdot \beta_{L,i}}{\rho_K \cdot r_K} \cdot (c_i^{b,z} - c_i^{g,z}) \quad \text{Gl. 6-6}$$

zu

$$\varepsilon_b \cdot \frac{\partial c_i^{z,b}}{\partial t} + v_A \cdot \frac{\partial c_i^{z,b}}{\partial z} - D_{Zi} \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial^2 c_i^{z,b}}{\partial z^2} + \frac{3 \cdot \beta_{L,i}}{\rho_K \cdot r_K} \cdot (c_i^{b,z} - c_i^{g,z}) = 0. \quad \text{Gl. 6-7}$$

In Bezug auf Gl. 6-7 gilt die folgende Startbedingung.

$$c_i^{z,b} \Big|_{t=0} = 0 \quad \text{Gl. 6-8}$$

Darüber hinaus finden die Randbedingungen Gl. 6-9 und Gl. 6-10

$$c_i^b \Big|_{z=0} = c_i^0 + \frac{D_{Z,i} \cdot \varepsilon_b}{v_A} \cdot \left[ \frac{\partial c_i^b}{\partial z} \right]_{z=0} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$\left[ \frac{\partial c_i^z}{\partial z} \right]_{z=H_A} = 0 \quad \text{Gl. 6-10}$$

in dem Gleichungssystem Berücksichtigung. Die Differentialgleichung zweiter Ordnung zur Beschreibung der zeitlichen Beladungsänderung  $\partial q_i^{z,t} / \partial t$  in einer Kugelschale der Dicke  $dr$  des Sorbenskorns (s. Gl. 6-19) wird in Kapitel 6.4 ausführlich hergeleitet. Die Beladungssymmetrie im Kornzentrum voraussetzende Randbedingung (s. Gl. 6-21) besitzt für alle  $q_i^z \Big|_{r=0}$  auch in dem Adsorbermodell Gültigkeit. Auf Grund der aus Film- bzw. Korndiffusion resultierenden Identität der Stoffströme am Kornrand kann durch Kombination der Gleichungen (Gl. 6-6 und Gl. 6-22) für  $r = r_K$  die zweite Randbedingung mit

$$\frac{\partial q_i^z}{\partial r} \Big|_{r=r_K} = \frac{\beta_{L,i}}{\rho_K \cdot D_{S,i}} \cdot (c_i^{b,z} - c_i^{g,z}) \quad \text{Gl. 6-11}$$

angegeben werden. Unter Berücksichtigung von Stofftransportwiderständen im Grenzfilm (s. Abbildung 6-3 und Gl. 6-7) wird die Beladung am Kornrand  $q_i^z \Big|_{r=r_K}$  mit der Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze  $c_i^{z,g}$  über die Gleichgewichtsbeziehung Gl. 6-13 für Einzelstoffsysteme bzw. Gl. 6-14 für Mehrkomponentengemische verknüpft.

Es wird von unbeladenem Sorbens bei Adsorptionsbeginn ausgegangen, sodass Gl. 6-21 für alle  $q_i^{z,r}$  als Startbedingung Verwendung findet. Die Gleichungen Gl. 6-7 bis Gl. 6-11 werden in ACM dynamisch und für sämtliche Komponenten  $i$  simultan gelöst, wobei deren spezifischen Differenzialgleichungen über das Adsorptionsgleichgewicht (s. Kapitel 6.3.2) miteinander gekoppelt sind.

### 6.3.2 Adsorptionsgleichgewicht bei Einzelstoff- und Vielstoff-Adsorption

Unter dem Adsorptionsgleichgewicht wird der stabile Zustand verstanden, in dem sich die Beladung des Adsorbens aufgrund konstanter Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit nicht mehr ändert. Zu jedem Zeitpunkt ergibt sich die Bilanz der Stoffmenge im geschlossenen System zu:

$$l \cdot (c_0 - c) = m \cdot (q - q_0) \quad \text{Gl. 6-12}$$

Unter Annahme, dass zu Beginn des Adsorptionsprozesses unbeladenes Adsorbens vorliegt ( $q_0 = 0$ ) kann hiermit die mittlere Adsorbensbeladung direkt bestimmt.

Zur mathematischen Beschreibung experimentell ermittelter Einzelstoffadsorptionsisothermen in wässriger Lösung hat die Freundlich-Gleichung breite Anwendung gefunden:

$$q = K \cdot c^n \quad \text{Gl. 6-13}$$

In diesem rein empirischen Ansatz stellen die Freundlich-Parameter  $K$  und  $n$  die charakteristischen Stoffgrößen des Adsorptivs dar.

Enthält eine Lösung zwei- oder mehrere gelöste Substanzen, so konkurrieren diese um die freien aktiven Zentren auf der Oberfläche des Adsorbens. Die auf den jeweiligen Stoff bezogene Beladung nimmt daher im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ab. Zur Berechnung der jeweiligen Beladungen in Vielstoffgemischen unter Verwendung von Einzelstoffisothermenparameter (wie z.B. den Freundlich-Konstanten) eignet sich die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAS-Theorie) [RAD72]. Diese beruht auf einer thermodynamisch exakten Beschreibung eines Phasengleichgewichts zwischen der freien Lösung und der adsorbierten Phase, wobei folgende Annahmen getroffen werden:

- Die flüssige Phase ist als ideal und zweidimensional zu betrachten.
- Das Adsorptionsgleichgewicht ist reversibel.

- Sämtliche Adsorptionsplätze sind für alle Mischungskomponenten gleichermaßen zugänglich.
- Das Adsorbens ist thermodynamisch inert.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lösung der IAS-Theorie stellt eine direkte Beziehung zwischen Konzentration und Beladung her, und kann zur Beschreibung von Mehrstoffgleichgewichten sowohl in dynamischen (z.B. Festbettadsorber; s. Kapitel 6.3.1, s. Gl. 6-14) als auch in stationären Prozessen (z.B. für Isothermenmessungen) angewendet werden.

$$c_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N q_j} \left[ \frac{n_i}{K_i} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{n_j} \right]^{\frac{1}{n_j}} \quad \text{Gl. 6-14}$$

## 6.4 Grundlagen der Stofftransportmechanismen für die Adsorption

### 6.4.1 Kornvolumen-Adsorption und Oberflächendiffusion

Die Sorptivmoleküle, die aus der freien Lösung an die äußere Oberfläche des Adsorbensorns gelangen, werden in das Innere des porösen Adsorbens transportiert, da dort der Hauptteil der Sorptionsplätze vorliegt. Dieser Transportschritt läuft sowohl in den flüssigkeitsgefüllten Poren ab, in dem die Sorptivmoleküle in der Porenflüssigkeit in das Korninnere diffundieren, als auch als Wanderung von bereits an den Porenwänden adsorbierten Molekülen im adsorbierten Zustand. Das in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendete Modell der Oberflächendiffusion, mit dem in der Vergangenheit bereits erfolgreich Festbettadsorberdurchbrüche simuliert wurden [HOB95], geht von dem Ansatz aus, dass es sich bei dem Adsorbensorn um eine kugelförmige, homogene aufgebaute Partikel handelt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn sich die Heterogenität der Porenstruktur im Vergleich zur Gesamtgröße des Kornes auf kleine mikroskopische Bereiche beschränkt.

Die Adsorption wird dabei als Quasi-Absorption beschrieben, bei der die Sorptivmoleküle in das Innere des Adsorbensorns diffundieren; maßgebender Parameter ist der so genannte Oberflächendiffusionskoeffizient, der die Beladungsgeschwindigkeit des Kornvolumens bilanziell mit dem Stofftransport durch die kugelförmige Oberfläche des Adsorbensorns verknüpft.

Bei Betrachtung einer differentiell dünnen Kugelschale der Dicke  $dr$  ergibt sich die folgende Massenbilanz:

$$\dot{N}_{Ads,r} = \dot{N}_r - \dot{N}_{r+dr} \quad \text{Gl. 6-15}$$

Nach dem ersten Fickschen Gesetz gilt:



$$\dot{N}_r = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_P \cdot D_S \cdot \left[ \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial r} \right]_r \quad \text{Gl. 6-16}$$

$$\dot{N}_{r+dr} = -4 \cdot \pi \cdot (r + dr)^2 \cdot \rho_P \cdot D_S \cdot \left[ \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial r} \right]_{r+dr} \quad \text{Gl. 6-17}$$

Die lokale Beladung ändert sich zeitlich durch den Stoffstrom  $\dot{N}_{Ads,r}$ . Dieser lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\dot{N}_{Ads,r} = \rho_P \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot [(r + dr)^3 - r^3] \cdot \left[ \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial t} \right]_r \quad \text{Gl. 6-18}$$

Werden die Gl. 6-16 bis Gl. 6-18 in Gl. 6-15 eingesetzt und eine Taylorreihenentwicklung durchgeführt, so ergibt sich unter Vernachlässigung der Glieder höherer Potenz die zeitliche Änderung der Beladung zu:

$$\frac{\partial q(t, x, r)}{\partial t} = D_S \cdot \left[ \frac{\partial^2 q(t, x, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial r} \right] \quad \text{Gl. 6-19}$$

Für diese partielle Differentialgleichung lautet die Anfangsbedingung:

$$q(t = 0, x, r) = 0 \quad \text{Gl. 6-20}$$

Aufgrund der Ableitung zweiter Ordnung in Gl. 6-19 hinsichtlich des Ortes müssen zwei Randbedingungen formuliert werden. Es gilt:

$$\left[ \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad \text{Gl. 6-21}$$

$$\left[ \frac{\partial q(t, x, r)}{\partial r} \right]_{r=r_P} = \frac{\beta_L}{\rho_P \cdot D_S} \cdot [c(t, x) - c^*(t, x)] \quad \text{Gl. 6-22}$$

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Simulationsumgebung (s. Kapitel 6.5) benötigt aufgrund der Diskretisierung der Beladung auch in axiale Richtung zwei weitere Randbedingungen, die sich wie folgt darstellen:

$$\left[ \frac{\partial q(t, r)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad \text{Gl. 6-23}$$

$$\left[ \frac{\partial q(t, r)}{\partial x} \right]_{x=L} = 0 \quad \text{Gl. 6-24}$$

Die Konzentration am Kornrand  $c^*$  wird über eine Gleichgewichtsbeziehung (Gl. 6-13 für Einzelstoffe, Gl. 6-14 für Vielstoffgemische) mit der Kornrandbeladung  $q(t, x, r = d_P/2)$  verknüpft.

Die formulierten Bilanzgleichungen enthalten als wesentlichen Parameter den Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$

Im Fall der zu eliminierenden Spurenstoffe ist  $D_s$  spezifisch ein Stoffparameter der jeweils experimentell bestimmt werden muss. Unter Verwendung von publizierten wissenschaftlichen Ergebnissen wird für  $D_s$  von [SIE99] erarbeitete Korrelation

$$D_s = \frac{0,00129 \cdot r_K^2}{15} \cdot \sqrt{\frac{D_L \cdot c_0}{r_K^2 \cdot q_0}} \quad \text{Gl. 6-25}$$

verwendet, die eine Abhängigkeit zu den einfach zugänglichen Kenngrößen

- Adsorbens-Kornradius  $r_K$ ,
- $c_0$  Zulaufkonzentration
- Molmasse
- $D_L$  gemäß Gl. 6-29

hergestellt. Für die Oberflächendiffusionskoeffizienten der DOC-Bestandteile müssen wegen der DOC-Ersatz-Beschreibung durch vier verschiedenen fiktive Stoffe auch vier korrespondierende  $D_s$ -Werte ermittelt werden.

Die Oberflächendiffusionskoeffizienten der fiktiven Komponenten des organischen Hintergrunds werden durch den Konzentrations-Zeit-Verlauf des DOCs und der Auswertung auf Basis des kinetischen Modells für Batchreaktoren bestimmt. Hierzu wird die Massenbilanz des Batchsystems (Gl. 6-12) über die IAST-Gleichgewichtsbeziehung (Gl. 6-14) gekoppelt, wobei sich die zeitliche Änderung der Beladung unter Berücksichtigung des jeweiligen Korndiffusionsmodells aus der Bilanz um eine Kugelschale des Adsorbens ergibt. Unter Einbindung der Freundlich-Gleichungen (s. Tabelle 6-3) wird das spezifische Korndiffusionsverhalten von den Abwassermatrixkomponenten unter Berücksichtigung der konkurrierenden Adsorption bestimmt. Im Rahmen einer Studienarbeit hat [SCH06] das hier diskutierte Stoffsystem im Hinblick auf die Oberflächendiffusionseigenschaften vermessen und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

Da im Fall einer rein diffusions Stofftransports eine einfache Formel-Verknüpfung zwischen dem (mittleren) Flüssigkeitsdiffusionskoeffizienten  $D_L$  und dem (mittleren) Stoffübergangskoeffizienten besteht (s. Gl. 6-27), lassen sich Beobachtungen mit der Methodik zur Bestimmung des Oberflächendiffusionskoeffizienten problemlos in Einklang bringen:

- Mit steigendem Korndurchmesser der Aktivkohle nimmt der Stoffübergangskoeffizient ab.
- Je größer die Anfangskonzentration, desto größer der Stoffübergangskoeffizient.

- Je schlechter die Substanz adsorbierbar ist, umso größer wird der Oberflächendiffusionskoeffizient.

#### 6.4.2 Stofftransport zwischen Adsorbenskornoberfläche und umgebender Lösung („Äußerer Stofftransport“)

Zur vollständigen mathematischen Erfassung des Durchbruchverhaltens betrachter Sorptive in einem Adsorberfestbett mittels des Modells der Film-Homogenen Oberflächendiffusion werden Daten zur Beschreibung des äußeren Stofftransports benötigt (s. Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4).

So besteht zwischen einem Adsorbenskorn und einer gut durchmischten Lösung, von der es umströmt wird, kein direkter Kontakt. Da die Flüssigkeitsmoleküle an der Grenzfläche zum Feststoff als immobil gelten können (Haftbedingung), kommt es vielmehr zur Ausbildung einer Strömungsgrenzschicht zwischen Feststoffoberfläche und freier Lösung (s. Abbildung 6-3). Für einen Stoffaustausch stellt diese Grenzschicht einen Transportwiderstand dar. Der Stofftransport durch diese Grenzschicht wird allgemein als ‚Äußerer Stoffübergang‘ oder als ‚Filmdiffusion‘ bezeichnet (JOH93).

Mit der Annahme, dass der äußere Stoffübergang ein quasistationärer Diffusionsvorgang ist, ergibt sich aus dem ersten Fickschen Gesetz:

$$\dot{n} = D_L \cdot \frac{dc}{d\delta} \quad \text{Gl. 6-26}$$

In Bezug auf die mathematische Formulierung wird als Triebkraft für den Diffusionsstrom der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche zum Feststoff angenommen, welcher durch ein lineares Konzentrationsgefälle zwischen freier Lösung und fester Phase approximiert wird. Mit Hilfe dieser Annahme kann ein Stoffübergangskoeffizient  $\beta_L$  definiert werden als:

$$\beta_L = \frac{D_L}{\delta} \quad \text{Gl. 6-27}$$

Integration von Gl. 6-26 unter Berücksichtigung von Gl. 6-27 liefert einen formalen Transportansatz, der sowohl von den Strömungsbedingungen, als auch von den Diffusionseigenschaften der gelösten Substanz abhängt:

$$\dot{n} = \beta_L \cdot (c - c^*) \quad \text{Gl. 6-28}$$

Während für Einzelstoffe der äußere Stofftransportkoeffizient gut über semiempirische Korrelationen beschrieben werden kann, muss dieser für Vielstoffgemische unbekannter Zusammensetzung – wie die DOC-verursachenden organischen Inhaltsstoffe der hier untersuchten Abwässer – durch Laborversuche experimentell be-

stimmt werden, da die für die Korrelationen benötigten Stoffdaten nicht verfügbar sind (s. Tabelle 6-3).

Ist die Molmasse für einen bestimmten Spurenstoff bekannt, so kann mit Hilfe von Gl. 6-29 der Diffusionskoeffizient für Einzelstoffe, also für den betrachteten Spurenstoff, in freier Lösung berechnet werden [WOR93].

$$D_L = \frac{3,595 \cdot 10^{-14} \cdot T}{v_W \cdot M^{0,53}} \quad \text{Gl. 6-29}$$

Dieser kann für Vielstoffgemische unbekannter Zusammensetzungen experimentell mit der Kleinfiltermethode bestimmt werden [WEB80]. Ein Kleinfestbettfilter mit bekannter Menge an Adsorbens wird kontinuierlich mit einer Lösung konstanter Konzentration beaufschlagt. Mit Hilfe der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit sowie der gemessenen Ablaufkonzentration lässt sich der Diffusionskoeffizient direkt berechnen (s. Tabelle 6-3). Näheres zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten mittels der Kleinfiltermethode ist den Quellen [SON85] und [BEC05] zu entnehmen.

Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten  $D_L$  ist die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_L$  über empirische Korrelationen möglich; um diesen zu berechnen, werden dimensionslose Kennzahlen angewandt, die den Stoffübergang an kugelförmigen Partikeln beschreiben. Es handelt sich dabei um die Reynolds- (Re), die Schmidt- (Sc) und die Sherwood-Zahl (Sh), die wie folgt definiert sind:

$$\text{Re} = \frac{d_p \cdot u}{\nu} \quad \text{Gl. 6-30}$$

$$u = \frac{v_F}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 6-31}$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_L} \quad \text{Gl. 6-32}$$

$$\text{Sh} = \frac{\beta_L \cdot d_p}{D_L} \quad \text{Gl. 6-33}$$

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich dann mit Gl. 6-33 berechnen.

Zur Bestimmung der Sherwood-Zahl wird die Korrelation nach Gnielinski [GNI78] [GNI82] mit dem Gültigkeitsbereich

- $1 < \text{Re} < 10.000$
- $0,6 < \text{Sc} < 10.000$

ausgewertet.

Da der Stofftransport stark von der Art der Partikelumströmung abhängt, wird in der Gnielinski-Korrelation zwischen laminaren und turbulenten Verhältnissen unterschieden. Die Sherwood-Zahl ist in beiden Fällen eine Funktion der anderen beiden Kennzahlen:

$$Sh_{laminar} = 0,664 \cdot \sqrt[3]{Sc} \cdot \sqrt{Re} \quad \text{Gl. 6-34}$$

$$Sh_{turbulent} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (\sqrt[3]{Sc^2} - 1)} \quad \text{Gl. 6-35}$$

Durch quadratische Überlagerung der beiden Terme ergibt sich eine Formel für die Einzelkugel im Übergangsbereich ( $2 < Re < 50$ ), der den üblichen Betriebszustand eines Festbettadsorbers darstellt.

$$Sh_{Einzelkugel} = 2 + \sqrt{Sh_{laminar}^2 + Sh_{turbulent}^2} \quad \text{Gl. 6-36}$$

Um von diesem Wert für einen Einzelpartikel zu einem Ergebnis für eine komplette Schüttung zu gelangen wird ein Schüttungsbeiwert eingeführt.

$$Sh_{Festbett} = [1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_F)] \cdot Sh_{Einzelkugel} = Sh_{emp} \quad \text{Gl. 6-37}$$

In [JOH94] und [FET85] wird der Stoffübergangskoeffizient mit der Korrelation nach Gnielinski berechnet. Daher findet diese auch hier Verwendung und wird direkt ins Gleichungssystem (s. Kapitel 6.3.1) implementiert.

## 6.5 Simulationsumgebung

Bei der Simulationsplattform Aspen Custom Modeler™ (ACM) handelt es sich um einen gleichungsorientierten, numerischen Löser, der sowohl für stationäre als auch dynamische Problemstellungen, wie sie hier vorliegen, eingesetzt werden kann. ACM arbeitet unter dem Betriebssystem Windows™ und zeichnet sich durch eine leicht zu bedienende grafische Oberfläche aus. In ACM lassen sich einzelne Prozesseinheiten über eine einfache, objektorientierte, Fortran – ähnelnde Programmiersprache erstellen und auf der grafischen Oberfläche zu einem Verfahrensfließbild kombinieren. Durch Programmoptionen kann der Benutzer seine Simulationsergebnisse in ACM durch Tabellen und Diagramme visualisieren. ACM unterteilt das implementierte Modellgleichungssystem zur Effizienzsteigerung in lineare und nichtlineare Blöcke, welche mit unterschiedlichen Lösungsalgorithmen bearbeitet werden. Die nichtlinearen Blöcke werden mit einem Newton-Rhapson-Verfahren basierenden Solver gelöst und der lineare Solver nutzt den mathematischen Algorithmus MA48 [ASP00].

Parameterstudien, wie z.B zur Bestimmung einer optimalen EBCT (Empty Bed Contact Time) werden mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft™ Office Excel durchgeführt. Ein systematischer Datenaustausch zwischen ACM und Excel findet durch die Programmiersprache Visual Basic™ for Applications (VBA), die in Excel eingebunden ist, statt. Die Eingabemaske in Excel ist in einem Bereich zum

Einlesen der Startwerte und einem zum Auslesen der Ergebnisse unterteilt. Diese sind durch ihre Nomenklatur aus ACM gekennzeichnet. Darüber hinaus befindet sich auf der Eingabemaske ein Icon mit dem über VBA die ACM – Parameteranpassung gestartet werden kann. Ist ein konvergentes Ergebnis einer stationären bzw. das Abbruchereignis einer dynamischen Parameter erreicht, wird über VBA das Ergebnis ausgelesen, eine Initialisierung durchgeführt, die neuen Startwerte eingelesen und die nächste Anpassungsrechnung gestartet.

Bei sämtlichen dynamischen Anpassungsrechnungen wird allen konfigurierbaren Fehlertoleranzen der Defaultwert  $1 \cdot 10^{-5}$  zugewiesen. Bereits abgeschlossene Arbeiten [LAU07] haben ergeben, dass ab einer Unterteilung des Adsorbens in 15 Diskrete in radialer Richtung und eine Diskretisierung des Adsorbens in 85 Segmente in axialer Richtung die simulierten Konzentrations – Zeit – Verläufe keine signifikanten Änderungen mehr erfahren. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass ein Zeitschrittdiskret von 2 Stunden einen guten Kompromiss zwischen Rechenzeit und Ergebnisgenauigkeit darstellt. Für sämtliche Anpassungsrechnungen bzgl. des Freundlichkoeffizienten (s. Tabelle 6-3 und Tabelle 6-4) wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate zwischen gemessenen und berechneten Werte herangezogen. Als Optimierer wird hier der bereits in ACM implementierte Algorithmus nach Nelder und Mead verwendet [NEL65]. Mit 0,1 wird für den ‚Initial\_simplex‘ der maximale Wert gewählt, während eine ‚Optimization\_toleranz‘ von  $10^{-5}$  festgelegt wurde.

## 6.6 Experimenteller Aufbau

Die experimentellen Daten werden mit Hilfe eines halbtechnischen Aktivkohlefestbettadsorbens ermittelt. Dieser weist folgende Betriebsparameter auf:

Tabelle 6-1: Eigenschaften von Aktivkohlefestbettadsorbens

	Pilotadsorbens	Full – Scale – Adsorbens
$H_{ÜS}$ [m]	$0,5 \cdot H_F$	$0,5 \cdot H_F$
$H_F$ [m]	0,85	1 – 3
$d_F$ [m]	0,1	20 – 40
$v_F$ [m/h]	10	5 – 20
$m_{AK}$ [kg]	2,748	$1 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^5$
$d_p$ [mm]	1,539	1,2 – 1,6
EBCT [min]	6 – 30	10 – 30
Messebene/Lauflänge [m]	0,2	-
	0,52	-
	0,85	-

Für die Planung und den Betrieb von Aktivkohlefestbettadsorbens werden vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) Arbeitsblätter und Merkblätter herausgegeben, deren Richtlinien sich in der Praxis bewährt haben. Diese aber meist für die Aufbereitung von Trinkwasser ermittelten Daten reichen an die Durch-

sätze bei der Abwasseraufbereitung kaum heran. Zwar gibt es in Europa Städte, die ein Volumen an Aktivkohleadsorbern von mehr als 10.000 m<sup>3</sup> (Paris: 10.400 m<sup>3</sup>, London: 52.000 m<sup>3</sup>) zur Trinkwasseraufbereitung installiert haben, doch ist über deren Bauweise in der Literatur nichts dokumentiert.

Die Werte des Pilotadsorbers sind denen des Regelwerkes gegenübergestellt (s. Tabelle 6-1). Obwohl der Adsorber lediglich im Pilotmaßstab ausgeführt ist, entsprechen mit der Adsorbergeschwindigkeit und vor allem der Adsorberbetthöhe die entscheidenden Auslegungsparameter denen heutiger Full-Scale-Anlagen, weswegen davon auszugehen ist, dass auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse geschlossen auf das Durchbruchverhalten eines realen Adsorbers geschlossen werden kann.

Zugleich darf/muss daraufhin gewiesen werden, dass die Verwendung von insgesamt drei Messebenen für die in den Kapiteln 6.1 bis 6.5 beschriebene Gestaltung der vergleichsweise aufwändigen Parameteranpassungsrechnung vergleichbar ist zum Betrieb einer Pilotanlage, die „drei“ Adsorberkolonnen mit den Füllhöhen  $H_{F1} = 0,2$  m,  $H_{F2} = 0,52$  m und  $H_{F3} = 0,85$  m enthält. Noch größere, aber auch weitere Adsorberbettlängen hätten die Experimentierdauer bis zum Detektieren der Durchbrüche sowie die Zahl der Probenahme für die Laboranalyse deutlich gesteigert.

### 6.6.1 Versuchsdurchführung

Die granulierten Aktivkohle GAC 1240<sup>TM</sup> (Fa. Norit) findet in den dokumentierten Versuchen Verwendung. Die für die Simulation relevanten Stoffeigenschaften der Aktivkohle sind in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Stoffeigenschaften Aktivkohle

Typ	GAC 1240 <sup>TM</sup> (Fa. Norit)
Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	689,28
Schüttdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	430,1
Porosität [-]	0,373

Die Aktivkohleschüttung hat entsprechend Tabelle 6-1 im Adsorber F1 (s. Abbildung 6-5) eine Höhe von 0,85 m. Die Spülung des Adsorbers erfolgt über das Ventil V 17 im „up - flow“- Betrieb. Über das Ventil V 20 wird der Adsorber mit Abwasser beaufschlagt. Am Adsorber befinden sich fünf Probenahmestellen in einer Höhe von 0,11 m, 0,2 m, 0,35 m, 0,52 m und 0,61 m (s. Abbildung 6-5) aus denen die Proben über die Ventile V 21 bis V 25 entnommen werden. Die sechste Probenahmestelle befindet sich am Ablauf; die Probe wird entsprechend über das Ventil V 26 gezogen. Zur Probenahme wird jeweils an die entsprechende Probenahmestelle eine Dosierpumpe der Firma Micropump X21 angeschlossen. Es wird pro Probe über einen Zeitraum von 24 Stunden ein Volumen von 5 l entnommen, was einen Probenahme Volumenstrom von 208 ml/h entspricht. Somit ist sichergestellt, dass die Hydrodynamik

in den folgenden Adsorbersegmenten nicht nachhaltig beeinflusst wird. Der Adsorber wird mit zu reinigendem Wasser über die Pumpe P1 der Firma Micropump O/C 220 beaufschlagt. Da es sich dabei um eine nicht selbstansaugende Pumpe handelt, wird diese vor Inbetriebnahme über das Ventil V 27 entlüftet. Der den Adsorber zugeführte Volumenstrom wird über den magnetisch induktiven Durchflussmesser COPA – XM der Firma ABB quantifiziert. Dieser steuert über einen PID – Regler die Pumpe P1 und gewährleistet so einen Druckverlust unabhängigen Volumenstrom. Die Drucksensoren P 102, P 103 und P 104 dienen zur Anlagensicherheit; übersteigt der Druck im Adsorber 2,5 bar, so setzt ein Alarm ein und die Anlage wird abgestellt. Die Datenerfassung geschieht mit dem Schnittstellensystem Ethernet EDAS – 1.025 und der Software Visual Designer 4.0.

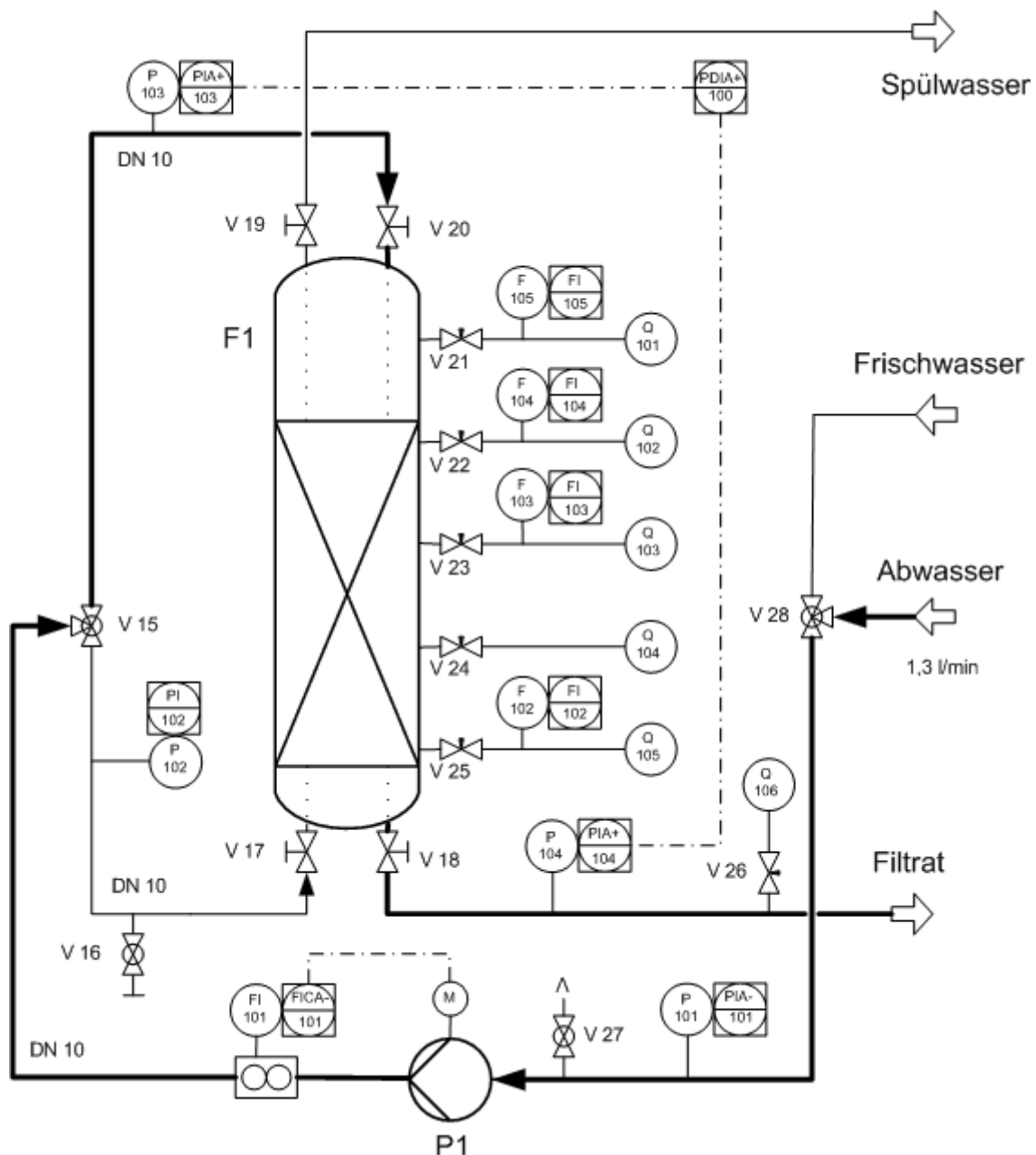


Abbildung 6-5: R & I Fließbild des Aktivkohlefestbettadsorbers im Labormaßstab



## 6.7 Beschreibung des DOC-Durchbruchverhaltens

Bei der Adsorptionsgleichgewichtseinstellung besteht eine Konkurrenzsituation um die freien aktiven Zentren auf der Oberfläche des Adsorbens. Während die umweltrelevanten Spurenstoffe in wenigen  $\mu\text{g}$  pro Liter in den Klarläufen gefunden werden, schwankt die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic Carbon, DOC) zwischen 7 und 16 mg/l im biologisch gereinigten Abwasser der Untersuchungskläranlagen.

Der Summenparameter DOC beschreibt die Konzentration des im Wasser gelösten organischen Kohlenstoffs. Dieser Wert wird als Bezugsgröße zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der Matrix verwendet. Um die Durchbruchkurve der Matrix in Anlehnung an eine Adsorptionsanalyse [JOH94A] zu beschreiben, wird das Vielstoffgemisch formal in ein Gemisch weniger fiktiver Komponenten unterteilt. In dieser Arbeit werden vier Komponenten verwendet, drei mit unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften und eine nicht adsorbierbare Komponente. Durch eine numerische Anpassungsrechnung unter Verwendung der das Gleichgewicht beschreibende IAS-Theorie und der damit berücksichtigten konkurrierenden Adsorption zwischen den fiktiven Komponenten, bei der der quadratische Fehler zwischen gemessenen und berechneten DOC – Durchbruchkurven minimiert wird (s. Kapitel 6.3.1), kann jeder Komponente eine spezifische Anfangskonzentration  $c_{0,DOC,i}$  und ein Freundlich-Parametersatz ( $K_i, n_i$ ) entsprechend Tabelle 6-3 zugewiesen werden.

In Abbildung 6-6 sind die DOC – Konzentrationen in ausgewählten Adsorberhöhen über die entsprechende Versuchszeit aufgetragen und den dazugehörigen nach Fehlerquadrat – minimierter Parameteranpassung simulierten Durchbruchkurven gegenübergestellt; als Versuchsmedium konnte ein aliquoter Anteil des MBR - geklärten Abwassers des HTK Neuss zum Einsatz.

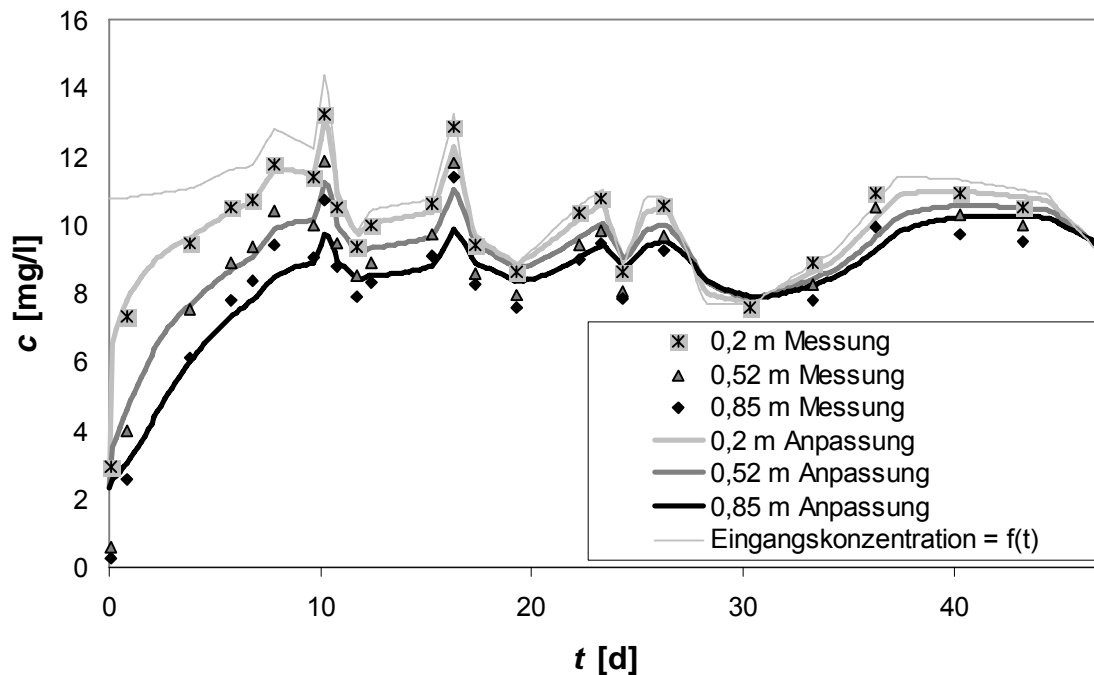


Abbildung 6-6: Durchbruch des DOC an verschiedenen Probenahmestellen; die Anpassungskurven entsprechen einem einzigen also bei 0,85 m Datensatz, so dass das Fitting alle dargestellten Messpunkte über die Fehlerquadratminimierung simultan berücksichtigt

Der vollständige Durchbruch ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ablaufkonzentration auf einer bestimmten Adsorberhöhe der Zulaufkonzentration entspricht. Wie zu erwarten bricht der organische Hintergrund auf einer Adsorberhöhe von 0,2 m nach 16 Tagen schneller durch als im Ablauf. Der Durchbruch im Ablauf erfolgt nach 24 Tagen. Mit Hilfe der angepassten Freundlich-Parameter ( $K_i$ ,  $n_i$ ) und den Zulaufkonzentrationen der fiktiven Größen ( $c_{0,DOC,i}$ ) können die Durchbruchkurven in sämtlichen Adsorberhöhen mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden. Die Beschreibung wird quantitativ erheblich verbessert, wenn mit der Laufzeit veränderliche Startwerte vorgegeben werden. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung und die in unabhängigen Versuchen ermittelten Werte für die Film- und Oberflächendiffusionskoeffizienten sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst:

Tabelle 6-3 : Adsorptionseigenschaften der Abwassermatrix

Komponente	$c_0$ [mg/l]	$K$ [(mg <sub>DOC</sub> /g)/(mg <sub>DOC</sub> /l) <sup>n</sup> ]	$n$ [-]	$D_S^1$ [10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /h]	$D_L^2$ [10 <sup>-7</sup> m <sup>2</sup> /h]
1	2,23	0	0	0	0
2	3,53	4,99	0,66	55,40	4,01
3	4,16	19,17	0,66	6,68	4,01
4	0,87	119,89	0,66	0,25	4,01

<sup>1</sup> experimentell ermittelt nach [NOW07]

<sup>2</sup> experimentell ermittelt mit Hilfe der Kleinfiltermethode nach [FET84]

Die Beschreibung der Adsorptionseigenschaften ergibt, dass 21 % der Komponenten keine Adsorptionseigenschaften aufweisen ( $K_1 = 0$ ), 71 % des zu adsorbierenden DOC schlecht bis mittelmäßig ( $K_2 = 4,99$  und  $K_3 = 19,17$ ) und 8 % sehr gut adsorbiert werden ( $K_4 = 119,89$ ).

Bei dem Modell FHD wird davon ausgegangen, dass Adsorptive an der Kornoberfläche adsorbieren und entlang der Porenoberfläche in das Korn diffundieren. Daraus folgt, dass mit steigender Bindungskraft zwischen Adsorbens und Adsorptiv die Molekülmobilitäten abnehmen, was die experimentell ermittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten der fiktiven DOC-Komponenten bestätigen.

## 6.8 Durchbruchverhalten der Spurenstoffe

### 6.8.1 Vorgehen beim Beschreiben des Spurenstoffverhaltens

Bei der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen wird eine partielle Durchbruchkurve in einer Abwassermatrix bestimmt, wobei die Konzentration des Spurenstoffs  $c_{Spur}$  auf die DOC-Einheit bezogen wird, um den Spurenstoff als weitere (in diesem Fall fünfte) (s. Tabelle 6-3) Komponente zusammen mit denen des organischen Hintergrunds in einem Gleichungssystem betrachten zu können (s. Gl. 6-14). Dazu wird die Spurenstoffkonzentration wie in Gl. 6-38 angegeben von  $\mu\text{g/l}$  in  $\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$  umgerechnet.

$$c_{\text{DOC},\text{Spur}} = \frac{c_{\text{Spur}}}{1000} \cdot X_{\text{Spur}} \quad \text{Gl. 6-38}$$

Der Faktor  $X_{\text{Spur}}$  ist das Verhältnis zwischen der molaren Masse aller Kohlenstoffatome und der gesamten molaren Masse eines betrachteten Moleküls. Die mit dem Ergebnis der DOC – Durchbruchkurven ( $K_i, n_i$ ) ermittelten fiktiven Hintergrundkomponenten (s. Kapitel 6.7, Tabelle 6-3) werden zusammen mit dem Konzentrationsverlauf des Spurenstoffes in der betrachteten Adsorberhöhe als Ausgangswerte für eine weitere Anpassungsrechnung benutzt. Dabei werden die Einzelisothermenparameter  $K$  und  $n$  des Spurenstoffes bei der Beschreibung der partiellen Durchbruchkurve solange variiert, bis eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen gemessener und mittels IAS-Theorie berechneter Spurenstoff-Durchbruchkurve erreicht ist. Hierzu werden simultan Durchbruchkurven in verschiedenen Adsorberhöhen angepasst um das Adsorptionsverhalten in sämtlichen Adsorbersegmenten adäquat zu beschreiben.

Die zur Beschreibung der Adsorptionskinetik notwendigen Parameter werden mittels empirischer Korrelationen (s. Kapitel 6.4.2) auf Grundlage von Stoffdaten ermittelt. Für den Diffusionskoeffizienten in freier Lösung  $D_L$  wird Gl. 6-29 angewendet; Der entsprechende Stoffübergangskoeffizient  $\beta_L$  wird über Sherwood-Kennzahl mit Gl.

6-33 bis Gl. 6-37 bestimmt. Die Bestimmung des Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_S$  geschieht über Gl. 6-25, wobei  $q_0$  die mit der Zulaufkonzentration  $c_0$  im Gleichgewicht stehende Beladung ist, die über die IAS-Theorie (s. Gl. 6-14) bestimmt wird.

### 6.8.2 Auswertbare Messergebnisse

In dem folgenden Kapitel wird auf die Auswertung der experimentell ermittelten Durchbruchkurven gemäß Kapitel 6.8.1 eingegangen. Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge zwischen den Freundlich-Parametern und des Adsorptionsverhaltens wird zunächst stellvertretend die Adsorption von Carbamazepin diskutiert. Durch das Wandern der Adsorptionsfront durch das Festbett verringert sich die normierte Konzentration zu einer betrachteten Laufzeit mit steigender Adsorberhöhe. So ist auf einer Adsorberhöhe von 0,11 m nach 25 Tagen eine asymptotische Annäherung an die normierte Konzentration  $c/c_0 = 1$  erreicht (s. Abbildung 6-7). Mit steigender Adsorberhöhe vergrößert sich bei der betrachteten Laufzeit der Abstand der Durchbruchkurven zu  $c/c_0 = 1$  und es wird ein Ansatz zur typischen „S-förmigen“ Durchbruchkurve sichtbar (s. Abbildung 6-7; Anpassung 0,52 m)

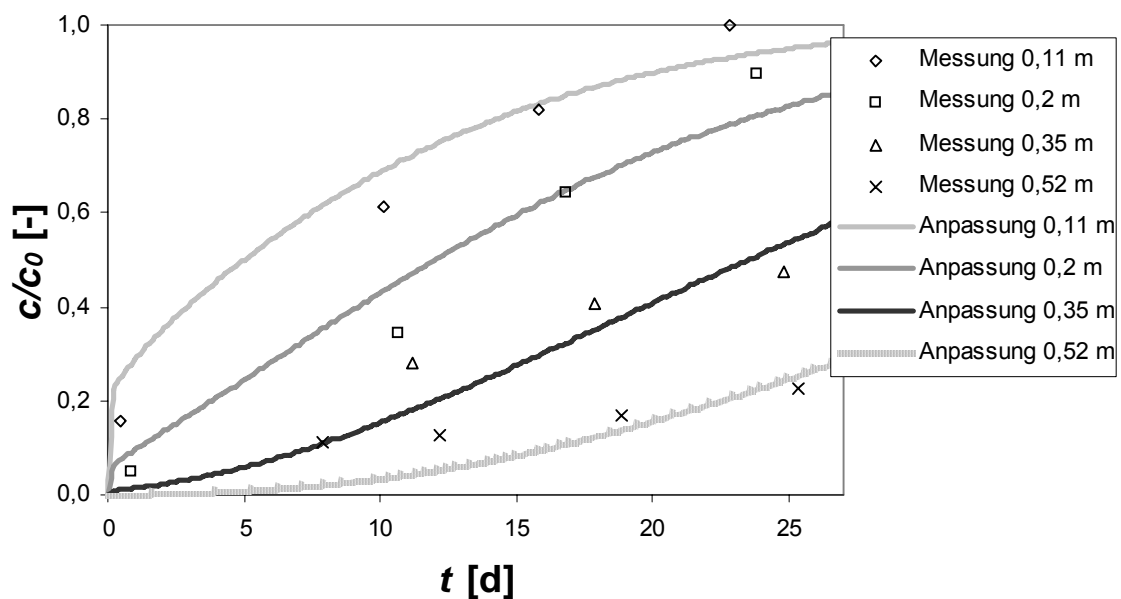


Abbildung 6-7: Durchbruchverhalten von Carbamazepin ( $X = 0,76$ ,  $c_0 = 39,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ,  $K = 68,17$ ,  $n = 0,49$ ;

die Anpasskurven entsprechen einem einzigen Datensatz (bei gegebenem DOC-Datensatz gemäß Abbildung 6-6), so dass das Kurvenfitting die dargestellten Messpunkte simultan berücksichtigt

Bei der Industriechemikalie AHTN (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin) ist nach 20 Tagen Laufzeit die Durchbruchkurve auf einer Adsorberhöhe von 0,11 m mit einer normierten Konzentration von  $c/c_0 = 0,87$  (s. Abbildung 6-8) erreicht. Zur gleichen Zeit beträgt die normierte Konzentration von Carbamazepin  $c/c_0 = 0,9$ . Auf einer Adsorberhöhe von 0,2 m betragen die Konzentrationen  $c/c_0 = 0,72$  für Carbamazepin und  $c/c_0 = 0,68$  für AHTN. Dieses experimentelle Ergebnis zeigt, dass der für Carbamazepin gefundene Freundlichparameter ( $K_{\text{Carbamazepin}} = 68,17$ ) geringfügig kleiner ist als der für AHTN ( $K_{\text{AHTN}} = 82,13$ ). Dieser Zusammenhang belegt, dass mit dem  $K$  – Wert ein sensibler Parameter bestimmt wird, der auch geringfügig unterschiedliche Adsorptionsverhalten qualitativ ausreichend genau auflöst (s. Abbildung 6-11 bis Abbildung 6-17 und Tabelle 6-4).

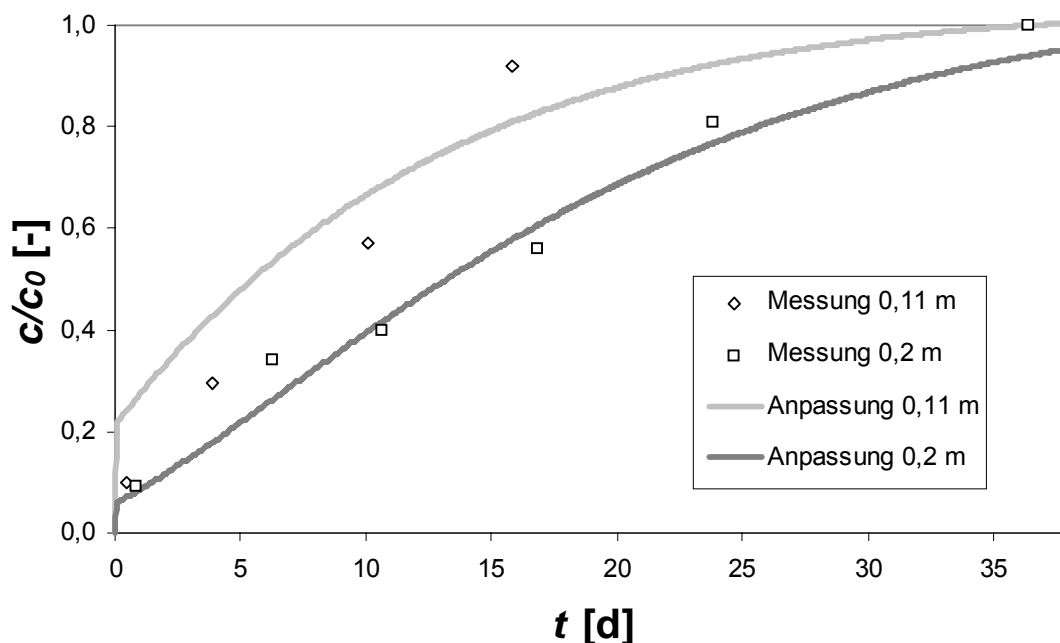


Abbildung 6-8: Durchbruchverhalten von AHTN ( $X = 0,84$ ,  $c_0 = 1,51 \cdot 10^{-4}$  mg<sub>DOC</sub>/l,  $K = 82,13$ ,  $n = 0,34$ );

die Anpasskurven entsprechen einem einzigen Datensatz (bei gegebenem DOC-Datensatz gemäß Abbildung 6-6), so dass das Kurvenfitting die dargestellten Messpunkte simultan berücksichtigt

Abbildung 6-9 zeigt das Adsorptionsverhalten des Röntgenkontrastmittels (RKM) Iopromid auf einer Adsorberhöhe von 0,61 m. Der Stoff bricht nach 25 Tagen durch und der ermittelte  $K$  – Wert ist 2,41. Da jedoch die Adsorption zur Entfernung von Röntgenkontrastmitteln auf Grund der guten Wasserlöslichkeit aus ökonomischer Sicht nicht das Verfahren der Wahl ist, wird die Entfernung dieser Stoffgruppe bei der Kostenbetrachtung nicht mit einbezogen (s. Kapitel 6.9).

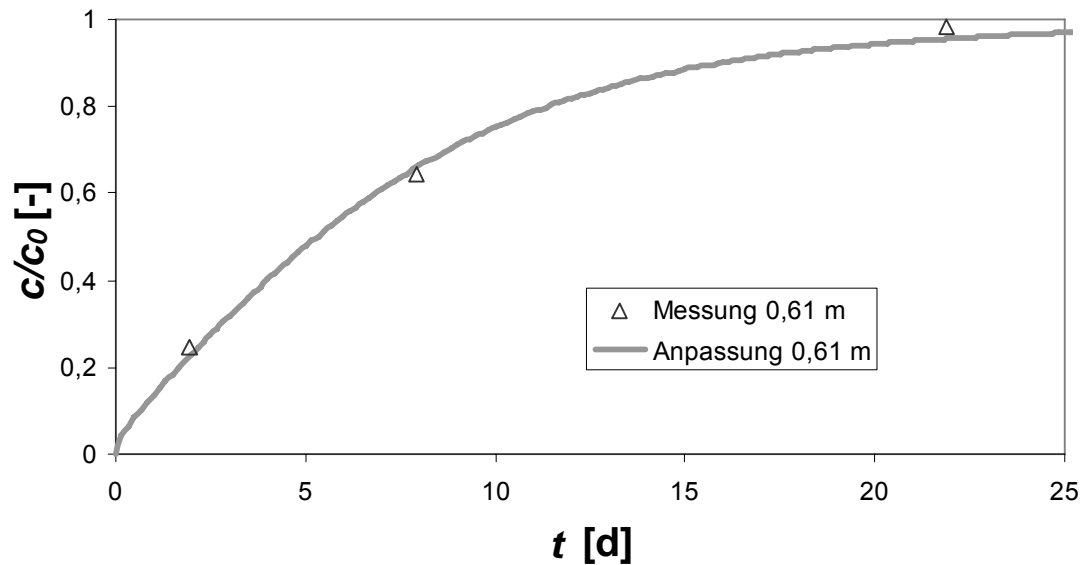


Abbildung 6-9: Durchbruchverhalten von Iopromid ( $X = 0,27$ ,  $c_0 = 6,83 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ,  $K = 2,41$ ,  $n = 1,45$ )

Ein Beispiel für sich stark unterscheidende Adsorptionsmuster ist in Abbildung 6-10 zu erkennen. Es ist zu beachten, dass zur betrachteten Adsorberlaufzeit die normierte Konzentration immer nur in der gleichen Adsorberhöhe miteinander verglichen werden kann. Das HHCB ( $K_{\text{HHCB}} = 90,66$ ) bricht auf einer Adsorberhöhe von  $H = 0,2 \text{ m}$  nach 38 Tagen fast vollständig durch, während das TBEP ( $K_{\text{TBEP}} = 145,95$ ) in der gleichen Zeit und auf der gleichen Adsorberhöhe erst einen Wert von  $c/c_0 = 0,35$  erreicht.

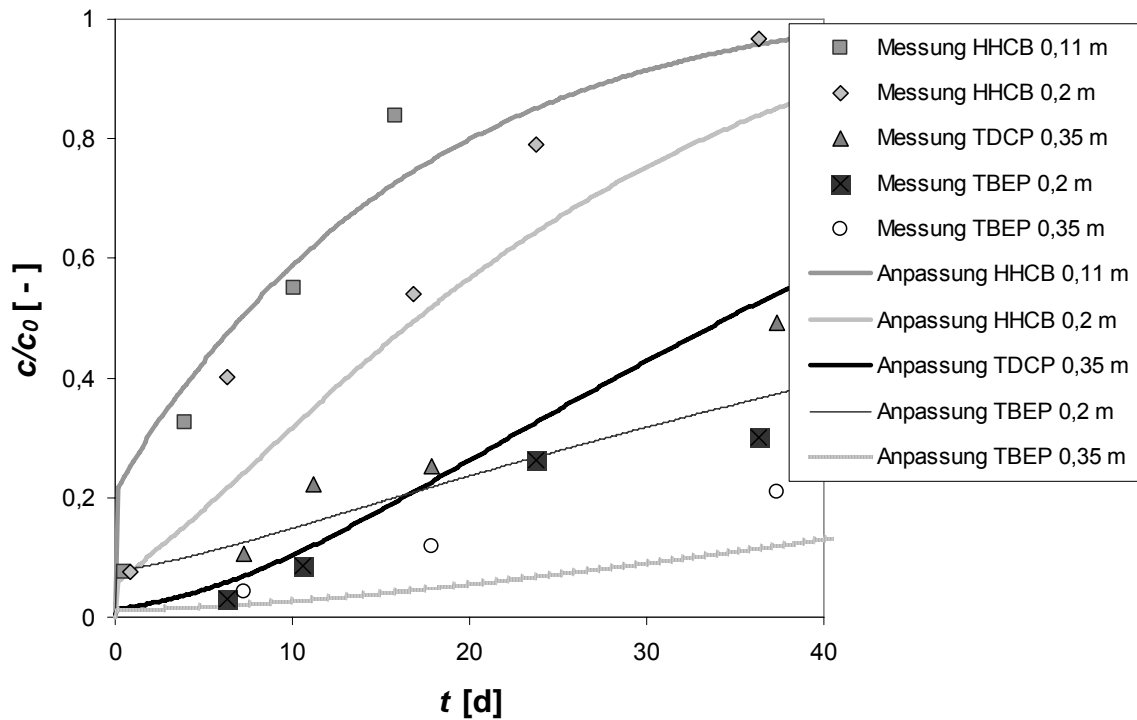


Abbildung 6-10: Durchbruchverhalten von TDCP, TBEP und HHCB (s. Tabelle 6-4)

Die experimentell ermittelten Durchbruchdaten der restlichen Stoffe sowie das Ergebnis der Anpassungsrechnung sind den folgenden Bildern zu entnehmen (s. Abbildung 6-11 bis Abbildung 6-17).

Wie in Abbildung 6-7 bis Abbildung 6-17 gezeigt, kann das Durchbruchverhalten der Spurenstoffe mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden, so dass das semi-empirische Modell mit dem ermittelten Anpassparameter (s. Tabelle 6-4) als ausreichend genaue Grundlage für einen Adsorber Scale-Up zu verwenden ist.

Tabelle 6-4: Adsorptionseigenschaften der organischen Spurenstoffe

	Ads.	$X [-]$	$c_0 [10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}} / \text{l}]$	$K [^{-1}]$	$n [-]$	$D_S [10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}]$	$D_L [10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}]$
Pharmazeutika	Carbam.	0,76	39,5	68,17	0,49	1,94	2,09
	Tramadol	0,73	5,06	75,30	0,83	7,82	1,97
	Sulfamet.	0,47	5,34	86,78	0,22	1,90	2,02
	Phenazon	0,70	0,653	95,17	0,23	1,09	2,36
	FAA	0,62	27,7	100,05	0,21	1,95	2,11
	AAA	0,64	13,5	103,59	0,21	1,92	2,05
Industriechem.	TCEP	0,25	6,33	88,32	0,49	5,33	1,89
	HHCB	0,84	8,88	90,66	0,35	2,62	3,84
	AHTN	0,84	1,51	82,13	0,34	1,89	1,99
	TDCP	0,25	0,79	98,25	0,27	1,65	1,52
	TBP	0,54	1,59	110,11	0,20	1,88	1,96

	Nonylphenol	0,82	2,47	114,84	0,28	1,97	2,16
	TBEP	0,54	8,99	145,95	0,19	1,69	1,58
RKM	lohexol	0,28	3,89	0,02	7,63	1,39	1,08
	lomeprol	0,26	19,18	0,41	11,07	1,41	1,11
	lopromid	0,27	6,83	2,41	1,41	1,41	1,10

<sup>1</sup> [(mg<sub>DOC</sub>/g)/(mg<sub>DOC</sub>/l)<sup>n</sup>]

Die Tabellen zu den Messwerte sind im Anhang zu finden (s. Tabelle 12-52 bis Tabelle 12-68 )

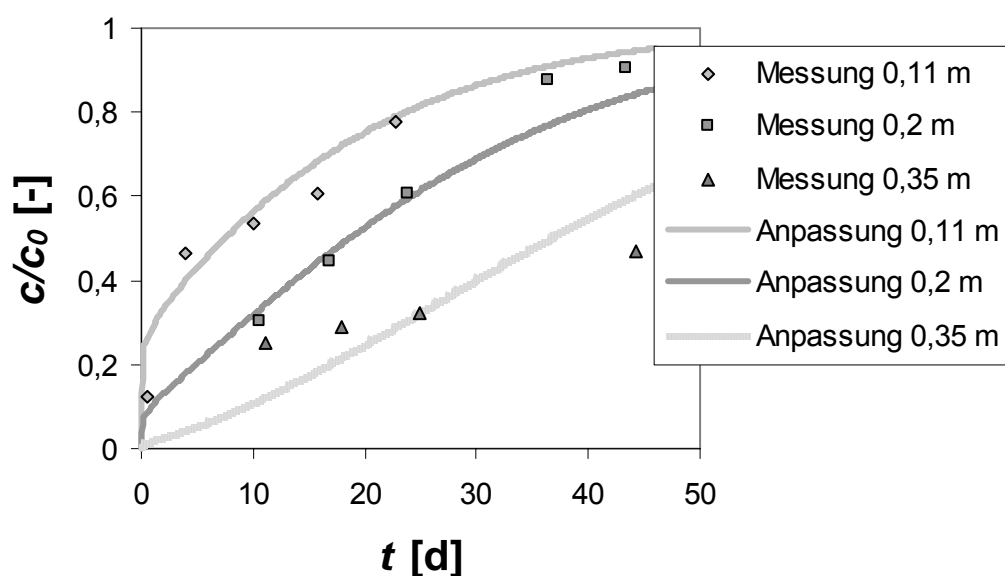


Abbildung 6-11: Durchbruchverhalten von Tramadol  
 ( $X = 0,73$ ;  $c_0 = 5,06 \cdot 10^{-4}$  mg<sub>DOC</sub>/l;  $K = 75,30$ ;  $n = 0,83$ );

die Anpasskurven entsprechen einem einzigen Datensatz (bei gegebenem DOC-Datensatz gemäß Abbildung 6-6), so dass das Kurvenfitting die dargestellten Messpunkte simultan berücksichtigt



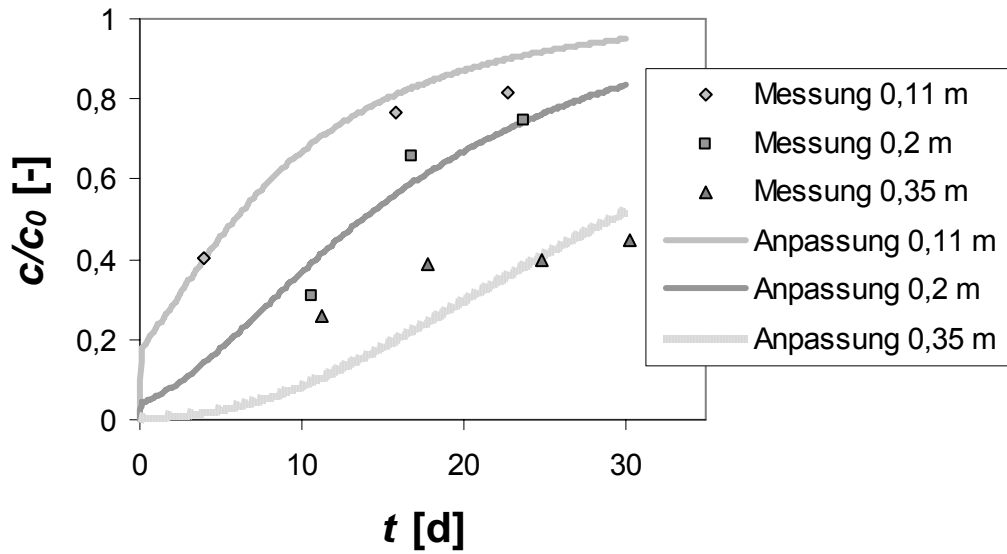


Abbildung 6-12: Durchbruchverhalten von Phenazon  
 ( $X = 0,70$ ;  $c_0 = 0,653 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 95,17$ ;  $n = 0,23$ )

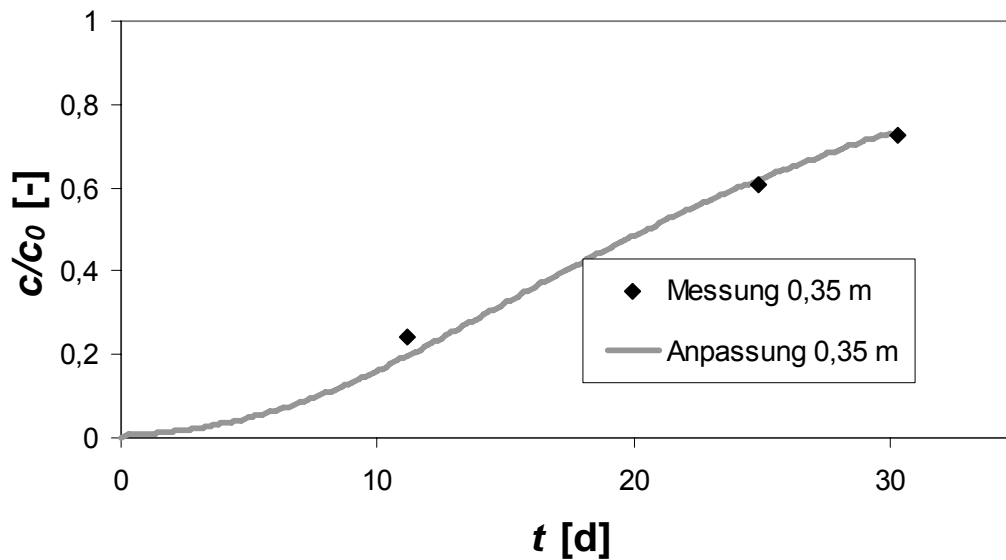


Abbildung 6-13: Durchbruchverhalten von Sulfamethoxazole  
 ( $X = 0,47$ ;  $c_0 = 5,34 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 86,78$ ;  $n = 0,22$ )

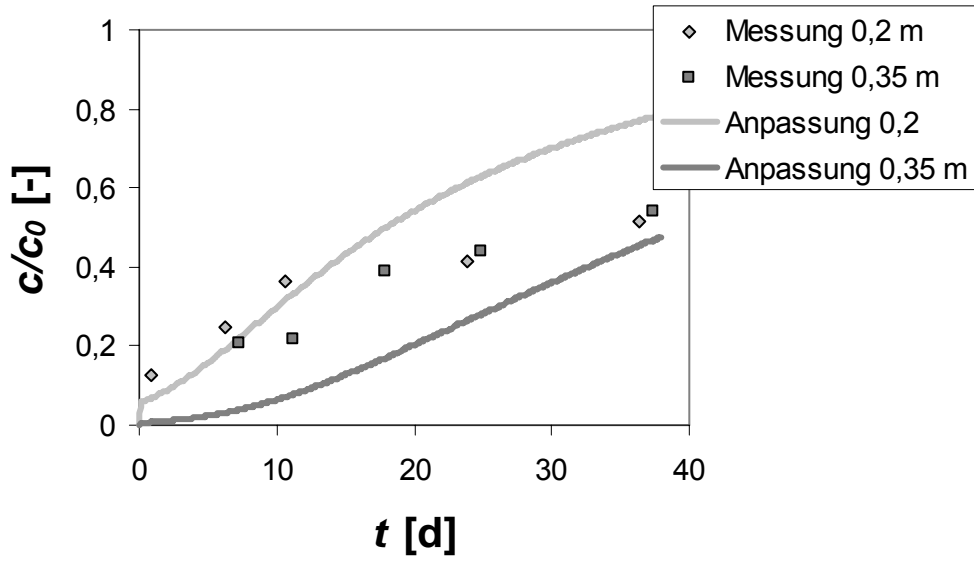


Abbildung 6-14: Durchbruchverhalten von TBP  
 ( $X = 0,54$ ;  $c_0 = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 110,11$ ;  $n = 0,20$ )

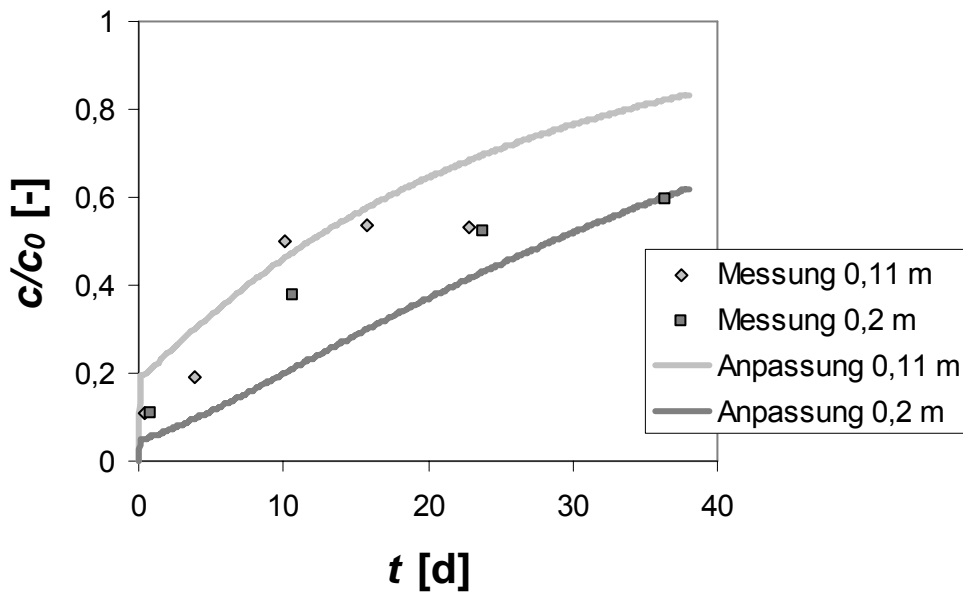


Abbildung 6-15: Durchbruchverhalten von Nonylphenol  
 ( $X = 0,82$ ;  $c_0 = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 114,84$ ;  $n = 0,28$ )

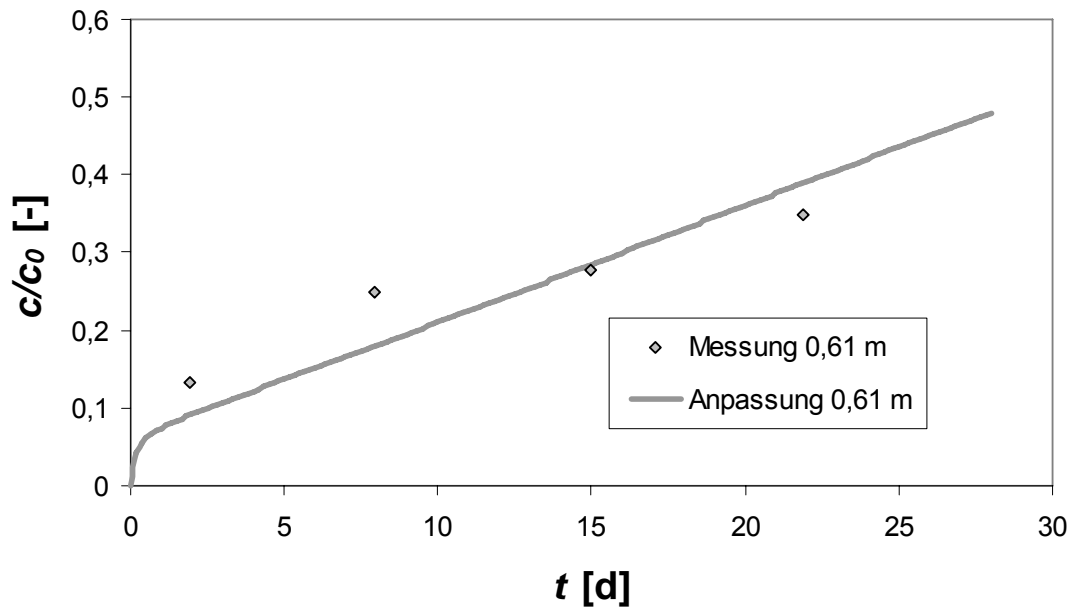


Abbildung 6-16: Durchbruchverhalten von Iohexol  
 ( $X = 0,28$ ;  $c_0 = 3,89 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 0,02$ ;  $n = 7,63$ )

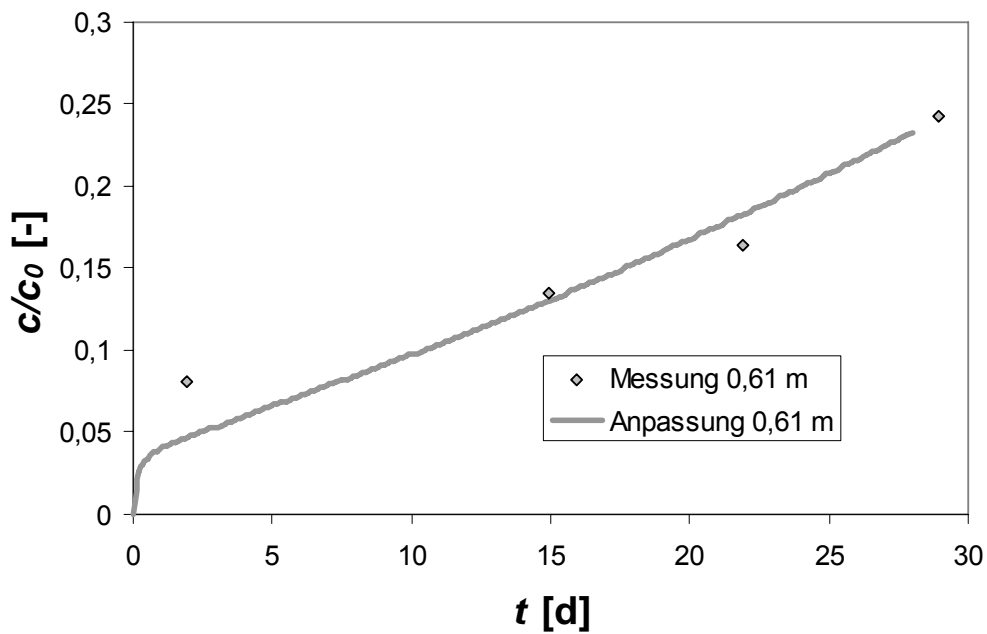


Abbildung 6-17: Durchbruchverhalten von Iomeprol  
 ( $X = 0,26$ ;  $c_0 = 19,18 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ;  $K = 0,41$ ;  $n = 11,07$ )

### 6.8.3 Vollständig adsorbierbare Stoffe ohne Durchbruch

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass einige Stoffe in dem betrachteten Versuchszeitraum keinen signifikanten Konzentrationsanstieg erfahren, sodass ein Anpassen des Konzentration – Zeit Verlaufs nicht möglich ist. Aus diesem Grund wird von einer Kostenrechnung abgesehen, wobei davon auszugehen ist, dass die Entfernung dieser Stoffe im Vergleich zu den betrachteten Spurenstoffen (s. Tabelle 6-4) kostengünstig sein sollte. In Abbildung 6-18 ist der Verlauf der normierten Konzentrationen auf einer Adsorberhöhe von 0,35 m abgebildet. Dargestellt wird der durchbrechende Stoff Sulfamethoxazole im Vergleich zu den nicht durchbrechenden Stoffen Bisphenol A, Naproxen, TPP und Diclofenac. Der Konzentrationsverlauf der diskutierten Stoffe unterliegt Schwankungen, die im Sinne einer Freundlich – Parameteranpassung nicht ausgewertet werden können. Aber aufgrund einer Ablaufkonzentration von  $c/c_0 < 0,5$  nach 45 Tagen auf einer Höhe von  $H = 0,35$  m kann mit einiger Berechtigung davon ausgegangen werden, dass die betrachteten Stoffe im Fall einer Adsorptionskolonne und einem DOC-Bereich von 7 - 16 mg/l als nicht abwasserrelevant bezeichnet werden können.

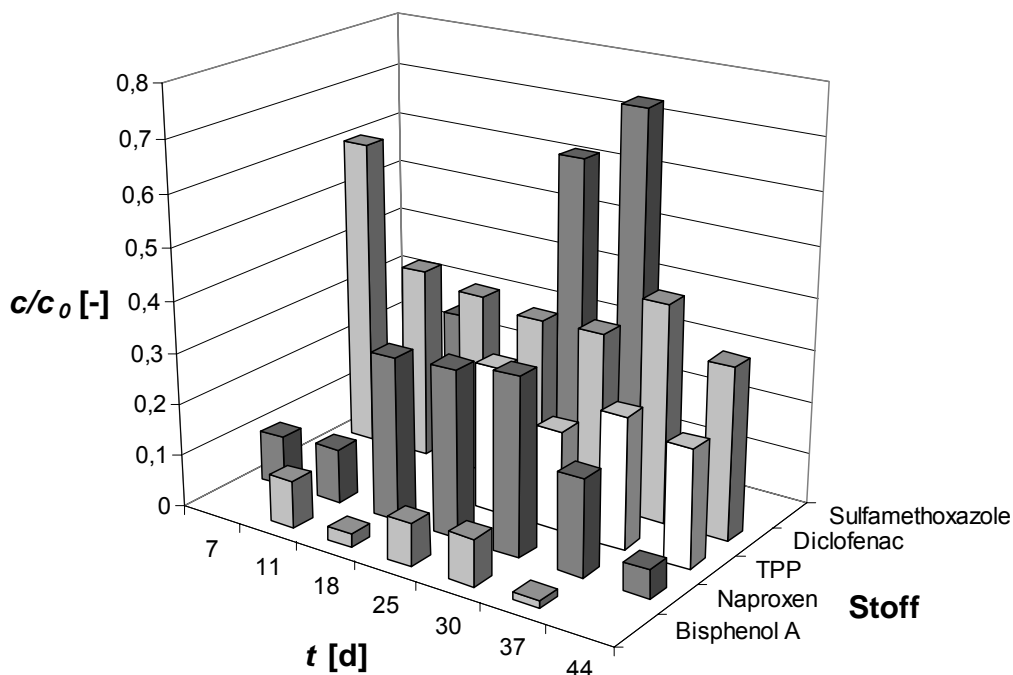


Abbildung 6-18: Gut adsorbierbare Stoffe auf einer Adsorberhöhe von 0,35 m

Ähnlich verhält es sich mit den RKM. Die Stoffe Iomeprol und Iohexol werden von der Aktivkohle komplett zurückgehalten und brechen nicht durch (s. Abbildung 6-19), wohingegen das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoensäure gar nicht zurückgehalten wird und den Adsorber in unveränderter Konzentration verlässt. Um diesen Spurenstoff aus dem Abwasser zu entfernen, sind andere Reinigungsmethoden nötig.

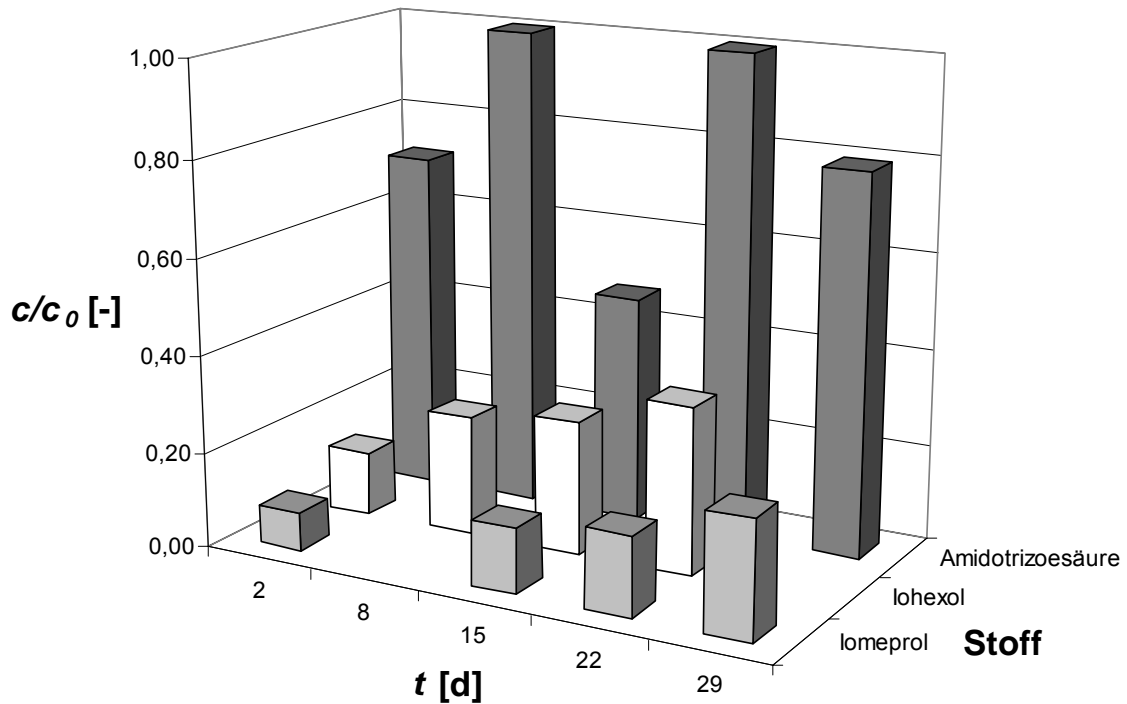


Abbildung 6-19: Vergleich zwischen den Röntgenkontrastmitteln, die gar nicht zurückgehalten werden (Amidotrizoesäure) und denen ohne Durchbruch (Iohexol, Iomeprol) auf einer Adsorberhöhe von 0,61 m

#### 6.8.4 Nicht auswertbare experimentelle Ergebnisse

Das Adsorptionsverhalten der Pharmazeutika Clofibrinsäure, Ibuprofen und der Industriechemikalien TNBP, TCPP, TiBP und MK werden in der vorliegenden Arbeit nicht ausgewertet. Das Adsorptionsverhalten dieser Stoffe kann im Sinne einer Durchbruchkurven – Anpassung auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse nicht ausgewertet werden, weil sowohl die Zulaufkonzentration als auch die Konzentration über der Adsorberhöhe erheblichen Schwankungen im betrachteten Versuchszeitraum unterliegt, so dass sowohl eine qualitative als auch quantitative Auswertung im Sinne einer Parameteranpassung keine gesicherte Aussage zulässt. Die Durchbruchkurve von MK ist als Beispiel für einen nicht auszuwertenden Spurenstoff in Abbildung 6-20 dargestellt. Auch die Eingangskonzentration  $c_0$  konnte nicht genau ermittelt werden.

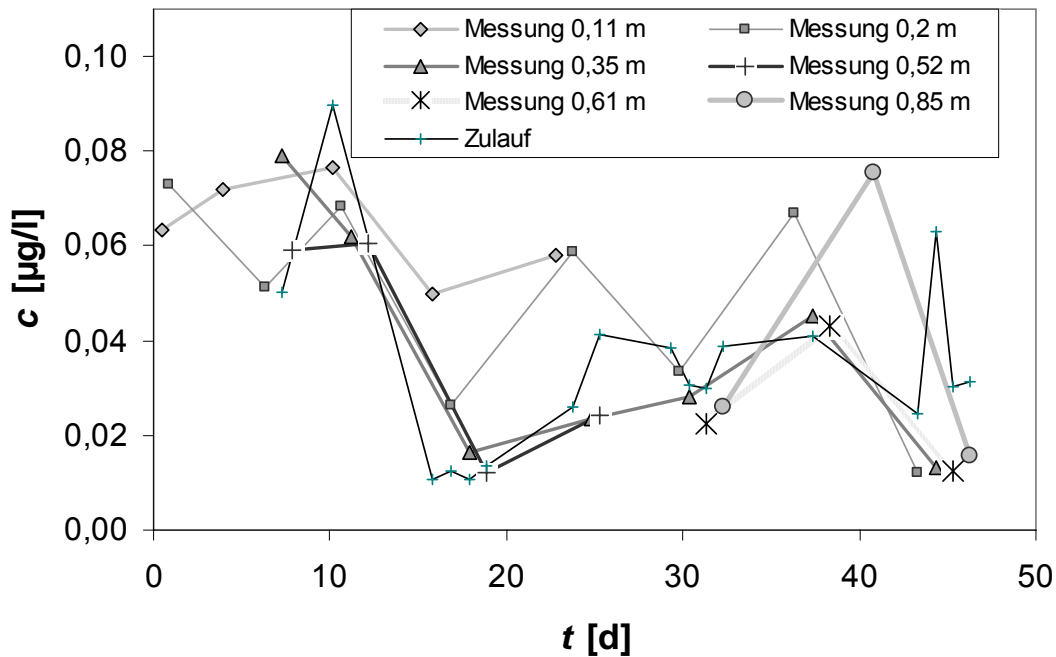


Abbildung 6-20: Messergebnisse der Industriechemikalie MK

Auf Grundlage von Gleichgewichtsversuchen [NOW07] [NOW07A] mit vergleichbarer Abwassermatrix kann mit gewissen Einschränkungen eine Einordnung der Adsorptionseigenschaften dieser Stoffe bzgl. ihrer Abwasserrelevanz vorgenommen werden. Bei Ermittlung der Isothermen wurde eine bzgl. der Adsorptionseigenschaften ähnliche Pulveraktivkohle verwendet, sodass bis auf den Einfluss der Partikelgröße auf das Adsorptionsgleichgewicht und dem Einfluss der Adsorptionskinetik auf das Durchbruchverhalten eine Übertragbarkeit der verschiedenen Versuchsansätze qualitativ gerechtfertigt ist. Allerdings ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die ermittelten absoluten Freundlich-Konstanten der Einzelstoffe immer im engen Zusammenhang mit der vorliegenden Hintergrundmatrix zu bewerten sind.

In Tabelle 6-5 sind die durch die Gleichgewichtsversuche ermittelten Freundlich-Parameter des Blutfettsenkens Bezafibrat und der Industriechemikalien TCPP und TC denen der Pharmazeutika Phenazon und Diclofenac gegenübergestellt.

Tabelle 6-5: Aus Gleichgewichtsdaten ermittelte Freundlichparameter

Adsorptiv	$K [^1]$	$n [-]$
Phenazon	266	0,49
Bezafibrat	241	0,23
TCPP	200	0,23
TC	191	0,12
Diclofenac	147	0,21

DOC-Komp. 1	18	0,25
DOC-Komp. 2	57	0,25
DOC-Komp. 3	302	0,25

<sup>1</sup> [(mg<sub>DOC</sub>/g)/(mg<sub>DOC</sub>/l)<sup>n</sup>]

Da das Adsorptionsverhalten im Aktivkohlefestbett von Phenazon nach quantitativer Auswertung mit  $K_{\text{Phenazon}} = 95,17$  (s. Tabelle 6-4) als verhältnismäßig gut zu bewerten ist und Diclofenac signifikant besser als Sulfamethoxazol ( $K_{\text{Sulfamethoxazol}} = 86,78$ , s. Tabelle 6-4) aus der Wasserphase entfernt wird (s. Abbildung 6-18), kann mit einiger Berechtigung darauf geschlossen werden, dass die Adsorbierbarkeiten der drei oben genannten Stoffe in die gleiche Größenordnung einzuordnen sind. Auf Grund des dargestellten Zusammenhangs ist davon auszugehen, dass bei den diskutierten Stoffen keine Relevanz für die Bemessung der Adsorptionskolonne besteht.

Die im Rahmen dieser Arbeit als Gegenstand der Untersuchung stehenden Estrogene sind  $17\alpha$ -Estradiol,  $17\beta$ -Estradiol, Estriol, Estron und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol. Alle fünf Spurenstoffe waren im größten Teil der Abwasserproben in einer Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert worden. Von 75 Messungen bzgl. dieser Parameter wurden in 8 % der Proben Konzentrationen detektiert, die größer als die Bestimmungsgrenze sind. Diese geringen Konzentrationen erlauben keine eindeutige Bestimmung der Durchbruchkurven und werden für weitere Betrachtungen nicht verwendet.

## 6.9 Kostenschätzung

Auf Grundlage des experimentell ermittelten Adsorptionsverhaltens der diskutierten Spurenstoffe in einem Pilotfestbettadsorber wird zur Vorbereitung einer Kostenschätzung (s. Kapitel 7) die Grobauslegung für eine großtechnischen Adsorptionskolonne durchgeführt. Hierfür wird das Spurenstoffverhalten per Aufskalierung vorausberechnet. Die für das hier zu verwendende Modell der FHD (s. Kapitel 6.3.1) benötigten Adsorptionsparameter entsprechen denen aus Kapitel 6.8.

Für eine realitätsnahe Kolonnen-Grobbauslegung wird die charakteristische (also tatsächlich gemessene) Kläranlagenablauf- bzw. Adsorberzulaufkonzentration sowie das entsprechende charakteristische Adsorptionsverhalten der Spurenstoffe betrachtet. Das Umweltbundesamt Berlin schlägt für alle generell im Wasser unerwünschten Stoffe, deren ökotoxikologische Daten noch nicht vorliegen, einen Orientierungswert von  $c_{\text{Spur}} = 0,1 \mu\text{g/l}$  vor [UNI06]. Die Adsorberzulaufkonzentration liegt bei einem Großteil der in dieser Arbeit betrachteten Stoffe im einstelligen  $\mu\text{g/l}$  – Bereich vor, was gemäß Empfehlung des Umweltbundesamt Berlin einer 90 % -igen Elimination entspricht. Der Adsorber gilt demnach als durchgebrochen, wenn  $c/c_0 = 0,1$  beträgt, was als ein Abbruchkriterium für sämtliche Stoffe zugrunde gelegt wird. Diese Festbeschreibung ist notwendig, um auch Stoffe zu bewerten und zu vergleichen, deren Konzentration  $c_0 < 1 \mu\text{g/l}$  ist.

In Abbildung 6-21 sind exemplarisch für vier Spurenstoffe die simulierten Durchbruchverhalten in einem Adsorber mit für die Trinkwasseraufbereitung typischen Dimensionen (s. Tabelle 6-1, rechte Spalte) dargestellt.

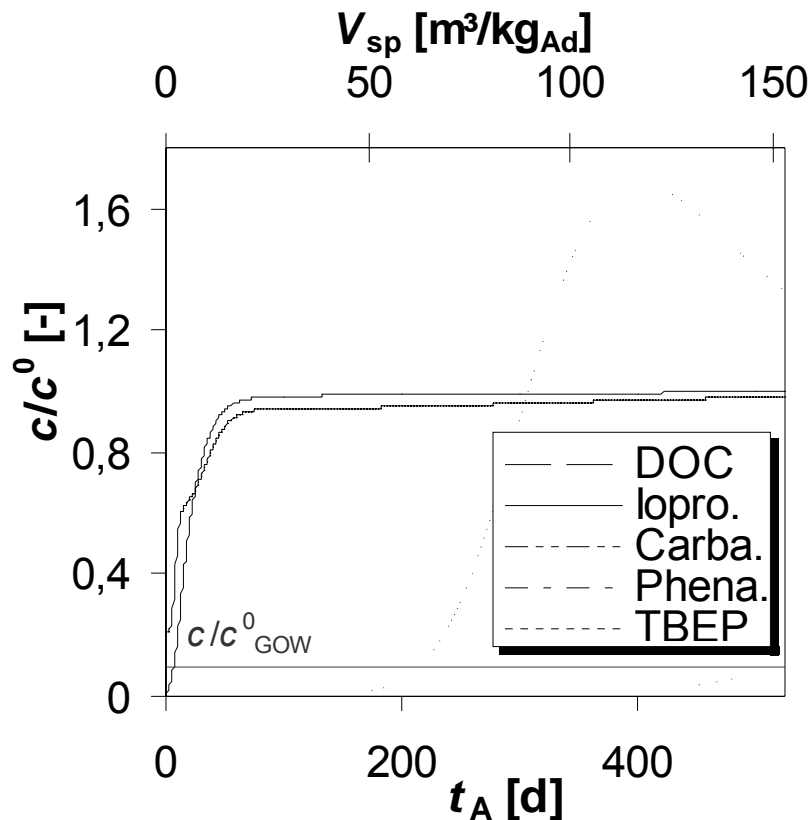


Abbildung 6-21: Auftragung der normierten Ablaufkonzentrationen, bzw. des spezifischen Durchsatzes (Sekundärachse) über die Adsorberlaufzeit (Betriebsparameter:  $L_A = 2$  m,  $v_A = 10$  m/h)

Um bei den Untersuchungen im Hinblick auf eine Betriebsmittelschätzung eine möglichst große Stoffpalette und entsprechend allgemein gültige Trends erfassen zu können, decken die ausgewählten Stoffe ein breites Spektrum unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften ab. So werden mit  $t_{A,Iopromid} = 7$  d ( $V_{sp} = 2$   $m^3/kg$ ) bzw.  $t_{A,TBEP} = 525$  d ( $V_{sp} = 153$   $m^3/kg$ ) stark differierende Adsorberstandzeiten bzw. spezifische Durchsätze prognostiziert. Die Simulationsergebnisse der übrigen Spurenstoffe sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.



## 7 Kostenbetrachtung

### 7.1 Annahmen und Randbedingungen

In der Wasserrahmenrichtlinie werden Gewässerimmissionsschutzziele formuliert. Überwachungswerte, die den Eintrag an organischen Spurenstoffen limitieren und damit maßgeblich die Auslegung der Anlagen bestimmen, liegen derzeit nicht vor. Die Auslegung für eine einer konventionellen Kläranlage nachgeschaltete Aktivkohlefilter- oder Ozonierungsstufe basiert aus diesem Grund auf den Filterstandzeiten bzw. Ozoneinträgen, mit denen in den halbtechnischen Versuchen eine große Bandbreite an organischen Spurenstoffen eliminiert wurde.

Im Rahmen der Kostenermittlung werden drei Modellkläranlagen der Größen 50.000 E (GK 4), 100.000 E (GK 4) und 1.000.000 E (GK 5) betrachtet. Der Bilanzierungsraum beschränkt sich auf die Untersuchung der Varianten A, B und C (Abbildung 7-1).

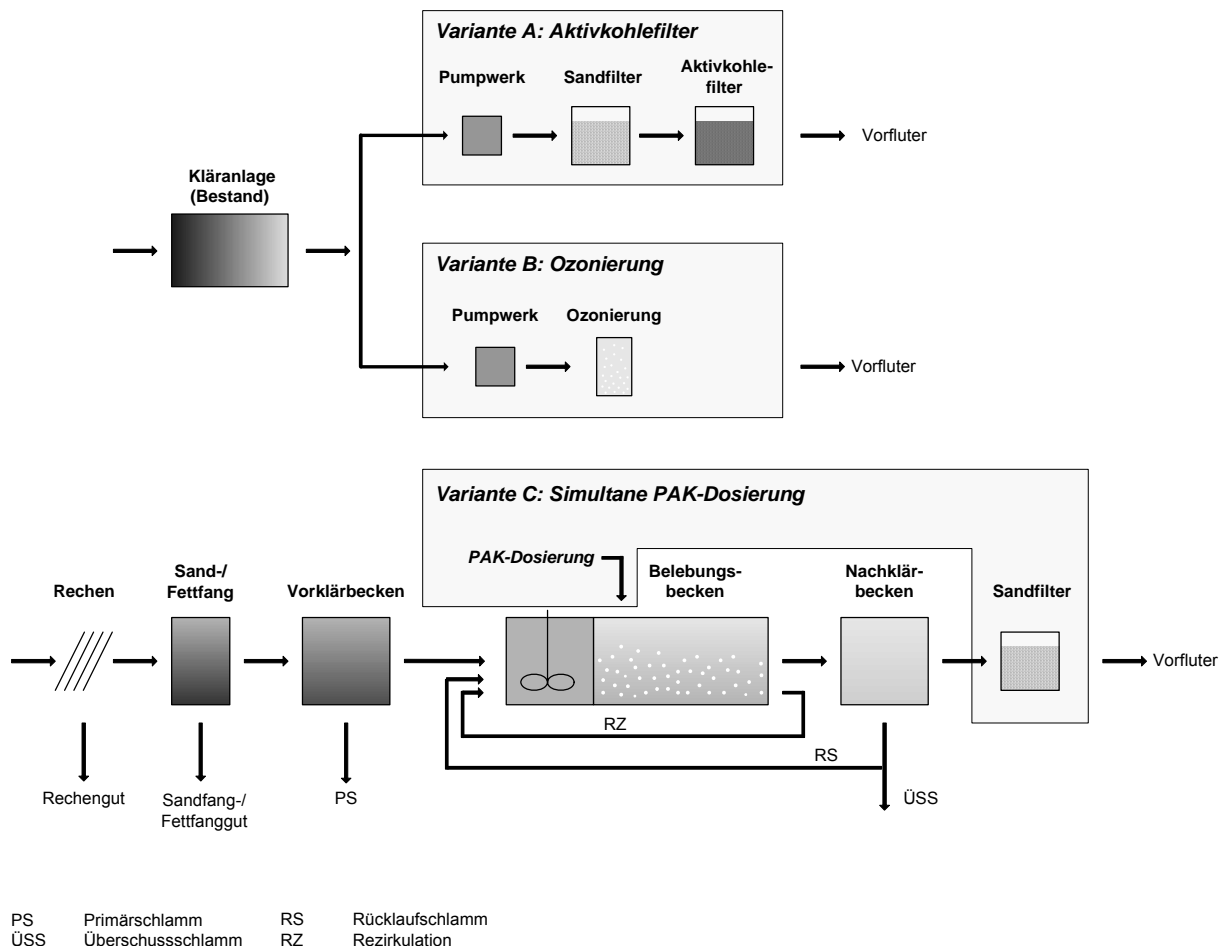


Abbildung 7-1: Bilanzierungsräume der weitestgehenden Spurenstoffelimination

Bei der Variante A und B wird davon ausgegangen, dass der Kläranlagenablauf der bestehenden Kläranlage bzw. der Zulauf zu den Verfahrensstufen Aktivkohlefilter und Ozonung den Anforderungen der Abwasserverordnung entspricht. Für den Zulauf werden weiterhin ein AFS-Gehalt von < 20 mg/l und - abgeleitet von den TOC-Jahresmittelwerten der Messwerte aus der amtlichen Überwachung in NRW [MUN06] - ein mittlerer DOC-Gehalt von 12 mg/l angenommen.

### Volumenströme

Die Auslegung der Reinigungsstufen und somit die Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten basiert auf den in Tabelle 7-1 ausgewiesenen Volumenströmen. Dabei wird für die Modellkläranlagen der GK 4 von einem spezifischen Wasserverbrauch  $w_s = 150 \text{ l}/(\text{E} \cdot \text{d})$  ausgegangen. Der Fremdwasseranfall  $Q_f$  wird hier mit  $0,6 \cdot Q_s$  abgeschätzt. Für die Modellkläranlage der GK 5 werden zur Ermittlung der Volumenströme ein  $w_s$  von  $125 \text{ l}/(\text{E} \cdot \text{d})$  und ein  $Q_f$  von  $0,3 \cdot Q_s$  zu Grunde gelegt.

Tabelle 7-1: Volumenströme der Modellkläranlagen

	Einheit	Modellkläranlage [E]		
		50.000	100.000	1.000.000
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	m³/a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	m³/a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$	m³/h	1.000	2.000	15.500
Trockenwetterzufluss $Q_{t,h}$	m³/h	600	1.200	8.500

Annahmen:  $Q_s = w_s/x, x = 18\text{h}$      $Q_{a1} = 365 \cdot w_s/1000$     [IVA06]

$Q_t = Q_s + Q_f$      $Q_{a2} = 1,45 \cdot (Q_{a1} + 0,6 \cdot Q_{a1})$     [IVA06]

$Q_m = 2 \cdot Q_{s,18} + Q_{f,24}$      $Q_{a2} = 1,45 \cdot (Q_{a1} + 0,3 \cdot Q_{a1})$

In NRW sind derzeit ca. 97 % bzw. 17,6 Millionen Einwohner an die öffentliche Kanalisation angeschlossen. Das Kanalnetz besteht zu ca. 50 % aus Mischwasserkanälen. [SBA06] Aus diesem Grund werden die betrachteten Modellkläranlagen zur Behandlung des Mischwassers ausgelegt. Ausnahme bildet Variante C. Hier wird die Zudosierungsmenge der Suspension über den Trockenwetterzufluss ermittelt.

### Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten

Für die Varianten A, B und C werden die Investitions- und Betriebskosten ermittelt. Grundlage der Kostenermittlung sind die Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser [LAW05]. Die Investitionskosten werden auf Jahreskosten umgerechnet. In einem ersten Schritt werden die Reinvestitionen berücksichtigt, die in dem betrachteten Zeitraum von 30 Jahren nach den in Tabelle 7-2 aufgeführten Nutzungszeiträumen

für die Maschinenteknik nach 15 Jahren und für die E-MSR-Technik nach 10 und 20 Jahren erforderlich sind. Zur Bestimmung des Investitionskostenbarwertes werden diese mittels des Diskontierungsfaktors  $DFAKE_{(i;n)}$  auf den Bezugszeitpunkt umgerechnet.

Tabelle 7-2: Nutzungszeiträume

	Nutzungszeitraum
<b>Bautechnik</b>	30 Jahre
<b>Maschinenteknik</b>	15 Jahre
<b>E-MSR-Technik</b>	10 Jahre

Von der Berücksichtigung einer Preissteigerungsrate bei der Ermittlung der Reinvestitionskosten wird abgesehen. In den Kosten ist weiterhin die gesetzliche Umsatzsteuer nicht enthalten. Über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor  $KFAKR_{(i;n)}$  erfolgt die Umrechnung des Investitionskostenbarwerts in gleichförmige Kostenreihen bezogen auf die Nutzungsdauer von 30 Jahren. Den Berechnungen wird der von den Leitlinien empfohlene Zinssatz von real 3 % zu Grunde gelegt.

Die Jahreskosten werden für den Fall eines in der Kommune vorhandenen Gebührensplittings auf den jährlichen Schmutzwasseranfall bezogen. Für den Fall, dass kein Gebührensplitting vorliegt, sind die Kosten bezogen auf den jährlichen Abwasseranfall heranzuziehen. Grundsätzlich sind die spezifischen Kosten losgelöst von der zu entrichtenden Abwassergebühr zu betrachten.

Bei der Kostenkalkulation wird davon ausgegangen, dass der für die Bau- und Maschinenteknik benötigte Platzbedarf sowie eine entsprechende Infrastruktur zur Integration in die bestehende Abwasserbehandlungsanlage vorhanden sind. Von Erschwernissen wie z.B. einem hohen Grundwasserspiegel oder ein felsiger Untergrund, die spezielle Bauweisen erfordern, wird abgesehen.

Für die Betonbauwerke zur Sandfiltration bzw. für die Oxidationsstufe werden Kosten von 350 €/m<sup>3</sup> bei den Modellkläranlagen der GK 4 und 280 €/m<sup>3</sup> bei der Modellkläranlage der GK 5 veranschlagt. Da die Zulaufpumpwerke den Bauwerken angegliedert sind und damit keine eigenständige Bauwerke darstellen, werden auch hier diese Kosten zur Ermittlung der Investitionskosten angesetzt.

Der Energiebedarf der Anlagenkomponenten Sandfiltration, Ozonerzeugung und Aktivkohlefilter wird seitens einschlägiger Hersteller angegeben bzw. durch Anwendung des in Kapitel 6.3.1 beschriebenen FHD-Modell ermittelt. Der Energiebedarf [kWh/a] der Zulaufpumpwerke wird nach [WAG01] mit der folgenden Formel berechnet:

$$EP = Q_{a2} \cdot H \cdot 9,81 / (3600 \cdot q_P) \quad \text{Gl. 7-1}$$

- $H$ : Förderhöhe [m]  
 $Q_{a2}$ : Jahresabwassermenge [m<sup>3</sup>/a];  
 $q_P$ : Pumpenwirkungsgrad (wird mit 0,7 angenommen)

Zur Bereitstellung des Energiebedarfs wird davon ausgegangen, dass die auf den Kläranlagen vorhandenen Schaltanlagen erweiterbar sind. Anschlusskosten durch ein Energieversorgungsunternehmen sind nicht berücksichtigt. Zur Ermittlung der Betriebskosten wird für Strom ein Arbeitspreis von 0,10 €/kWh kalkuliert.

Den zu den Betriebskosten zählenden Personalkosten wird ein mittlerer Lohn von 55.000 €/(Person • a) zu Grunde gelegt. Der angesetzte Personalbedarf für die Varianten A, B und C wird abgeschätzt. Werden die einzelnen Anlagenkomponenten separat betrachtet ergibt sich ein Einschichtsystem für die Modellkläranlage der GK 5. In Kombination mit den anderen Anlagenkomponenten in den unterschiedlichen Varianten ist jedoch der Betrieb eines Mehrschichtsystems möglich.

Die genannten Randbedingungen bedürfen einer separaten Einzelfallprüfung und die hier ermittelten Grenzkosten dienen lediglich zur Orientierung. Aufgrund der Grenzkostenbetrachtungen wird der evtl. erforderliche Bedarf an Platz bzw. Unterstützungspersonal (z.B. im Analytiklabor) in finanzieller Hinsicht nicht berücksichtigt. Sie beziehen sich auf die ausgelegten Modellkläranlagen und sind für jede Kläranlage den spezifischen Bedingungen vor Ort entsprechend anzupassen.

## 7.2 Variante A: Elimination der Spurenstoffe durch ein nachgeschaltete GAC-Aktivkohlefilter

Für den wirtschaftlichen Betrieb des GAC-Aktivkohlefilters sind AFS-Konzentrationen < 10 mg/l erforderlich. Aufgrund von AFS-Konzentrationen im Ablauf einer Kläranlage von < 20 mg/l wird eine vorgeschaltete Sandfiltration (kontinuierlich gespülter Sandfilter) vorgesehen, die diese Zulaufkonzentration von < 10 mg AFS/l sicherstellt. Die Sandfiltration wird über ein Zulaufpumpwerk beschickt. Die Investitionskosten und die jährlichen Kapitalkosten in Abhängigkeit von der Kläranlagengröße sind in Tabelle 7-3 dargestellt.

Tabelle 7-3: Investitions- und Betriebskosten für das Zulaufpumpwerk zum Sandfilter

	Einheit	Modellkläranlage [E]		
		50.000	100.000	1.000.000
<u>Auslegungsgrößen</u>				
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000

Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$	$m^3/h$	1.000	2.000	15.500
Förderhöhe	m	2,0	2,0	2,0
<b>Investitionskosten</b>				
<u>Bautechnik</u>				
Zulaufpumpwerk (einschl. Abdeckung)	$m^3$	50	100	800
	$€/m^3$	350	350	280
	€	17.500	35.000	224.000
Schaltraum E-Technik (pauschal)	€	7.000	10.000	15.000
<b>Summe Bautechnik</b>	<b>€</b>	<b>24.500</b>	<b>45.000</b>	<b>239.000</b>
<u>Maschinenteknik</u>				
Zulaufpumpwerk	€	90.000	135.000	250.000
<b>Summe Maschinenteknik</b>	<b>€</b>	<b>90.000</b>	<b>135.000</b>	<b>250.000</b>
<u>E-MSR Technik</u>				
Zulaufpumpwerk	€	35.000	45.000	100.000
<b>Summe E-MSR Technik</b>	<b>€</b>	<b>35.000</b>	<b>45.000</b>	<b>100.000</b>
<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>€</b>	<b>149.500</b>	<b>225.000</b>	<b>589.000</b>
Zinssatz (i)	%	3,0%	3,0%	3,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik ( $n_b$ )	a	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinenteknik ( $n_m$ )	a	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik ( $n_e$ )	a	10	10	10
Diskontierungsfaktor Maschinen- technik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinenteknik	€	57.767	86.651	160.465
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik	€	26.043	33.484	74.409
	€	19.379	24.916	55.368
<b>Summe der Investitionskostenbarwerte</b>	<b>€</b>	<b>252.700</b>	<b>370.100</b>	<b>879.200</b>
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	0,0510
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>12.900</b>	<b>18.900</b>	<b>44.900</b>
<b>Betriebskosten</b>				
<u>Energiekosten</u>				
Energieverbrauch Zulaufpump- werk	kWh/a	49.000	99.000	670.000
Energiekosten Strom	€/kWh	0,10	0,10	0,10
<b>Summe der jährlichen Energiekosten</b>	<b>€/a</b>	<b>4.900</b>	<b>9.900</b>	<b>67.000</b>
<u>Instandhaltung</u>				
<b>Instandhaltungskosten (2,0 % der Investiti- onskosten)</b>	<b>€/a</b>	<b>3.000</b>	<b>4.500</b>	<b>11.800</b>
<u>Personalkosten</u>				
Benötigte Personenjahre	MJ	0,15	0,30	1,00
	€/MJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>8.250</b>	<b>16.500</b>	<b>55.000</b>
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>16.200</b>	<b>30.900</b>	<b>133.800</b>

Gesamtkosten				
Summe jährliche Kosten	€/a	29.100	49.800	178.700
spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)	€/m <sup>3</sup>	0,011	0,009	0,004
spezifische Kosten (abwasserbezogen)	€/m <sup>3</sup>	0,005	0,004	0,002

Das Pumpwerk zum Sandfilter kostet für die modellierten Kläranlagen zwischen 29.100 €/a und 178.700 €/a. Bezogen auf die jährlich anfallende Schmutzwasser- und Abwassermenge ergeben sich gerundet spezifische Kosten von 0,01 €/m. Die Betriebskosten nehmen bei der Modellkläranlage der GK 5 75 % der Gesamtkosten ein. Bei der kleinen Kläranlage ist das Verhältnis zwischen Invest- und Betriebskosten nahezu gleich, bei der mittleren Kläranlage machen die Betriebskosten schon 62 % der Gesamtkosten aus.

Auslegungsgröße des kontinuierlich gespülten Sandfilters ist der jährliche Abwasseranfall  $Q_{a,2}$ . Der Sandfilter wird bei hohen Durchsatzmengen in mehreren Filtereinheiten in ein Betonbecken gesetzt (Abbildung 7-2). Auf diese Weise ergibt sich ein zusammenhängendes Filterbett.

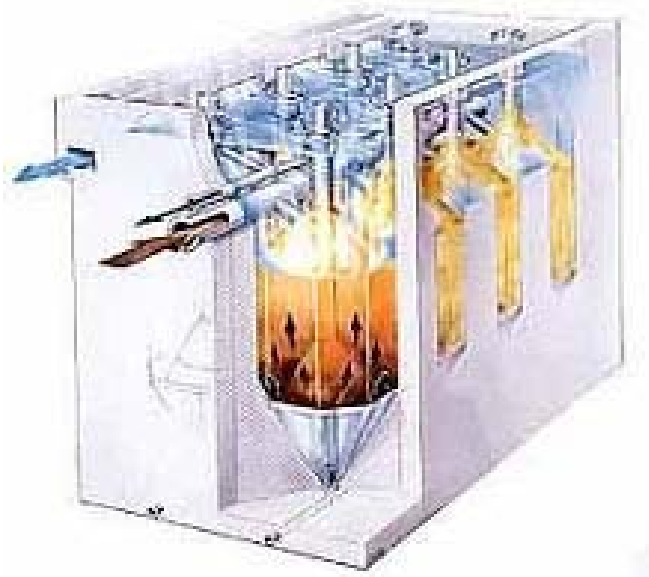


Abbildung 7-2: Kontinuierlich gespülter Sandfilter in Betonbauweise [EAR07]

Das Abwasser durchströmt das Sandbett von unten nach oben und verlässt den Filter durch einen Filtratüberlauf. Der verschmutzte Sand wird von einer im Einlaufrohr sitzenden Mammutpumpe in den oben im Filter angebrachten Sandwäscher transportiert. Der gereinigte Sand fällt auf das Filterbett zurück und das Spülwasser wird abgezogen [EAR07].

In Tabelle 7-4 sind die Investitions- und Betriebskosten für einen kontinuierlich gespülten Sandfilter dargestellt.

Tabelle 7-4: Investitions- und Betriebskosten für einen kontinuierlich gespülten Sandfilter

		Modellkläranlage [E]			
		Einheit	50.000	100.000	1.000.000
<b>Auslegungsgrößen</b>					
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$		m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$		m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$		m <sup>3</sup> /h	1.000	2.000	15.500
empfohlene Filterfläche ca.		m <sup>2</sup>	72	144	1.200
Oberflächenbelastung		m/h	14	14	14
max. Spülwasssermenge		m <sup>3</sup> /h	54	108	840
Spülwasssermenge ca.		m <sup>3</sup> /h	17	34	264
max. Druckluftbedarf		Nm <sup>3</sup> /min	132	264	2.050
Druckluftbedarf ca.		Nm <sup>3</sup> /min	50,0	100,0	775
<b>Investitionskosten</b>					
<b>Bautechnik</b>					
Betonbecken		€	190.000	350.000	3.100.000
inkl. 20 Fuß Container		€	ja	ja	nein
Flachbau		€			100.000
<b>Summe Bautechnik</b>		€	<b>190.000</b>	<b>350.000</b>	<b>3.200.000</b>
<b>Maschinenteknik</b>					
Filtereinbauten, Mammutpumpen, Bühnenkonst., Verrohrung, Druckluftanlage inkl. EMSR, Schraubenkompressoren, etc		€	255.000	465.000	3.487.500
<b>Summe Maschinenteknik</b>		€	<b>255.000</b>	<b>465.000</b>	<b>3.487.500</b>
<b>E-MSR Technik</b>					
E-Verteilung		€	30.000	40.000	180.000
Visualisierung (pauschal)		€	25.000	30.000	50.000
<b>Summe E-MSR Technik</b>		€	<b>55.000</b>	<b>70.000</b>	<b>230.000</b>
<b>Summe Investitionskosten</b>		€	<b>500.000</b>	<b>885.000</b>	<b>6.917.500</b>
Zinssatz (i)		%	3,0%	3,0%	3,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik ( $n_b$ )		a	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinenteknik ( $n_m$ )		a	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik ( $n_e$ )		a	10	10	10
Diskontierungsfaktor Maschinenteknik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinenteknik		€	163.674	298.465	2.238.487
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik		€	40.925	52.086	171.141
		€	30.452	38.758	127.346
<b>Summe der Investitionskostenbarwerte</b>		€	<b>735.100</b>	<b>1.274.300</b>	<b>9.454.500</b>
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	0,0510	0,0510

<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>37.500</b>	<b>65.000</b>	<b>482.400</b>
<b>Betriebskosten</b>				
Energiekosten				
Energieverbrauch (10 Wh/m <sup>3</sup> , Herstellerangabe)	kWh/a	63.500	127.000	860.000
Energiekosten	€/kWh	0,10	0,10	0,10
<b>Summe der jährlichen Energiekosten</b>	<b>€/a</b>	<b>6.350</b>	<b>12.700</b>	<b>86.000</b>
Instandhaltung				
<b>Instandhaltungskosten (1,0 % der Investitionskosten)</b>	<b>€/a</b>	<b>5.000</b>	<b>8.850</b>	<b>69.175</b>
Personalkosten Anlagenbetrieb				
Benötigte Personenjahre	PJ	0,30	0,30	0,90
	€/PJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>16.500</b>	<b>16.500</b>	<b>49.500</b>
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>27.900</b>	<b>38.100</b>	<b>204.700</b>
<b>Gesamtkosten</b>				
<b>Summe jährliche Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>65.400</b>	<b>103.100</b>	<b>687.100</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,024</b>	<b>0,019</b>	<b>0,015</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,010</b>	<b>0,008</b>	<b>0,008</b>

Ein kontinuierlich gespülter Sandfilter verursacht Kosten zwischen 65.400 €/a und 687.100 €/a. Die Betriebskosten nehmen dabei einen geringeren Anteil an den Gesamtkosten ein als die Investitionskosten. Dieser beträgt 43 % bei der Modellkläranlage mit einer Ausbaugröße von 50.000 E und liegt bei der Modellkläranlage mit 1.000.000 € bei 30 % der jährlichen Kosten. Bezogen auf die Schmutzwassermenge ergeben sich spezifische Kosten von rd. 0,02 €/m<sup>3</sup>, auf die jährlich anfallende Abwassermenge von rd. 0,01 €/m<sup>3</sup> für alle drei Modellkläranlagen.

In NRW verfügen ca. 17 % der Kläranlagen über eine Filtrationsstufe [SBA06], so dass sich nicht für jede Kläranlage der Neubau einer Filtrationsanlage wie hier vorgesehen ergibt.

Das Aktivkohlefilter wird auf den Mischwasserzufluss  $Q_m$  ausgelegt und wie der Sandfilter in Betonbauweise gefertigt. Das Filter wird als Einschichtfilter mit einer Filterbetthöhe von 2 m und einer Beckenhöhe von 3 m kalkuliert. Die Investitionskosten für dieses Filter können mit ca. 16.500 €/m<sup>2</sup> Filterfläche für die kleinen Modellkläranlagen und mit ca. 12.500 €/m<sup>2</sup> Filterfläche für die große Modellkläranlage abgeschätzt werden. Davon fallen ca. 50 % der Kosten auf die Bautechnik, ca. 30 % auf die Maschinenteknik und ca. 20 % auf die E-MSR-Technik.

Auf Grundlage der durchgeführten Berechnungen mit dem FHD-Modell wird die Filterstandzeit mit 190 Tagen ( $H_F = 2$  m,  $v_F = 10$  m/h (Mischwasserzufluss)) angenommen. Innerhalb dieser Filterstandzeit kann eine große Bandbreite der organischen Schadstoffe im Filterbett zurückgehalten werden.



Der Energieverbrauch und die damit verbundenen Energiekosten resultieren aus den Pumpen, die das Filter beschicken und die Aktivkohle ein- und rückspülen. Die Auslegung der Pumpen wird maßgeblich vom Druckverlust des Festbettadsorbers beeinflusst. Der Druckverlust  $\Delta p$  [kg/(m · s<sup>2</sup>)] lässt sich mit der Gleichung von ERGUN [SON85] berechnen (s. Gl. 7-2).

$$\Delta p = 0,4167 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_F)^2}{\varepsilon_F^3} \cdot \rho_W \cdot \nu_W \cdot v_F \cdot \frac{L_F}{d_F^2} + 1,35 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_F)}{\varepsilon_F^3} \cdot \rho_W \cdot v_F^2 \cdot \frac{L_F}{d_F} \quad \text{Gl. 7-2}$$

$\varepsilon$	=	0,402809 (Porosität)
$\rho_W$	=	998,21 kg/m <sup>3</sup> (Dichte Wasser bei 20°C)
$\nu_W$	=	0,00000100367 m <sup>2</sup> /s (kinematische Viskosität)
$v_F$	=	10 m/h (Fließgeschwindigkeit)
$L_F$	=	2 m (Filterbetthöhe)
$d_F$	=	11,28 m; 15,96 m; 44,42 m (Durchmesser Filterbett)

Die Leistung der Pumpe [Wh] ergibt sich aus der nachfolgenden empirisch ermittelten Gleichung von ROMERO-HERNANDEZ [ROM05] (s. Gl. 7-3):

$$W_{Pum} = 3 \cdot \dot{V} \cdot \frac{\Delta p + 0,0097 \cdot L_F}{36 \cdot \eta_{Pum}} \quad \text{Gl. 7-3}$$

$\dot{V}$	=	1.000 m <sup>3</sup> /h, 2.000 m <sup>3</sup> /h, 15.500 m <sup>3</sup> /h (Volumenstrom)
$\Delta p$	=	Druckverlust [bar]
$L_F$	=	2 m (Filterbetthöhe)
$\eta_{Pum}$	=	0,60 (Wirkungsgrad)

Die Wasserkosten ergeben sich aus dem Einspülen und Rückspülen der Aktivkohle vor Inbetriebnahme des Filters. Aus Erfahrungswerten [GIM00] wird pro m<sup>3</sup> Aktivkohle eine Wassermenge von 9,2 m<sup>3</sup>/a benötigt. Es wird davon ausgegangen, dass das Spülwasser anschließend zur Behandlung in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet wird und hier Abwasserbehandlungskosten anfallen. Diese Kosten können je nach Anlagengröße und Ausbauzustand stark variieren. Für die Berechnung der Wasserkosten, die sich aus dem Trinkwasserpreis und den Abwasserbehandlungskosten zusammensetzen, werden 30 €/m<sup>3</sup> Aktivkohle angenommen.

In Tabelle 7-5 sind die Investitions- und Betriebskosten für ein Aktivkohlefilter dargestellt.

Tabelle 7-5: Investitions- und Betriebskosten für ein Aktivkohlefilter

			Modellkläranlage [E]		
			50.000	100.000	1.000.000
		Einheit			
<b>Auslegungsgrößen</b>					
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$		m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$		m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasseranfall $Q_{m,h}$		m <sup>3</sup> /h	1.000	2.000	15.500
Filterlaufzeit (Phenanzon)		d	190	190	190
<b>Investitionskosten</b>					
Filterflächen		m <sup>2</sup>	100	200	1.550
		€/m <sup>2</sup>	16.500	16.500	12.500
		€	1.650.000	3.300.000	19.375.000
<b>Kosten Filter, davon</b>					
Bautechnik (50 % Gesamtinvest.)		€	825.000	1.650.000	9.687.500
Maschinentechnik ( 30 % Gesamtinvest.)		€	495.000	990.000	5.812.500
E-MSR-Technik (20 % Gesamtinvest.)		€	330.000	660.000	3.875.000
<b>Summe Investitionskosten</b>		<b>€</b>	<b>1.650.000</b>	<b>3.300.000</b>	<b>19.375.000</b>
Zinssatz (i)		%	3,0%	3,0%	3,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik (nb)		a	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinentechnik (nm)		a	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik (ne)		a	10	10	10
Diskontierungsfaktor Maschinentechnik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinentechnik		€	317.721	635.441	3.730.811
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik		€	245.550	491.099	2.883.349
		€	182.714	365.429	2.145.510
<b>Summe der Investitionskostenbarwerte</b>		<b>€</b>	<b>2.396.000</b>	<b>4.792.000</b>	<b>28.134.700</b>
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	0,0510	0,0510
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>		<b>€/a</b>	<b>122.200</b>	<b>244.500</b>	<b>1.435.400</b>
<b>Betriebskosten</b>					
<b>Instandhaltung</b>					
<b>Instandhaltungskosten (2,5% der Investitionskosten)</b>		<b>€/a</b>	<b>41.300</b>	<b>82.500</b>	<b>484.400</b>
<b>Kosten Aktivkohle</b>		<b>€/a</b>	<b>196.800</b>	<b>373.600</b>	<b>2.340.400</b>
<b>Wasserkosten (Ein- bzw. Rückspülung)</b>		<b>€/a</b>	<b>11.600</b>	<b>23.400</b>	<b>183.500</b>
<b>Energiekosten</b>					
Energieverbrauch		kWh/a	48.000	97.000	763.000
Energiekosten Strom		€/kWh	0,10	0,10	0,10
<b>Summe der jährlichen Energiekosten</b>		<b>€/a</b>	<b>4.800</b>	<b>9.700</b>	<b>76.300</b>
<b>Personalkosten Anlagenbetrieb</b>					

Benötigte Personenjahre	PJ	1,5	1,5	2,0
	€/PJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>82.500</b>	<b>82.500</b>	<b>110.000</b>
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>337.000</b>	<b>571.700</b>	<b>3.194.600</b>
<b>Gesamtkosten</b>				
<b>Gesamtsumme der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>459.200</b>	<b>816.200</b>	<b>4.630.000</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,168</b>	<b>0,149</b>	<b>0,101</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,072</b>	<b>0,064</b>	<b>0,054</b>

Der Betrieb eines Aktivkohlefilters zeichnet sich durch hohe Betriebskosten aus. Der wesentliche Kostenverursacher ist hier die Aktivkohle. Bei kalkulierten Aktivkohlepreisen von ca. 0,92 €/kg für die Kläranlage der Größenklasse 5 sowie ca. 1,22 €/kg (50.000 E) bzw. 1,15 €/kg (100.000 E) ergeben sich zur Bereitstellung der Aktivkohle Kosten von 196.800 € bis 2.340.400 € pro Jahr. In den Kosten enthalten sind der An- und Abtransport der Kohle sowie der nicht zu vermeidende Gewichtsverlust von 5 - 10 % durch Abbrand bzw. Abrieb im Reaktivierungssofen.

Die jährlichen Kosten für den Betrieb eines Aktivkohlefilters belaufen sich auf 459.200 € bis 4.630.000 €. Die Betriebskosten machen folglich mehr als 69 % der Gesamtkosten aus. Umgerechnet auf die Jahresschmutzwassermenge ergeben sich 0,17 €/m<sup>3</sup> bis 0,10 €/m<sup>3</sup>, bezogen auf die jährlich anfallende Abwassermenge 0,07 €/m<sup>3</sup> bis 0,05 €/m<sup>3</sup>.

### 7.3 Variante B: Ozonung

Für die Ozonung des Kläranlagenablaufs wird keine vorgeschaltete Filtration vorgesehen, da ein AFS-Gehalt von < 20 mg/l keinen signifikanten Einfluss auf den Ozonbedarf hat [HUB05].

Zur Förderung der Abwassermenge zur Oxidationsstufe ist ein Zulaufpumpwerk vorgesehen entsprechend dem Zulaufpumpwerk zur Sandfiltration. Ein Unterschied besteht lediglich in der mit 1 m geringer angenommenen Förderhöhe. Die Auslegungsgrößen sowie die Investitions- und Betriebskosten sind der Tabelle 7-6 zu entnehmen.

Tabelle 7-6: Investitions- und Betriebskosten für das Zulaufpumpwerk zur Ozonungsstufe

	Einheit	Modellkläranlage [E]		
		50.000	100.000	1.000.000
<b>Auslegungsgrößen</b>				
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$	m <sup>3</sup> /h	1.000	2.000	15.500

Förderhöhe		m	1,0	1,0	1,0
<b>Investitionskosten</b>					
<u>Bautechnik</u>					
Zulaufpumpwerk (einschl. Abdeckung)		m <sup>3</sup>	50	100	800
		€/m <sup>3</sup>	350	350	280
		€	17.500	35.000	224.000
Schaltraum E-Technik (pauschal)		€	7.000	10.000	15.000
<b>Summe Bautechnik</b>		€	<b>24.500</b>	<b>45.000</b>	<b>239.000</b>
<u>Maschinentechnik</u>					
Zulaufpumpwerk		€	80.000	125.000	230.000
<b>Summe Maschinentechnik</b>		€	<b>80.000</b>	<b>125.000</b>	<b>230.000</b>
<u>E-MSR Technik</u>					
Zulaufpumpwerk		€	30.000	40.000	90.000
<b>Summe E-MSR Technik</b>		€	<b>30.000</b>	<b>40.000</b>	<b>90.000</b>
<b>Summe Investitionskosten</b>		€	<b>134.500</b>	<b>210.000</b>	<b>559.000</b>
Zinssatz (i)		%	3,0%	3,0%	3,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik (n <sub>b</sub> )		a	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinentechnik (n <sub>m</sub> )		a	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik (n <sub>e</sub> )		a	10	10	10
Diskontierungsfaktor Maschinentechnik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinentechnik		€	51.349	80.233	147.628
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik		€	22.323	29.764	66.968
		€	16.610	22.147	49.831
<b>Summe der Investitionskostenbarwerte</b>		€	<b>224.800</b>	<b>342.100</b>	<b>823.400</b>
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	0,0510	0,0510
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>		€/a	<b>11.500</b>	<b>17.500</b>	<b>42.000</b>
<b>Betriebskosten</b>					
<u>Energiekosten</u>					
Energieverbrauch Pumpwerk		kWh/a	25000	49.000	335.000
Energiekosten Strom		€/Kwh	0,10	0,10	0,10
<b>Summe der jährlichen Energiekosten</b>		€/a	<b>2.500</b>	<b>4.900</b>	<b>33.500</b>
<u>Instandhaltung</u>					
<b>Instandhaltungskosten (2,0% der Investitionskosten)</b>		€/a	<b>2.690</b>	<b>4.200</b>	<b>11.180</b>
<u>Personalkosten</u>					
Benötigte Personenjahre		PJ	0,15	0,3	1,00
		€/PJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>		€/a	<b>8.250</b>	<b>16.500</b>	<b>55.000</b>

<b>Summe der jährlichen Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>10.800</b>	<b>21.400</b>	<b>88.500</b>
<b>Gesamtkosten</b>				
<b>Gesamtsumme der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>22.300</b>	<b>38.900</b>	<b>130.500</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,008</b>	<b>0,007</b>	<b>0,003</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,004</b>	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>

Die geringere Förderhöhe führt zu niedrigeren jährlichen Kosten als bei dem Zulaufpumpwerk zum Sandfilter (s. Tabelle 7-3). Sie belaufen sich auf 22.300 €/a, 38.900 €/a und 130.500 €/a. Der Anteil der Betriebskosten an den Gesamtkosten beträgt bei den beiden kleineren Modellkläranlagen 48 % und 55 %, bei der großen Modellkläranlage liegt dieser bei 68 %. Die spezifischen Kosten betragen gleich bleibend rd. 0,01 € je m<sup>3</sup> Abwasser für alle Kläranlagengrößen.

Die Kalkulation der Oxidationsstufe basiert auf einem mittleren DOC-Wert von 12 mg/l im Zulauf zur Anlage. Des Weiteren wird das spezifische Verhältnis Ozon zu DOC mit 0,7 g O<sub>3</sub>/g DOC angenommen. In der Kalkulation ist die eventuelle Verringerung der Abwasserabgabe für den Parameter CSB nicht berücksichtigt. Hinsichtlich der BSB<sub>5</sub>-Konzentration im Ablauf der Oxidationsstufe haben Untersuchungen gezeigt, dass diese durch die Behandlung mit Ozon nur leicht ansteigt und ein Überschreiten des durch die Abwasserverordnung vorgegebenen Überwachungswertes in der Regel nicht zu erwarten ist [WED03]. Das Kontaktbecken ist für eine Aufenthaltszeit von 15 min ausgelegt. Die Reaktionszeit des Abwassers mit dem Ozon beträgt < 10 min, so dass hydraulische Spitzen abgefangen werden können sowie ausreichend Zeit zum Abbau des im Abwasser verbliebenen gelösten Ozons vorhanden ist. Als Bauform wird ein Betonbecken in Rechteckbauweise mit Leitwänden sowie eine Abdeckung aus GFK zur Fassung und sicheren Ableitung des unverbrauchten Ozons kalkuliert. Gegenüber dem im halbtechnischen Maßstab verwendeten rohrförmigen Reaktor bedarf es hier noch weiterer Untersuchungen zum Durchströmungsverhalten, um etwaige Optimierungspotentiale aufzeigen zu können. Für die Sicherstellung des Betriebs im Fall einer Störung oder Wartung wird jeweils ein redundanter Ozongenerator vorgehalten. Der Eintrag des Ozons erfolgt über ein Belüftungssystem mit entsprechenden Diffusoren.

Der Ozonbedarf für die Modellkläranlagen ist mit ca. 8 kg/h, 17 kg/h und 130 kg/h berechnet. Sicherheitsfaktoren sind hierbei nicht berücksichtigt. Der dafür benötigte Sauerstoff kann in PSA- oder VSA-Anlagen vor Ort erstellt oder aber in flüssiger Form geliefert werden. Aufgrund der hohen Dichte an Zulieferern in NRW und den damit geringer zu erwartenden Kosten wird für die drei Modellkläranlagen der Einsatz von flüssigem Sauerstoff (LOX) gewählt. Der Sauerstoffbedarf ergibt sich zu ca. 570 Mg/a, 1.140 Mg/a und 8.800 Mg/a. Die Kosten für den Reinsauerstoff werden mit 0,22 €/Nm<sup>3</sup> bis 0,20 €/Nm<sup>3</sup> bzw. 0,15 €/kg bis 0,14 €/kg angenommen (Linde Gas, Köln). Im Preis enthalten sind die Miete der Behälteranlagen sowie die Anlieferungen des Reinsauerstoffes.

Die Ozonung ist ein energetisch aufwändiges Verfahren. Maßgebend dabei sind zur Zeit die DOC-Konzentration des zu behandelnden Abwassers und das spezifische Verhältnis von Ozon zu DOC; auf Basis weiterer Forschungsanstrengungen erscheint es möglich, eine Online-Spurenstoff-Überwachung für Zu- und Ablauf der Anlage zu entwickeln, so dass unabhängig von DOC-Wert eine geregelte Ozon-Dosierung genutzt werden kann.. Der Energiebedarf der Modellkläranlagen für diese Reinigungsstufe ergibt sich zu ca. 877 MWh/a bis ca. 13.600 MWh/a und erhöht den Gesamtenergiebedarf einer Kläranlage deutlich. Unter Annahme von 1,5 kWh/kg BSB<sub>5</sub> [ATV95] und einer Fracht von 60 g BSB<sub>5</sub>/(E • d) ergibt sich der spezifische Energiebedarf einer konventionellen Belebungsanlage zu 300 bis 400 Wh/m<sup>3</sup>. Bezogen auf den jährlichen Abwasseranfall würde sich der Gesamtenergiebedarf der drei Modellkläranlagen durch eine Ozonung bis zu 53 % erhöhen. Zur Bereitstellung dieses Energiebedarfs werden separate Trafostationen für die Modellkläranlagen eingeplant.

In Tabelle 7-7 sind die Investitions- und Betriebskosten für die Ozonung aufgeführt.

Tabelle 7-7: Investitions- und Betriebskosten für die Ozonung

		Modellkläranlage [E]			
		Einheit	50.000	100.000	1.000.000
<b>Auslegungsgrößen</b>					
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$		m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$		m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$		m <sup>3</sup> /h	1.000	2.000	15.500
Aufenthaltszeit		h	0,25	0,25	0,25
DOC Zulauf		g/m <sup>3</sup>	12	12	12
spezifisches Verhältnis $gO_3/gDOC_A$		g/g	0,7	0,7	0,7
<b>Investitionskosten Ozonerzeugung</b>					
<b>Summe Investition Ozonerzeugung (inkl. Containeraufstellung)</b>		€	<b>522.000</b>	<b>582.000</b>	<b>2.260.000</b>
Zinssatz		%	<b>3,0%</b>	<b>3,0%</b>	<b>3,0%</b>
<b>Nutzungszeitraum</b>		a	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Diskontierungsfaktor 10 Jahre</b>		1/a	<b>0,74409</b>	<b>0,74409</b>	<b>0,74409</b>
<b>20 Jahre</b>		1/a	<b>0,55368</b>	<b>0,55368</b>	<b>0,55368</b>
<b>Investitionskostenbarwert Ozonerzeugung</b>			<b>1.199.400</b>	<b>1.337.300</b>	<b>5.193.000</b>
<b>Investitionskosten Ozonreaktor</b>					
<b>Bautechnik</b>					
Betonbecken		m <sup>3</sup>	250	500	3.875
		€/m <sup>3</sup>	350	350	280
		€	87.500	175.000	1.085.000
Abdeckung (GFK)		m <sup>2</sup>	50	100	775
		€/m <sup>2</sup>	400	400	400
		€	20.000	40.000	310.000
Notwendige Einhausungen pauschal		€	100.000	100.000	150.000
<b>Summe Bautechnik</b>		€	<b>207.500</b>	<b>315.000</b>	<b>1.545.000</b>

<b>Maschinentechnik</b>					
Eintragungssystem, Rohrleitungen, Schieber etc. (25 % der Bautechnik)	€	51.900	78.800	386.300	
<b>Summe Maschinentechnik</b>	<b>€</b>	<b>51.900</b>	<b>78.800</b>	<b>386.300</b>	
<b>E-MSR Technik</b>					
20 % der Bau- und Maschinentechnik für den Ozonreaktor	€	51.900	78.800	386.300	
Trafoanlage mit MS-Schaltanlage	€	45.000	50.000	130.000	
Visualisierung Ozongenerator und Ozonreaktor (pauschal)	€	25.000	30.000	50.000	
<b>Summe E-MSR Technik</b>	<b>€</b>	<b>121.900</b>	<b>158.800</b>	<b>566.300</b>	
<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>€</b>	<b>381.300</b>	<b>552.600</b>	<b>2.497.600</b>	
Zinssatz (i)	%	3,0%	3,0%	3,0%	
Nutzungszeitraum Bautechnik ( $n_b$ )	a	30	30	30	
Nutzungszeitraum Maschinentechnik ( $n_m$ )	a	15	15	15	
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik ( $n_e$ )	a	10	10	10	
Diskontierungsfaktor Maschinentechnik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinentechnik	€	33.313	50.579	247.951	
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik	€	90.705	118.161	421.378	
	€	67.494	87.924	313.549	
<b>Investitionskostenbarwerte Ozonreaktor</b>	<b>€</b>	<b>572.800</b>	<b>809.300</b>	<b>3.480.500</b>	
<b>Summe Investitionskostenbarwerte</b>	<b>€</b>	<b>1.772.200</b>	<b>2.146.600</b>	<b>8.673.500</b>	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	<b>0,0510</b>	<b>0,0510</b>
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>90.400</b>	<b>109.500</b>	<b>442.500</b>	
<b>Betriebskosten</b>					
<b>Instandhaltung</b>					
<b>Instandhaltungskosten (2,5% der Investitionskosten Ozonreaktor)</b>	<b>€/a</b>	<b>9.500</b>	<b>13.800</b>	<b>62.400</b>	
<b>Reinsauerstoff (LOX)</b>					
jährlicher Sauerstoffbedarf	Nm <sup>3</sup> /a	427.700	855.400	6.629.500	
Sauerstoffkosten	€/Nm <sup>3</sup>	0,22	0,21	0,20	
<b>Summe der jährlichen Kosten für Reinsauerstoff</b>	<b>€/a</b>	<b>95.100</b>	<b>183.800</b>	<b>1.315.000</b>	
<b>Ozonerzeugung</b>					
Ozonbedarf	kg/h	8,4	16,8	130,2	
Ozondosis je m <sup>3</sup> Abwasser	g/m <sup>3</sup>	8	34	2.018	
Energiebedarf	kWh/h	100	200	1.552	
Sauerstoffbedarf	Nm <sup>3</sup> /h	49	98	757	
jährlicher Energiebedarf	kWh/a	876.900	1.753.800	13.591.600	
Energiekosten	€/kWh	0,10	0,10	0,10	
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten Ozonerzeugung</b>	<b>€/a</b>	<b>87.700</b>	<b>175.400</b>	<b>1.359.200</b>	

<b>Personalkosten Anlagenbetrieb</b>				
Benötigte Personenjahre	PJ	1,5	1,5	2,0
	€/PJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>82.500</b>	<b>82.500</b>	<b>110.000</b>
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten gesamt</b>	<b>€/a</b>	<b>274.800</b>	<b>455.500</b>	<b>2.846.600</b>
<b>Gesamtkosten</b>				
<b>Gesamtsumme der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>365.200</b>	<b>565.000</b>	<b>3.289.100</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,133</b>	<b>0,103</b>	<b>0,072</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,058</b>	<b>0,044</b>	<b>0,038</b>

Die Betriebskosten einer Ozonung belaufen sich auf 274.800 € bis 2.846.600 €/a. Die Gesamtkosten nehmen rund 75 % bis 87 % der jährlichen Kosten ein. Grund sind die hohen Energiekosten, die durch die Ozonerzeugung entstehen sowie die Kosten zur Bereitstellung des Reinsauerstoffs. Bezogen auf die jährliche Schmutzwassermenge ergeben sich spezifische Kosten von 0,13 €/m<sup>3</sup> bis 0,07 €/m<sup>3</sup> bzw. 0,06 €/m<sup>3</sup> bis 0,04 €/m<sup>3</sup>, wenn die jährlichen Kosten mit der anfallenden Abwassermenge entsprechend Tabelle 7-1 verrechnet werden.

#### 7.4 Variante C: Simultane PAC-Dosierung

Die Kostenkalkulation für die Variante C erfolgt auf Basis einer Zudosierung von 40 mg PAC/l, da bereits mit dieser Einstellung eine große Bandbreite der hier untersuchten Stoffe deutlich reduziert werden konnte.

Die Dosierstation besteht aus einem Silo zur Produktbevorratung, einem Zwischentrichter, der der Suspensionsbereitungsanlage vorgeschaltet ist, der Suspensionseinrichtung und der Dosiervorrichtung. Für den Zwischentrichter, die Suspensionsbereitungsanlage und der Dosiervorrichtung ist eine Einhausung vorgesehen. Zur Sicherstellung des Betriebs im Fall einer Störung oder Wartung wird eine redundante Dosierstation vorgehalten. Weiterhin ist zur Überwachung und Steuerung der Produktbevorratung, der Produktzufuhr, der Suspensionsbereitung und der Dosiermenge ein entsprechender Schaltschrank kalkuliert.

Zur Berechnung der Kosten für die Verbrauchsmittel werden für die pulverisierte Aktivkohle Kosten von 1,10 €/kg angesetzt [NOR08]. Die Wasserkosten berechnen sich aus der Wasserbedarfsmenge zur Herstellung einer 4 %igen Suspension und einem angesetzten durchschnittlichen Wasserpreis von 2 €/m<sup>3</sup>.

Durch die Zugabe der pulverisierten Aktivkohle kommt es zu einem erhöhten Klärschlammanfall und damit zu erhöhten Klärschlammentsorgungskosten. Die Zudosierung von 40 mg PAC/l bedeuten bezogen auf den Trockenwetterzufluss einen zusätzlichen Schlammanfall von ca. 580 kg TR/d, 1,15 Mg TR/d und 8,2 Mg TR/d. Für die thermische Klärschlammentsorgung ergeben sich nach [PIN06] die in Tabelle 7-8 aufgeführten spezifischen Jahreskosten.



Tabelle 7-8: Spezifische Jahreskosten für die thermische Behandlung von entwässerten Klärschlammen [PIN06]

Monoverbrennung	275	€/Mg TR
Mitverbrennung in MVA	235	€/Mg TR
Mitverbrennung in Kohlekraftwerken	248	€/Mg TR
Mitverbrennung in Zementwerken	260	€/Mg TR

Zur Ermittlung der zusätzlich entstehenden Entsorgungskosten werden durchschnittliche Kosten von 255 €/Mg TR, angesetzt und es ergeben sich die in Tabelle 7-9 aufgeführten Reststoffentsorgungskosten. Untersuchungen zur Zudosierung pulverisierter Aktivkohle in den Ablauf einer Kläranlage ergaben eine Einsparung von Schlammkonditionierungsmitteln und eine Reduzierung der Klärschlamm Entsorgungskosten um 20 % [MEN97]. Da zu diesen Aspekten keine halbtechnischen Versuche durchgeführt werden konnten, die auch bei der simultanen Zudosierung der PAC in die Belebung derartige Kosteneinsparpotentiale hätten aufzeigen können, kann an dieser Stelle nur auf eine mögliche Reduzierung der spezifischen Kosten hingewiesen werden.

Der Gesamtenergiebedarf errechnet sich aus den Energieverbräuchen der Trockengutdosierer, der Dosierpumpen und der Rührwerke.

Die Investitions- und Betriebskosten für eine simultane Zudosierung von pulverisierter Aktivkohle in die Belebung mit 40 mg PAC/l sind in Tabelle 7-9 aufgeführt.

Tabelle 7-9: Investitions- und Betriebskosten für die simultane Zudosierung von pulverisierter Aktivkohle in die Belebung

	Einheit	Modellkläranlage [E]		
		50.000	100.000	1.000.000
<b>Auslegungsgrößen</b>				
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Trockenwetterzufluss $Q_{t,h}$	m <sup>3</sup> /h	600	1.200	8.500
<b>Investitionskosten Aktivkohleaufbereitung und -dosierung</b>				
<u>Bautechnik</u>				
Fundamente für Silos	m <sup>3</sup>	3	10	25
	€/m <sup>3</sup>	350	350	280
	€	1.050	3.500	7.000
Notwendige Einhausungen pauschal	€	50.000	35.000	120.000
<b>Summe Bautechnik</b>	<b>€</b>	<b>36.050</b>	<b>123.500</b>	<b>457.000</b>
<u>Maschinenteknik</u>				
Aktivkohle Aufbereitungsanlage einschl. Silo und Dosierung	€	250.000	440.000	1.050.000
Zuleitung Druckluft und Betriebswasser	€	8.000	10.000	25.000

(pauschal)					
<b>Summe Maschinentechnik</b>		€	<b>258.000</b>	<b>450.000</b>	<b>1.075.000</b>
<b><u>E-MSR Technik</u></b>					
Energieversorgung Aufbereitungsanlage (pauschal)		€	10.000	15.000	30.000
<b>Summe E-MSR Technik</b>		€	<b>10.000</b>	<b>15.000</b>	<b>30.000</b>
<b>Summe Investitionskosten</b>		€	<b>304.050</b>	<b>588.500</b>	<b>1.562.000</b>
Zinssatz (i)		%	3,0%	3,0%	3,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik (n <sub>b</sub> )		a	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinentechnik (n <sub>m</sub> )		a	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik (n <sub>e</sub> )		a	10	10	10
Diskontierungsfaktor Maschinentechnik	15 Jahre	1/a	0,64186	0,64186	0,64186
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	10 Jahre	1/a	0,74409	0,74409	0,74409
Diskontierungsfaktor E-MSR-Technik	20 Jahre	1/a	0,55368	0,55368	0,55368
Investitionskostenbarwert Maschinentechnik		€	165.600	288.837	690.000
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik		€	7.441	11.161	22.323
		€	5.537	8.305	16.610
<b>Summe der Investitionskostenbarwerte</b>		€	<b>482.600</b>	<b>896.800</b>	<b>2.290.900</b>
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	30 Jahre	1/a	0,0510	0,0510	0,0510
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>		€/a	<b>24.600</b>	<b>45.800</b>	<b>116.900</b>
<b>Betriebskosten</b>					
<b><u>Instandhaltung</u></b>					
<b>Instandhaltungskosten (2,5% der Investitionskosten)</b>		€/a	<b>7.600</b>	<b>14.700</b>	<b>39.100</b>
<b>Kosten Aktivkohle</b>		€/a	<b>231.300</b>	<b>462.500</b>	<b>3.276.200</b>
<b>Kosten für Wasser zur Anmischung der Aktivkohle</b>		€/a	<b>10.200</b>	<b>20.400</b>	<b>146.000</b>
<b>Reststoffentsorgung</b>		€/a	<b>53.600</b>	<b>107.200</b>	<b>759.500</b>
<b><u>Energiekosten</u></b>					
Energieverbrauch		kWh/a	60.000	100.000	210.000
Energiekosten Strom		€/kWh	0,10	0,10	0,10
<b>Summe der jährlichen Energiekosten</b>		€/a	<b>6.000</b>	<b>10.000</b>	<b>21.000</b>
<b><u>Personalkosten Anlagenbetrieb</u></b>					
Benötigte Personenjahre		PJ	1,5	1,5	2,0
		€/PJ	55.000	55.000	55.000
<b>Summe der jährlichen Personalkosten</b>		€/a	<b>82.500</b>	<b>82.500</b>	<b>110.000</b>
<b>Summe der jährlichen Betriebskosten gesamt</b>		€/a	<b>391.200</b>	<b>697.300</b>	<b>4.351.800</b>
<b>Gesamtkosten</b>					
<b>Gesamtsumme der jährlichen Kosten</b>		€/a	<b>415.800</b>	<b>743.100</b>	<b>4.468.700</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>		€/m <sup>3</sup>	<b>0,152</b>	<b>0,136</b>	<b>0,098</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>		€/m <sup>3</sup>	<b>0,065</b>	<b>0,059</b>	<b>0,052</b>

Die simultane PAC-Dosierung in die Belebung zeichnet sich durch geringe Investitionskosten aus. Die jährlichen Kapitalkosten belaufen sich auf 24.600 €/a bis 116.900 €/a. Für die beiden kleinen Modellkläranlagen stellen sie nur rd. 6 % der jährlichen Gesamtkosten dar, für die große Modellkläranlage sogar nur rd. 3 %. Die jährlichen Gesamtkosten bestehen somit überwiegend aus den Betriebskosten. Wesentlicher Kostenverursacher ist hier die pulverisierte Aktivkohle. Der Kostenanteil für die Aktivkohle beträgt über 55 % an den Gesamtkosten. Die spezifischen Kosten belaufen sich schmutzwasserbezogen auf 0,15 €/m<sup>3</sup> bis 0,10 €/m<sup>3</sup>. Auf den jährlichen Abwasseranfall (s. Tabelle 7-1) bezogen ergeben sich Kosten in Höhe von 0,078 €/m<sup>3</sup> bis 0,05 €/m<sup>3</sup>.

Im Ablauf der Nachklärung wird eine kontinuierlich gespülte Sandfiltration vorgesehen, um zu gewährleisten, dass abtreibende abfiltrierbare Stoffe wie feinste, ungebundene Kohlepartikel nicht in den Vorfluter gelangen. Wie schon in Kapitel 7.2 erwähnt, verfügen 15 % der Kläranlagen in NRW bereits über eine Filtrationsstufe, die dieser Problematik begegnen würde. Zum besseren Rückhalt der Partikeln kann es erforderlich sein, zusätzlich Flockungshilfsmittel zuzugeben. Seitens des Herstellers des kontinuierlich gespülten Sandfilters konnte in Versuchen jedoch gezeigt werden, dass das bei entsprechender Korngrößenverteilung des Filtermaterials nicht notwendig ist [EAR08]. Aus diesem Grund können hier die gleichen Kosten angesetzt werden, wie sie in Kapitel 7.2 ermittelt wurden. In Tabelle 7-10 sind diese zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 7-10: Investitions- und Betriebskosten eines kontinuierlich gespülten Sandfilters - zusammengefasst

	Einheit	Modellkläranlage [E]		
		50.000	100.000	1.000.000
<b>Kosten</b>				
Investitionskosten (einschl. Reinvest.)	€	735.100	1.274.300	9.455.000
jährliche Kapitalkosten	€/a	37.500	65.000	482.400
jährliche Betriebskosten	€/a	27.900	38.100	204.700
<b>Summe der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>65.400</b>	<b>103.100</b>	<b>687.100</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,024</b>	<b>0,019</b>	<b>0,015</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,010</b>	<b>0,008</b>	<b>0,008</b>

## 7.5 Sensitivitätsanalyse

In die Kostenbetrachtung gehen Annahmen ein, für die hinsichtlich der hier angesetzten Kosten zukünftig mit einer Preissteigerung zu rechnen ist. Vorrangig seien hier die angesetzten Energiekosten genannt. Aufgrund der derzeitigen Entwicklungen auf dem Energiemarkt muss hier mit einer zukünftigen Anhebung der Kosten für Strom und Heizöl gerechnet werden.

Als wesentliche Kostenverursacher haben sich bei der Ozonung der benötigte Energiebedarf zur Ozonerzeugung sowie die Beziehung des Reinsauerstoffs herausgestellt. Bei Einsatz des Aktivkohlefilters und der Zudosierung der pulverisierten Aktivkohle in die Belebung machen die Kosten für die Aktivkohle den größten Anteil aus.

Der Arbeitspreis für Strom wird in den Kostenbetrachtungen mit 0,10 €/kWh angesetzt. Nach dem Statistischen Bundesamt (2007) betrug Anfang des Jahres 2000 der Arbeitspreis für Strom für Unternehmen noch 0,0688 €/kWh (Bezug: Jahresverbrauch 2.000 MWh, maximale Abnahme 500 kW). Anfang des Jahres 2007 wird dieser mit 0,1069 €/kWh angegeben. Die Preissteigerung wird aus den jährlichen Angaben des Arbeitspreises für Strom mit 6 % abgeschätzt.

Ein Anstieg der Energiekosten schlägt sich auch in den Kosten für die Aktivkohle und den Reinsauerstoff nieder. In die Kosten für den Reinsauerstoff gehen die Stromkosten nach Herstellerangabe [LIN08] zu 50 % ein. Wesentlicher Energielieferer bei der Herstellung und Regeneration der Aktivkohle ist Erdgas. Im Jahr 2000 kostete die Kilowattstunde im Mittel 0,0183 € (einschließlich Verbrauchssteuern, ohne Umsatzsteuer). Im Jahr 2006 betragen die Kosten 0,0363 €/kWh. Basierend auf den herausgegebenen Daten des Statistischen Bundesamts (2007) kann für Erdgas die jährliche Preissteigerung mit 13 % abgeschätzt werden. Der Anteil der Energiekosten am Aktivkohlepreis kann mit 25 % angenommen werden [NOR08].

In Abbildung 7-3 sind die schmutzwasserbezogenen spezifischen Kosten in Abhängigkeit der Energiekosten für die untersuchten Verfahren dargestellt.

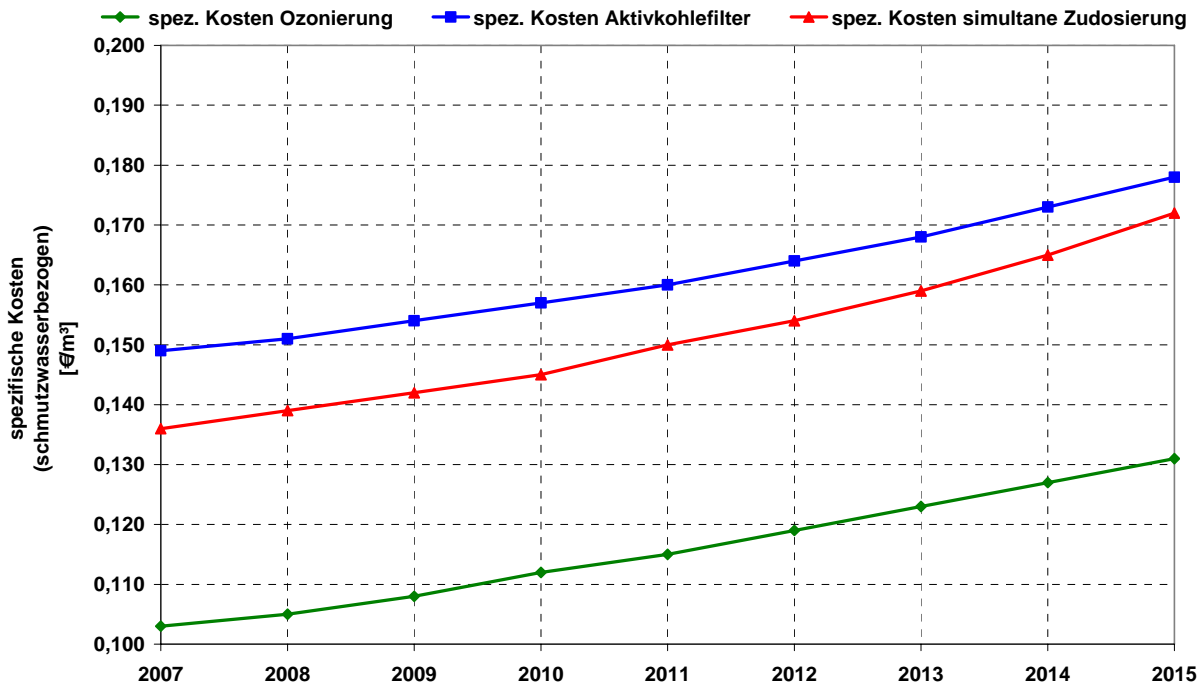


Abbildung 7-3: Spezifische Kosten der Ozonung, des Aktivkohlefilters und der simultanen Zudosierung der pulverisierten Aktivkohle in Abhängigkeit der Energiekosten

Unter den hier angenommenen Preissteigerungen erhöhen sich die spezifischen Kosten der Ozonung von 0,103 €/m³ auf 0,131 €/m³ im Jahr 2015. Das entspricht einem Preisanstieg von ca. 27 % in acht Jahren. Im Vergleich dazu steigen die spezifischen Kosten des Aktivkohlefilters um ca. 20 % von 0,149 €/m³ auf 0,178 €/m³ und die der simultanen Zudosierung um ca. 26 % von 0,136 €/m³ auf 0,172 €/m³.

Die Kurven verlaufen nahezu parallel und es wird deutlich, dass auch unter energetischen Gesichtspunkten eine Ozonung das wirtschaftlichere Verfahren unter den in Kapitel 7.1 genannten Rahmenbedingungen bleibt. Zusätzlich besteht für die Ozonung ein Energiekosten-Minimierungspotenzial, wenn eine Regelung auf Basis einer Online-Spurenstoffmessung entwickelt wird.

## 7.6 Zusammenfassung

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten Verfahren zur Elimination organischer Spurenstoffe aus Abwasser erfolgt anhand von drei Modellkläranlagen der Größen 50.000 E, 100.000 E und 1.000.000 E und ist modular aufgebaut. Die Bilanzierungsräume umfassen dabei neben den eigentlichen Verfahrensstufen auch Zulaufpumpwerke und Sandfilter, um z.B. bestimmte Zulaufkonzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen gewährleisten zu

können. Die wesentlichen Annahmen zur Auslegung der einzelnen Verfahrensstufen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- DOC = 12 mg/l
- AFS-Gehalt ≤ 20 mg/l im Ablauf der Modellkläranlage
- Volumenströme:

		<b>Modellkläranlage [E]</b>			
		<b>Einheit</b>	<b>50.000</b>	<b>100.000</b>	<b>1.000.000</b>
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	$m^3/a$		2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	$m^3/a$		6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$	$m^3/h$		1.000	2.000	15.500
Trockenwetterzufluss $Q_{t,h}$	$m^3/h$		600	1.200	8.500

- Auslegung auf Mischwasserzufluss

Grundlage der Ermittlungen bilden die LAWA-Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). In Tabelle 7-11 sind die spezifischen Kosten der einzelnen Anlagenkomponenten in Abhängigkeit der Ausbaugrößen aufgeführt.

Tabelle 7-11: Zusammenstellung der spezifischen Kosten für GAC, Ozonung und PAC (40 mg/l)

	<b>Aktivkohleadsorption</b>			<b>Ozonung</b>			<b>Simultane Zudosierung PAC</b>		
	<b>Modellkläranlage [E]</b>			<b>Modellkläranlage [E]</b>			<b>Modellkläranlage [E]</b>		
	<b>50.000</b>	<b>100.000</b>	<b>1.000.000</b>	<b>50.000</b>	<b>100.000</b>	<b>1.000.000</b>	<b>50.000</b>	<b>100.000</b>	<b>1.000.000</b>
<b><u>schmutzwasserbezogen</u></b>									
Zulaufpumpwerk	0,011	0,009	0,004	0,008	0,007	0,003	-	-	-
Sandfiltration	0,024	0,019	0,015	-	-	-	0,024	0,019	0,015
Ozonung	-	-	-	0,133	0,103	0,072	-	-	-
Aktivkohleadsorption	0,168	0,149	0,101	-	-	-	-	-	-
Simultane Zudosierung	-	-	-	-	-	-	0,152	0,136	0,098
<b><u>abwasserbezogen</u></b>									
Zulaufpumpwerk	0,005	0,004	0,002	0,004	0,003	0,002	-	-	-
Sandfiltration	0,010	0,008	0,008	-	-	-	0,010	0,008	0,008
Ozonung	-	-	-	0,057	0,044	0,038	-	-	-
Aktivkohleadsorption	0,072	0,064	0,054	-	-	-	-	-	-
Simultane Zudosierung	-	-	-	-	-	-	0,065	0,059	0,052

Wesentliche Kostenverursacher der Verfahrensstufen Aktivkohleadsorption und Ozonung sowie bei der simultanen Zudosierung von pulverisierter Aktivkohle in die Belebung stellen generell die Betriebsmittel und bei der Ozonung zusätzlich der Energiebedarf dar. Steigende Energiepreise für Strom und Erdgas führen auch zu einer An-

hebung der Kosten für Reinsauerstoff und Aktivkohle. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse kann gezeigt werden, dass es dabei aber nicht zu einer Verschiebung im wirtschaftlichen Ranking der untersuchten Verfahren kommt (Abbildung 7-3).

## 8 Eliminationswirkung von Aktivkohle und Ozonung im Quervergleich

Die sehr zahlreichen Arbeitsergebnisse machen eine zusammenfassende Verdichtung nach Art eines Quervergleichs sinnvoll. Eine tabellarische Übersicht der in der HTK Neuss erarbeiteten Rohdaten zeigt Tabelle 8-1

Tabelle 8-1: Aktivkohlefestbettauflaufzeiten und Ozonolyse-Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe

	Verfahren	Ozonung				pulverisierte Aktivkohle			granulierte Aktivkohle				
		Parameter	$Z_{Spez} = 0,7 \pm 0,05^3)$		$Z_{Spez} = 0,9 \pm 0,05^3)$		20 mg <sub>PAC</sub> /l	40 mg <sub>PAC</sub> /l	80 mg <sub>PAC</sub> /l	$K [^{-1}]$	$n [-]$	$V_{sp}^2)$ [m <sup>3</sup> /kg]	Laufzeit <sup>2)</sup> [d]
			Elimination [%] <sup>4)</sup>	DOC [mg/l] <sup>4)</sup>	Elimination [%] <sup>4)</sup>	DOC [mg/l] <sup>4)</sup>	Elimination [%]	Elimination [%]	Elimination [%]				
Estrogene	17a-Estradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-	
	17b-Estradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	< BG	< BG	-	-	-	-	
	Estriol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-	
	Estrone	< BG (1)	11,1 (1)	< BG (1)	11,1 (1)	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-	
	17a-Ethinylestradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-	
Moschus- duftstoffe	HHCB - Galaxolid <sup>5)</sup>	74 ± 9 (3)	10,2 ± 0,6 (3)	96 (1)	11,1 (1)	82	79	94	90,66	0,35	53	182	
	AHTN - Tonalid <sup>5)</sup>	48 (1)	11,1 (1)	80 (1)	11,1 (1)	90	86	92	82,13	0,34	43	146	
	Moschus-Xylol - MX	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	57	< BG	< BG	-	-	-	-	
	Moschus-Keton - MK	-	-	-	-	69	< BG	< BG	-	-	-	-	
Organophosphate	TIBP	53 ± 3 (3)	10,2 ± 0,6 (3)	60 ± 14 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	65	79	84	110,11	0,2	75	256	
	TnBP	-	-	-	-	75	84	< BG	-	-	-	-	
	TCEP <sup>5)</sup>	62 ± 14 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	54 (1)	11,1 (1)	76	85	99	88,32	0,49	52	178	
	TCPP <sup>5)</sup>	62 ± 22 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	61 ± 13 (3)	11,1 ± 0,2 (3)	62	82	96	-	-	-	-	
	TDCP <sup>5)</sup>	63 ± 15 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	51 ± 16 (2)	11,1 ± 0,0 (2)	60	86	< BG	98,25	0,27	58	-	
	TPP <sup>5)</sup>	51 (1)	11,1 (1)	47 (1)	11,1 (1)	19	60	< BG	-	-	-	-	
	TBEP	68 ± 5 (4)	10,1 ± 0,3 (4)	78 (1)	11,1 (1)	99	< BG	< BG	145,95	0,19	158	542	
Pharmazeutika	FAA	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	22	23	70	100,05	0,21	60	206	
	AAA	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	19	35	55	103,59	0,21	66	224	
	Sulfamethoxazol <sup>5)</sup>	94 ± 4 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	24	16	70	86,78	0,22	42	144	
	Phenazon <sup>5)</sup>	< BG (2)	10,1 ± 1,3 (2)	< BG (4)	11,0 ± 0,3 (4)	< BG	< BG	39	95,17	0,23	56	191	
	AMDPH	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-	
	Tramadol	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (4)	11,0 ± 0,3 (4)	68	74	95	75,3	0,83	45	154	
	AMPH	< BG (1)	9,2 (1)	< BG (2)	10,9 ± 0,2 (2)	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-	
	Clofibrinsäure <sup>5)</sup>	< BG (1)	11,1 (1)	< BG (2)	11,2 ± 0,2 (2)	< BG	< BG	46	-	-	-	-	
	Naproxen <sup>5)</sup>	< BG (3)	10,2 ± 0,9 (3)	< BG ± 13	10,9 ± 0,5 (4)	95	94	96	-	-	-	-	
	Propyphenazon <sup>5)</sup>	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	Zulauf < BG	-	-	-	-	
	Carbamazepin	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	84	89	98	68,17	0,49	34	115	
	Bezafibrat <sup>5)</sup>	< BG (2)	10,1 ± 1,3 (2)	< BG ± 13	11,1 ± 0,3 (4)	97	96	< BG	-	-	-	-	
	Diclofenac	< BG (4)	10,1 ± 0,3 (4)	< BG ± 5 (5)	11,0 ± 1,3 (5)	65	76	93	-	-	-	-	
Ibuprofen <sup>5)</sup>	-	-	< BG (2)	11,1 ± 0,5 (2)	< BG	< BG	99	-	-	-	-		
Phenole	tBP	54 ± 21 (2)	10,1 ± 1,3 (2)	89 (1)	11,1 (1)	93	96	< BG	-	-	-	-	
	tOP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	66	39	< BG	-	-	-	-	
	NP <sup>5)</sup>	51 (1)	11,1 (1)	68 ± 2 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	94	92	95	114,84	0,28	88	300	
	PCP	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-	
	BPA	79 ± 4 (2)	10,5 ± 0,8 (2)	92 ± 11 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	95	98	99	-	-	-	-	
Phthalate	DBP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	83	79	87	-	-	-	-	
	BBzP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	96	< BG	87	-	-	-	-	
	DEHP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	95	68	98	-	-	-	-	
	DOP	-	-	-	-	91	< BG	< BG	-	-	-	-	
Röntgenkon- trastmittel	Iopamidol <sup>5)</sup>	-	-	24 ± 2 (2)	11,2 ± 0,2 (2)	22	8	8	-	-	-	-	
	Iopromid <sup>5)</sup>	54 (1)	11,1 (1)	75 (1)	11,1 (1)	91	3	78	2,41	1,41	2	7	
	Iomeprol <sup>5)</sup>	18 (1)	11,1 (1)	52 (1)	11,1 (1)	97	80	84	0,41	11,07	0	0	
	Iohexol <sup>5)</sup>	22 (1)	11,1 (1)	35 (1)	11,1 (1)	93	88	79	0,02	7,63	0	0	
	Amidotrizoesäure <sup>5,6)</sup>	62 (1)	11,1 (1)	69 (1)	11,1 (1)	-	86	-	-	-	-	-	
PFT	PFOA	-	-	-	-	-	Zulauf < BG	-	-	-	-	-	
	PFOS	-	-	-	-	-	Zulauf < BG	-	-	-	-	-	
Son- stige	DCPA	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-	
	Triclosan	-	-	< BG (1)	11,1 (1)	95	< BG	< BG	-	-	-	-	

<sup>1)</sup> K in [(mg<sub>DOC</sub>/g)/(mg<sub>DOC</sub>/l)]

<sup>2)</sup> Aktivkohlelaufzeit bzw. bis zum Abbruch durchgesetztes Wasservolumen  $V_{sp}$  bezieht sich auf normierte Ablaufkonzentration von  $c/c_0 = 0,1$

<sup>3)</sup>  $Z_{spez}$  in [mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC</sub>]

<sup>4)</sup> angegeben: Median ± Standardabweichung (Anzahl der Messwerte)

<sup>5)</sup> Schwankende Zulaufwerte können in Bezug auf die eingesetzte Ozondosis/Aktivkohlemenge nicht kohärente Eliminationsgrade verursachen

<sup>6)</sup> Eliminationsgrade zu hoch (deckt sich nicht mit Erkenntnissen aus "Gefährliche Stoffe - Teil II")



Die Interpretation der Rohdaten ist etwas schwierig, da

- während der Messungen der jeweilige Zulaufwert im Regelfall geschwankt (keine Laborbedingungen),
- Einzelmessungen im Zulauf, und erst recht im Ablauf nach Pilotstufe teilweise unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Grundsätzlich zeigen die Einzelergebnisse:

- mit allen drei untersuchten Verfahren lassen sich bei nahezu allen Spurenstoffen technisch nutzbare Eliminationen trotz der Gegenwart eines Abwasser-DOC-Werts von 8 bis 13 mg/l erzielen,
- Stoffe mit endokriner Wirkung lassen sich technisch nutzbar eliminieren,
- die speziell für den Fall der O<sub>3</sub>-Behandlung durchgeführten Untersuchungen auf estrogene und androgene Aktivität, sowie Zytotoxizität und Mutagenität weisen bei O<sub>3</sub>-Dosierungen von mehr als  $Z_{\text{spez}} = 0,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC},0}$  deutlich abnehmende Wirkung aus,
- im Rahmen des eigenen Messprogramms lässt sich keine ökotoxische Wirkung der Ozonung (Bildung umweltrelevanter Metabolite) beobachten; trotzdem sollte aufgrund der in der Literatur dokumentierten Nebenwirkung in Form einer möglichen Nitrosamin-Bildung bei der Bewässerung von Herbizidgeschützten Erdbeerpflanzen mit ozoniertem Trinkwasser (N-Nitrosodimethylamin-Bildung im Fall Tolyfluanid-haltiger Herbizide) einschlägige Forschung durchgeführt werden,
- die am schwierigsten zu eliminierenden Spurenstoffe sind Röntgenkontrastmittel (RKM), wobei ein sichtbarer Unterschied zwischen der bromierten Verbindung Amidotrizoesäure und den iodierten RKM-Verbindungen bestehen,
- im Einzelnen werden die Eliminationsraten im Untersuchungsbereich sichtbar von der eingesetzten Additivkonzentration beeinflusst,
- von den drei untersuchten Verfahren zeigt die Ozonung das höchste Potenzial (keine aufzubereitenden oder zu entsorgenden Reststoffe; bei geeigneter Messtechnik ‚schnelle‘ Regelstrecke), die PAC-Dosierung das niedrigste Potenzial, obwohl die technische ‚Nebenwirkung‘ einer Schlammkonditionierung (Entwässerungsverhalten, Heizwert) diese Verfahrenstechnik als zumindest fallweise interessant ausweist,
- bei der Kostenbewertung der drei betrachteten Verfahren zeigt sich ein signifikanter Einfluss des Betriebsmittelverbrauchs gegenüber den anteilig verrechneten Investitionskosten.

Eine unterschiedliche Wirkung von Aktivkohle gegenüber Ozonung lässt sich mit Bezug auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der organischen Spurenstoffe sichtbar machen, wenn der jeweilige Spurenstoff in seinem Durchbruchverhalten einer AK- und einer O<sub>3</sub>-Achse zugeordnet wird.

Je nach zurückzuhaltendem Stoff kann unter zu Hilfenahme der Abbildung 8-1 bis Abbildung 8-3. entschieden werden, ob eine Aktivkohleadsorption oder eine Ozonung das geeignetere Verfahren ist. Darüber hinausgehende Bewertungen sind über ihre Kostenauswirkungen einzubinden; dazu gehören

- gezielte Nutzung von Nebenwirkungen (z.B. Schlammkonditionierung),
- Minimierung von Begleitinvestitionen (z.B. Schaltanlagenvergrößerung),
- örtliche Randbedingungen wie z.B. vorhandene Freiflächen, nutzbare Beckenvolumina, bereits vorhandene einschlägige Betriebserfahrungen des Klärwerkspersonals.

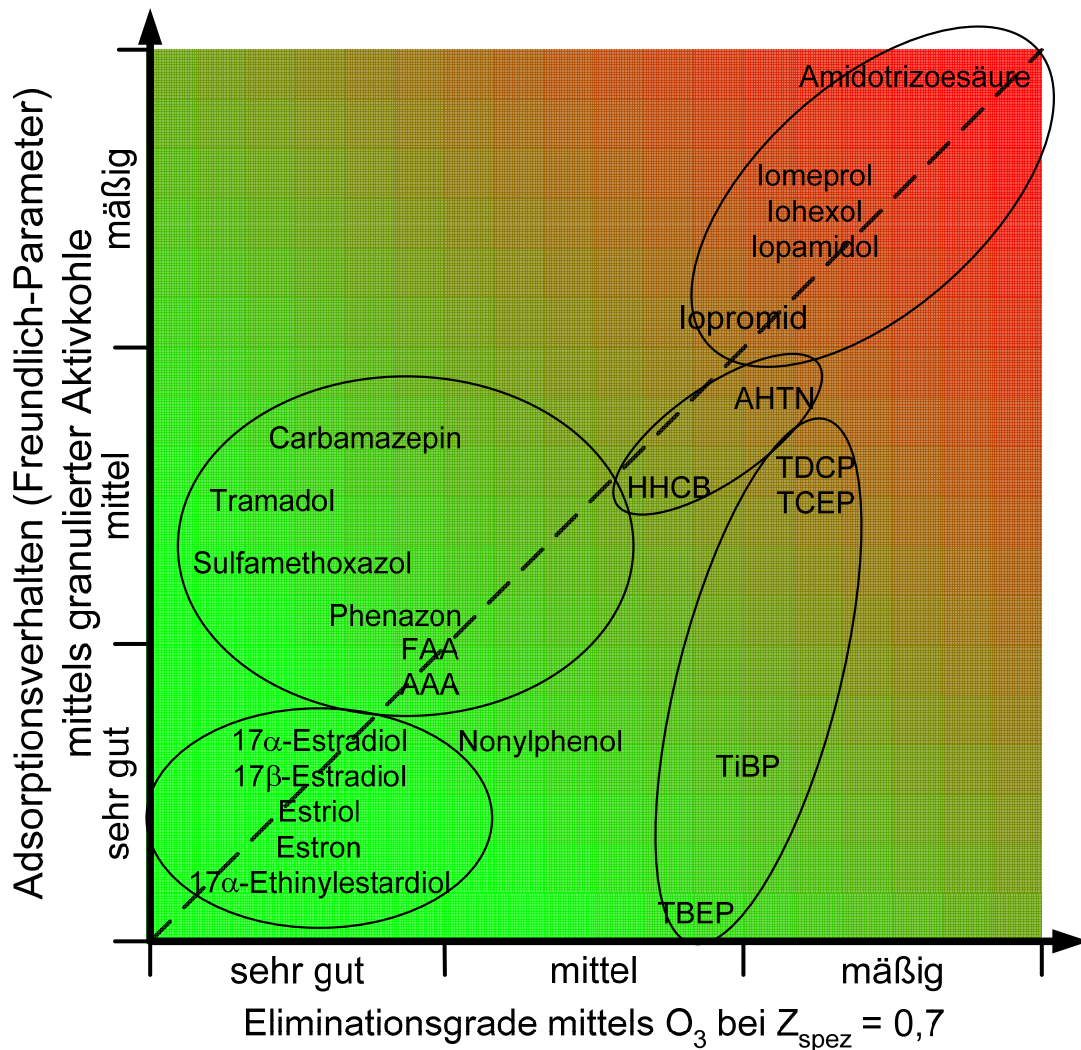


Abbildung 8-1: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (GAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von  $Z_{\text{spezifisch}} = 0,7$

Technisch ist zu beachten, dass die GAC-Filtration einen Feststoffzulaufwert gemäß AFS  $< 10 \text{ mg/l}$  haben sollte; bei der  $\text{O}_3$ -Dosierung ist eine Konzentrations-Limitierung zu empfehlen (s. Abbildung 5-6), um einer möglichen ‚Bromid-zu-Bromat‘-Oxidation vorzubeugen

Die Verfahren Ozonung und Aktivkohleadsorption zeigen sich hinsichtlich der Entfernung von Estrogenen gleichermaßen effektiv. Die aufgeführten Pharmaka lassen sich mittels Oxidation durch Ozon besser aus dem Abwasser entfernen als durch Adsorption an Aktivkohle. Nonylphenol und die Organophosphate TBE, TiBP, TDCP und TCEP zeigen hingegen eine höhere Affinität zur Abtrennung per Adsorption. Ein ausreichender Rückhalt von Röntgenkontrastmitteln aus dem Abwasser ist durch Adsorption an Aktivkohle nicht gegeben und mit Oxidation durch Ozon nur über eine erhöhte Dosis erreichbar (z.B. bei  $Z_{\text{spezifisch}} = 1,3$ , siehe Abbildung 8-2).

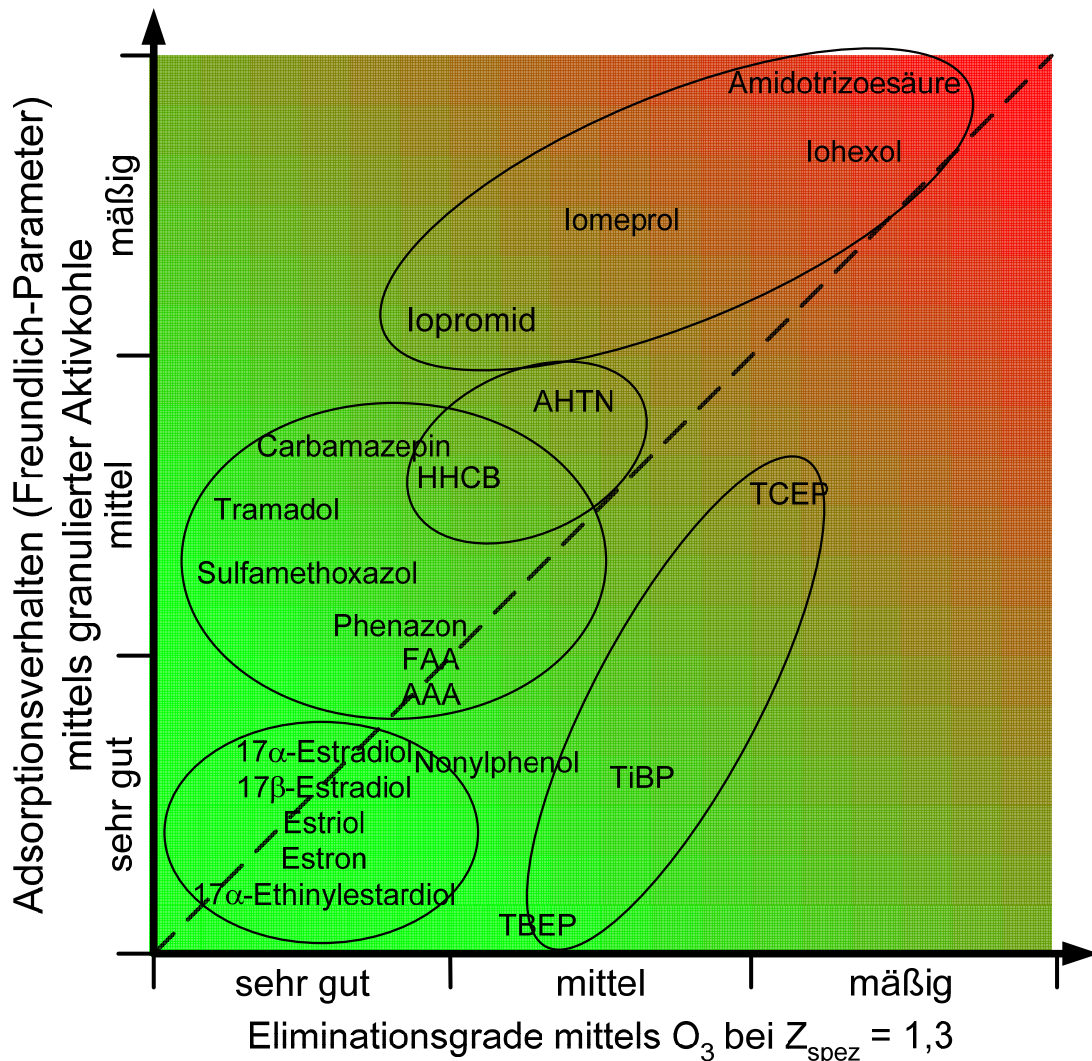


Abbildung 8-2: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (GAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von  $Z_{\text{spezifisch}} = 1,3$

Technisch ist zu beachten, dass die GAC-Filtration einen Feststoffzulaufwert gemäß AFS  $< 10 \text{ mg/l}$  haben sollte; bei der  $\text{O}_3$ -Dosierung ist eine Konzentrations-Limitierung zu empfehlen (s. Abbildung 5-6), um einer möglichen ‚Bromid-zu-Bromat‘-Oxidation vorzubeugen

Vor einer technischen Umsetzung sind aufgrund einer oft örtlich unterschiedlichen Abwassermatrix Laborversuche oder Versuche im halbtechnischen Maßstab zu empfehlen, um das Optimum des ausgewählten Verfahrens einzustufen; eine Orientierung kann hierzu bereits das nach WRRL durchzuführende Gewässermonitoring ermöglichen.

In besonderen Fällen wäre sogar eine Kombination aus Aktivkohlefiltration und Ozonung denkbar, obwohl in Kapitel 8 eine solche Kombination wegen der jeweiligen Breitbandwirkung nicht näher in Betracht gezogen worden ist.

Zur Minimierung der Betriebskosten bei GAC/PAC- oder O<sub>3</sub>-Stufen sollte die Möglichkeit zur Identifizierung und Abschaltung von „Punktquellen“ überprüft bzw. genutzt werden. Im Erfolgsfall würden umweltrelevante Spurenstoffe dann nahezu ausschließlich über diffuse Eintragspfade ins Abwasser und damit in die Kläranlage gelangen.

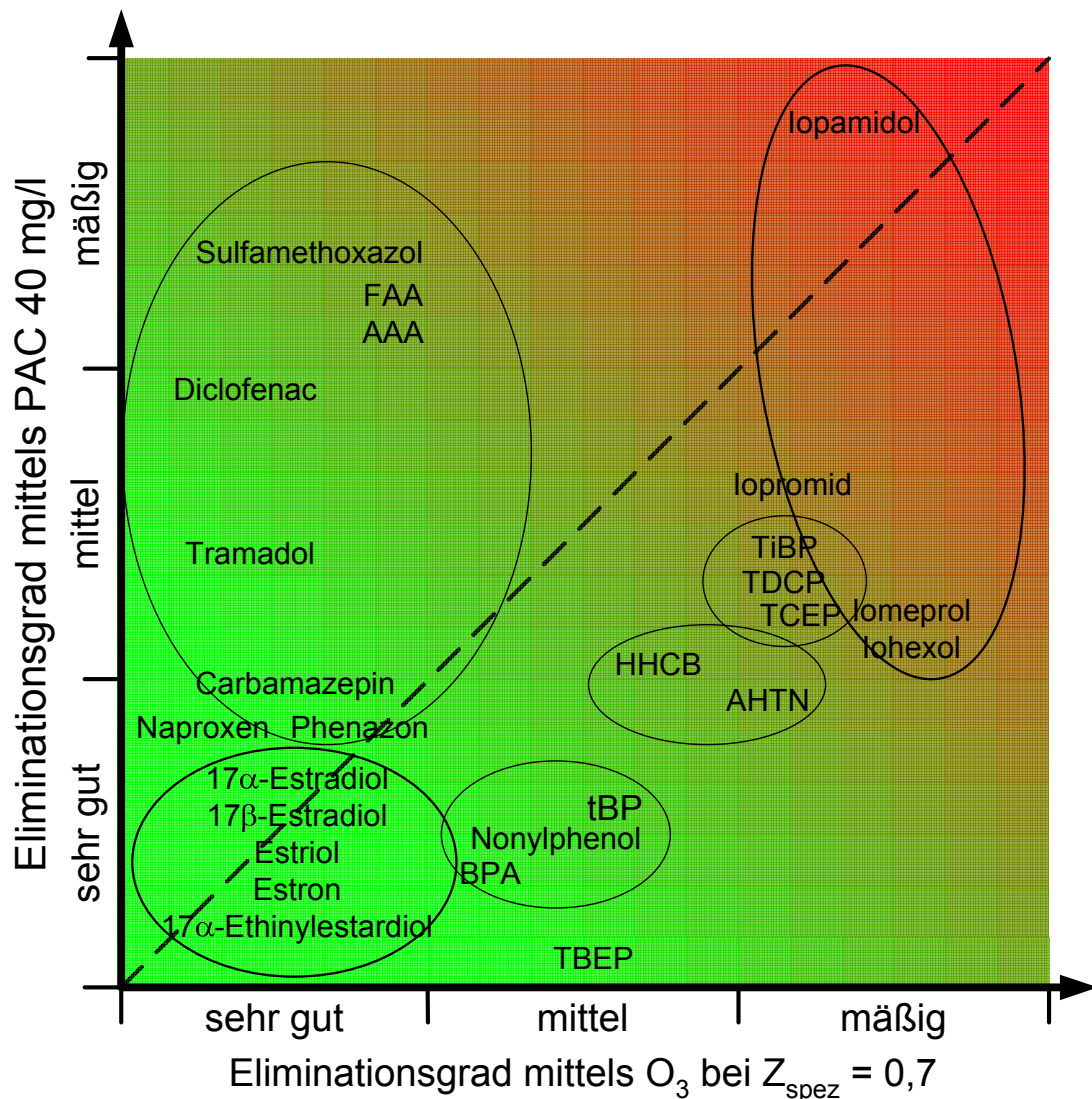


Abbildung 8-3: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (PAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von  $Z_{\text{spezifisch}} = 0,7$

Technisch ist zu beachten, dass die PAC-Filtration die Schlammmenge steigert; bei der O<sub>3</sub>-Dosierung ist eine Konzentrationslimitierung zu empfehlen (siehe Abbildung 5-6), um einer möglichen ‚Bromid-zu-Bromat‘-Oxidation vorzubeugen

Saisonale Schwankungen der diffusen Eintragsquellen lassen sich zur Betriebskostenminimierung bei PAC- oder bei O<sub>3</sub>-Verfahrenstufen nur nutzen, wenn eine Online-Überwachung für eine größere Anzahl von organischen Spurenstoffen für die technische Einsatzreife entwickelt wird; Ansätze bieten hierzu die kontinuierliche Überwa-

chung der UV-Absorption bei 254 nm ( $SAK_{254}$ ) [SCM06] oder die Laserlicht-gestützte RAMAN-Spektroskopie [BET].

Eine Reduzierung des spezifischen ökotoxischen Gefährdungspotenzials kann ebenfalls eine Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes ermöglichen. Allerdings erfordert dieser Weg einschlägige Emissionsgrenzwerte; die Kostenrechnung in Kapitel. 8 weist aus, dass im Rahmen dieser Arbeit von  $c/c_0 = 0,1$  bzw.  $\eta = 90\%$  ausgegangen wurde. Für Medikamente existiert seit dem 01.12.2006 ein Leitfaden der Europäischen Arzneimittelagentur (EMA), der die Risikobewertung von Arzneimittelwirkstoffe im Zulassungsverfahren regelt [EME08]. In Schweden wurde z.B. ein Umweltlabel für Medikamente eingeführt, das in Kooperation mit der chemischen Industrie vergeben wird. Auf diese Weise können Arzt und Patient bei der Wahl zwischen Medikamenten mit ähnlicher Wirkung das umweltfreundlichste Medikament auswählen.

## 9 Empfehlenswerte F&E-Maßnahmen zur Ergänzung

Mit Bezug auf Optimierungspotenziale für die Zukunft ist zu empfehlen, folgende F&E-Fragen zu klären:

- Entwicklung einer Ablaufkonzentrationsüberwachung für die GAC-Aktivkohleadsorption, um den maximal möglichen Zeitpunkt eines Adsorptionsdurchbruchs in Abhängigkeit vom einzuhaltenden Emissions-Grenzwert zu erfassen (dieser Grenzwert kann für eine einzelne Verbindung oder für einen Summenparameter gelten, sodass dementsprechend die Messtechnik dafür geeignet sein muss);
- Entwicklung einer Zulauf- und Ablaufkonzentrationsüberwachung zur  $\Delta c$ -proportionalen Dosierung von Ozon oder von Pulveraktivkohle, möglichst mit einer die wichtigsten Spurenkomponenten aufschlüsselnden Leistungs-Charakteristik ;
- Untersuchung der Ozonung bezüglich einzelner und besonders kritischer umweltrelevanter Spurenstoffe mit erhöhten Konzentrationen („spikes“), sodass eventuelle Nicht-Linearitäten erkannt werden; solche Ergebnisse können eine Betriebsmittel-mindernde Prozessregelung vom Typ „feed forward with trim back“ unterstützen, weil Verfahrensstufen mit großen hydraulischen Verweilzeiten durch eine Ablaufkonzentrationsüberwachung allein nur unzureichend geregelt werden können ;
- CFD-gestützte Untersuchung von Ozon-Reaktoren kleiner Kapazität, bei denen die Zulauf- und Eindosierungsgeometrie einen nicht vernachlässig-baren Einfluss auf die Ausbildung der Zweiphasen-Strömung (Gasblasen in Wasser) und damit auf den spezifischen Wirkungsgrad bzw. den Ozonverbrauch hat, sodass das Potenzial der bei Ozon möglichen vorteilhaften Regelung auch für ‚kleine‘ Anlagen erschlossen werden kann;
- weitere Forschung zum Verständnis und zur Prognose der Metabolitenbildung im Fall der Ozonung, obwohl im vorliegenden F&E-Vorhaben auf Basis der screening-Tests keine Indizien erkannt wurden.

## 10 Fazit

Um zukünftig die Elimination von als umweltrelevant erkannten Stoffen im Ablauf kommunaler Kläranlagen zu verbessern, damit die Ziele

- ‚guter ökologischer und chemischer Zustand‘ der Fließgewässer gemäß WRRL,
- verbesserter Schutz des Grundwasserkörpers als Ressource der Trinkwassergewinnung

angestrebt werden können, werden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeitsergebnisse Modifikationen bzw. Erweiterungen der Klärwerkstechnik im Hinblick auf Breitbandwirkungen untersucht und kostenmäßig bewertet.

Laborbatchversuche mit Stichproben aus dem Ablauf des Nachklärbeckens eines Großklärwerks belegen, dass der konventionellen Klärtechnik nach zu schaltende Verfahren, wie die Aktivkohleadsorption oder die Ozonung als „Breitbandfilter“ gestatten, die Konzentrationen umweltrelevanter Spurenstoffe um mehr als eine Zehnerpotenz zu reduzieren oder gar bis unter die Bestimmungsgrenze zu senken. Da die genannten Techniken aus dem Bereich der Trinkwassergewinnung (speziell bei Uferfiltrat als Ressource) seit langem bekannt sind, liegt der Arbeitsschwerpunkt auf der Quantifizierung der Wirksamkeit gegenüber Spurenstoffen in Wechselwirkung mit der organischen Abwasserhintergrundmatrix (DOC-Wert). Die Ergebnisse zeigen, dass das Adsorptionsverhalten von Aktivkohle einerseits und das reaktive Abbauverhalten von Ozon andererseits als in der Regel ‚selektiv‘ zu bezeichnen ist und die voraussichtlich einzusetzenden Betriebsmittelmengen deshalb in einem ökonomisch vertretbaren Rahmen bleiben.

Des Weiteren werden Resultate von ‚auflösenden‘ Untersuchungen zum Ozonreaktions- bzw. Adsorptions-Verlauf in halbtechnisch betriebenen, d.h. kontinuierlich gefahrenen Pilotanlagen dargestellt, die sich über die Arbeitsmethode der Reaktionskinetik-Analyse mit den Ergebnissen der Laborbatchversuche in guter Übereinstimmung abgleichen lassen. Dieses Zwischenergebnis stellt zugleich eine Validierung dar. Im Fall der Ozonung stellt die Kenngröße  $Z_{\text{spezifisch}}$ , mit welcher die zu dosierende Ozonkonzentration auf den DOC-Wert am Reaktor-Zulauf bezogen wird, zusammen mit dem Volumenstromdurchsatz die Bemessungsgrundlage für verschiedene KA-Größenklassen dar; im Fall der GAK-Adsorption gestattet ein verfahrenstechnische Grundlagen berücksichtigendes Modell, aus der Wanderung der Adsorptionsfront im Adsorber ebenfalls Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, sodass bei gegebenem DOC-Wert für vorgelegte Spurenstoffkonzentrationen und Spurenstoff-Abscheidegrade die Adsorber für drei unterschiedlich große Kläranlagen bemessen werden können. Auf dieser Basis sind Verbrauchsmittelprognosen bezüglich einer zusätzlichen oder integrierten Eliminationsstufe für den Klärwerksprozess möglich.

Da der für die Versuchsanlagen genutzte Technologieträger ‚HTK Neuss‘ mit einem Membranbioreaktor ausgestattet ist, wird die im Rahmen dieser Arbeit erstellte Kos-



tenstudie modular aufgebaut, sodass wesentliche Randbedingungen einer Kläranlagenkonfiguration berücksichtigt und ggf. angepasst werden können. So sind z.B. die Investitions- und Betriebskosten eines Zulaufpumpwerks für die Oxidationsstufe und eines gegebenenfalls notwendigen Sandfilters zur Gewährleistung einer bestimmten Zulaufkonzentration an abfiltrierbaren Stoffen separat ausgewiesen.

Die Rechnung ergibt, dass unter den aufgeführten Randbedingungen für eine gesondert betrachtete Adsorptionsstufe für 50.000 E mit Mehrkosten von 0,072 €/m<sup>3</sup>, unter Einschluss eines Zulaufpumpwerks und einer Sandfiltration mit 0,087 €/m<sup>3</sup>, jeweils bezogen auf ‚Abwasser‘, zu rechnen ist; für den Fall eines in der Kommune vorhandenen Gebührensplittings gemäß ‚Schmutzwasser‘ und ‚Niederschlagswasser‘ ergeben sich für den Schmutzwasseranteil höhere Kosten. Für eine gesondert betrachtete Oxidationsstufe gleicher Kapazität errechnen sich Mehrkosten von 0,057 €/m<sup>3</sup>, bzw. mit Einschluss eines Zulaufpumpwerks von 0,061 €/m<sup>3</sup>; auch hier würde ein in einer Kommune praktiziertes Gebührensplitting logischerweise eine deutliche Erhöhung bringen, da der Ozonungsreaktor für den Abwasser- und nicht für den Schmutzwasserstrom zu bemessen wäre.

Für eine Anlage mit einer Ausbaugröße von 1.000.000 E betragen die auf ‚Abwasser‘ bezogenen Mehrkosten für eine gesonderte Adsorberstufe 0,054 €/m<sup>3</sup>; einschließlich Zulaufpumpwerk und Sandfiltration ergeben sich 0,064 €/m<sup>3</sup>. Auch hier führt ein eventuell bestehendes Gebührensplitting zu einer Erhöhung der genannten Kosten. Im Fall einer Ozonbehandlung betragen die analogen Kosten 0,038 €/m<sup>3</sup> bzw. 0,04 €/m<sup>3</sup>.

Die Einzelbetrachtungen der Kostenermittlungen zeigen, dass ein signifikanter Anteil der genannten spezifischen Kosten auf den Betriebsmittelverbrauch (also Aktivkohle oder Ozon (mittels stiller elektrischer Entladung umgewandelter Rein-Sauerstoff)) zurückzuführen ist.

## 11 Literatur

- [ALA01]** Alaton, A. and Balcioglu, I. A.; Combined treatment of pharmaceutical wastewater by intermittent ozonation and biological activated sludge. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [AND01]** Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A.; Carbamazepine in water: persistence in the environment, toxicity towards algae and ozonation treatment. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [AND02]** Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A.; Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research*. 36 (11), 2869 – 2877, 2002.
- [ASP00]** Aspen Manuals der Firma AspenTech zur Version 11.0, Physical Property Method & Models 2000.
- [ATV95]** ATV-Handbuch; Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung. 4. Auflage. Hrsg.: Abwassertechnische Vereinigung. Berlin: Ernst & Sohn, 1995.
- [ATV99]** ATV-Handbuch; Industrieabwasser – Grundlagen, Ernst und Sohn, 4. Auflage, 1999.
- [BAL02]** Balcioglu, I. A., Arslan, I. and Ötker, M.; Treatment of Recalcitrant Organic Compounds by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [BAU05]** Baumgarten, S. ; Simultaner Einsatz pulverisierter Aktivkohle in Membranbioreaktoren. In: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung - Perspektiven, Neuentwicklungen und Betriebserfahrungen im In- und Ausland. 6. Aachener Membrantagung. 26.-27. Oktober 2005, Aachen.
- [BEC05]** Becker A.; Experimentelle Bestimmung des äußeren Stoffübergangskoeffizienten von gelösten organischen Vielstoffgemischen bei der Festbettadsorption, Studienarbeit, Lehrstuhl Umwelttechnik, Universität Dortmund, 2005.
- [BEL01]** Beltran, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R. and Peres, J. A.; Advanced oxidation processes for the degradation of p-hydroxybenzoic acid 1: Photo-assisted ozonation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76(12), 1235 – 1242, 2001.
- [BEL02]** Bellscheidt, B., Thier, H.-P. and Schlett, C.; Verhalten von Geruchsstoffen während der Trinkwasseraufbereitung. Jahrestagung der

- Wasserchemischen Gesellschaft, GDCh, Eichstätt, 2002.
- [BLA03]** Bund / Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) / Rohweder et al.; Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg.
- [BOL00]** Bolz, U.; Entwicklung und Anwendung von GC/MS-Methoden zum Nachweis phenolischer Xenoestrogene sowie natürlicher und synthetischer Estrogene in aquatischen Umweltproben unter Berücksichtigung einer wirkungsbezogenen Analytik (E-Screen-Assay). Fakultät für Chemie und Pharmazie. Tübingen, Universität Tübingen, 2000.
- [BOZ01]** Bozzi, A., Lopez, A., Mascolo, G. and Tiravanti, G.; Pharmaceuticals Degradation by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [BRA97]** Brasquet, C., Subrenat, E. and Le Cloirec, P.; Selective adsorption on fibrous activated carbon of organics from aqueous solution: correlation between adsorption and molecular structure. Water Sci. Technol., 35 (7, Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes), 251 – 259, 1997.
- [BUI98]** Buitron, G., Gonzalez, A. and Lopez-Marin, L. M.; Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. Water Sci. Technol., 37 (4 - 5, Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes II), 371 – 378, 1998.
- [BUR95]** Burwig, G.; Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen, Vom Wasser, 84, 237-249, 1995.
- [CAE07]** Caelo; Sicherheitsdatenblatt; [www.caelo.de/testLFS/sdb/5210.pdf](http://www.caelo.de/testLFS/sdb/5210.pdf); 2007.
- [CEC01A]** Cecen, F. and Aktas, Ö.; Powdered activated carbon-assisted biotreatment of a chemical synthesis wastewater. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 76 (12), 1249 – 1259, 2001.
- [CEC01B]** Cecen, F., Aktas, Ö. and Robinson, M.; Biotreatment of a pharmaceutical manufacturing wastewater with powdered activated carbon addition. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [CHE01]** Chen, S.-T. and Berthouex, P. M.: Treating an aged pentachlorophenol- (PCP-) contaminated soil through three sludge handling processes, anaerobic sludge digestion, post-sludge digestion and

- sludge land application. *Water Sci. Technol.*, 44(10), 149-156, 2001.
- [CHO02]** Chong, N.-M. and Lin, T.-Y.; Measurement of Biomass' Degradation Capacities for Xenobiotics. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [CRI80]** Crittenden J. C., Wong B. W. C., Thacker W. E., Snoeyink V. L., Hinrichs R. L.; Mathematical model of sequential loading in fixed-bed adsorbers  
*Journal WPCF* 52 (11): 2780-2795, 1980.
- [DEC85]** Deckwer, W.-D.; *Reaktionstechnik in Blasensäulen*, Verlag Salle [u.a.] ISBN 3-7935-5540-2, 1985.
- [DIE88]** Dietrich, M. J., Copa, W. M., Chowdhury, A. K. and Randall, T. L.; Removal of pollutants from dilute wastewater by the PACT treatment process. *Environ. Prog.*, 7 (2), 143 – 149, 1988.
- [DIE98]** Diez, M. C., Castillo, G., Videla, S., Aguilar, L. and Vidal, G.; Phenolic compounds degradation from *Pinus radiata* kraft mill effluent by activated sludge system. *Int. Conf. Biotechnol. Pulp Pap. Ind.*, 7th, Canadian Pulp and Paper Association, Technical Section, Montreal, Que., 1998.
- [DJO96]** De Jonge, R. J., Breure, A. M. and van Andel, J. G.; Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water Res.*, 30 (4), 883 – 892, 1996.
- [DUF03]** Duft M., Schulte-Oehlmann U., Wetje L., Tillmann M., Oehlmann J.; Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. *Aquatic Toxicol* 64:437-449, 2003.
- [DUF07]** Duft M., Schmitt C., Bachmann J., Brandelik C., Schulte-Oehlmann U., Oehlmann J.; Prosobranch snails as test organisms for the assessment of endocrine active chemicals - an overview and a guideline proposal for a reproduction test with the freshwater mudsnail *Potomopyrgus antipodium*. *Ecotoxicol* 16:169-182, 2007.
- [DSI02]** Dsikowitzky L.; *Umweltgeochemische Charakterisierung der niedermolekularen organischen Fracht des Flusssystemes Lippe*, Dissertation 2002.
- [EAR07]** EARTHTEC; Das DynaSand® - Filter zur kontinuierlichen Filtration. URL: [www.earthtech-uwat.de](http://www.earthtech-uwat.de) (Zugriff 06.12.2007).
- [EAR08]** EARTHTEC; Flockungshilfsmittel einsatz in einem DynaSand-Filter zur Entfernung von feinsten, ungebundenen Kohlepartikeln. Mündli-

che Auskunft, Herr Nau, 2008.

- [ECB03]** ECB; Technical guidance document on risk assessment. 2nd edition. EUR 20418 EN/2. European Chemicals Bureau. European Commission, 2003.
- [ELL99]** Ellis, T. G. and Anselm, C. V.; Effect of batch discharges on extant biodegradation kinetics in activated sludge systems. Water Environ. Res., 71 (3), 290 – 298, 1999.
- [EME08]** EMEA - European Medicines Agency (2006); Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. Document EMEA/CHMP/SWP/4447/00. URL [www.emea.europa.eu/pdfs/human/swp/444700en.pdf](http://www.emea.europa.eu/pdfs/human/swp/444700en.pdf) (Zugriff 31.01.2008)
- [EUR00]** Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik – Wasser-Rahmen-Richtlinie, 2000
- [FAH03]** Fahlenkamp et al.: Untersuchung zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben – Teil 2, Broschüre des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW) in press, 2003.
- [FAH04]** Fahlenkamp H., Nöthe T., Ries T., Peulen C.; Untersuchungen zum Eintrag und zur Eliminierung von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Rastatt, Greiserdruck, 2004.
- [FAH06]** Fahlenkamp H., et al.; Abschlussbericht an das MUNLV NRW zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen“, Teil 2. 2006.
- [FET84]** Fettig, J.; Sontheimer, H; Effektive Transportkoeffizienten bei der Adsorption natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle Vom Wasser 63: 199-211, 1984.
- [FET85]** Fettig J.; Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1985.
- [FLY03]** Flyunt et al.; Determination of •OH, O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution. J. Phys. Chem. B 107 (30): 7242–7453, 2003.

- [GIM00]** Gimbel, R., Chameni, P., Berg, P., Hobby, R., Lerch, A., Rohn, A., Stock, S.; Entwicklung eines Systems zur Bewertung der Gewässergüte nach einem Trinkwasser-Index (GETRIX) Gerhard Mercator Universität Duisburg, 2000.
- [GNI78]** Gnielinski, V.; Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen Verfahrenstechnik 12 (6): 363-366, 1978.
- [GNI82]** Gnielinski, V.; Berechnung des Wärme- und Stoffaustauschs in durchströmten ruhenden Schüttungen Verfahrenstechnik 16 (1): 36-39, 1982.
- [GOE02]** Goel, R., Tokutomi, T. and Yasui, H.; Anaerobic Digestion Of Excess Activated Sludge With Ozone Pretreatment. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [GON84]** Gonsior, S. J., Bailey, R. E., Rhinehart, W. L. and Spence, M. W.; Biodegradation of o-phenylphenol in river water and activated sludge. J. Agric. Food Chem., 32 (3), 593 – 596, 1984.
- [HAA83]** Haag W.R., Hoigné J.; Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid bromate. Environ Sci Technol 17:261-267, 1983.
- [HAG91]** Haggblom, M. and Salkinoja-Salonen, M.; Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents. Water Sci. Technol., 24 (3 - 4), 161 – 170, 1991.
- [HAI91]** Haist-Gulde, B.: Zur Adsorption von Spurenverunreinigungen aus Oberflächenwässern, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1991.
- [HAN89]** Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Arora, H.; Miller, J. M.; Lykins, B. W.; Designing fixed-bed adsorbers to remove mixtures of organics, J. Am. Water Works Assoc. 81 (1): 67-77, 1989.
- [HAR01]** Hartig, C., Ernst, M. and Jekel, M.; Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. Water Research. 35 (16), 3998 – 4003, 2001.
- [HEB02]** Heberer T.; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicol Lett 131:5-17, 2002.

- [HEG00]** Hegemann, W.; Upgrading wastewater treatment plants. Schriftenreihe des Vereins für Wasser,- Bodenund Lufthygiene, 105; 297 – 303, 2000.
- [HOB95]** Hobby, R.; Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1995.
- [HUB04]** Huber M.M., Ternes T.A., von Gunten U.; Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. Environ Sci Technol 38:5177-5186, 2004.
- [HUB05]** Huber, M.; Göbel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; Mcardell, C.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T.; von Gunten, U.: Oxidation of Pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. Environ. Sci. Technol. 39 (11): 4290–4299, 2005.
- [IAW00]** Furrer R., Fleig M., Brauch H.-J.; Rhein-Themen Band 2: Wasserförderung und -aufbereitung im Rheineinzugsgebiet, 2000
- [IKE00]** Ike, M., Jin, C. S. and Fujita, M.; Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment. Water Sci. Technol., 42 (7 - 8, Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants (Ecohazard 99)), 31 – 38, 2000.
- [IVA06]** Ivashechkin, P.; Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2006.
- [JAI01]** Jain, G., Satyanarayan, S., Nawghare, P., Kaul, S. N. and Szpyrcowicz, L.; Treatment of pharmaceutical wastewater (herbal) by a coagulation/flocculation process. Int. J. Environ. Stud., 58 (3), 313 – 330, 2001.
- [JAR07]** Jarocki et al.; •OH Ausbeute Peroxon (unpublished results), 2007.
- [JIA02]** Jiang, Y. and Waite, T. D.; Degradation of Trace Contaminants Using Coupled Sonochemistry and Fenton's Reagent. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [JOB04]** Jobling S., Casey D., Rodgers-Gray T., Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Pawlowski S., Baunbeck T., Turner A.P., Tyler C.R.; Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. Aquatic Toxicol 66:207-222, 2004.

- [JOH93]** Johannsen, K.; Untersuchungen und Berechnungen zur Huminstoffadsorption; Dissertation; 1993.
- [JOH94]** Johannsen K., Bodemann I., Groß H.-J., Sontheimer H.; Adsorption ausgewählter Sulfonsäuren an Aktivkohle Teil II: Adsorptionskinetik Vom Wasser 83: 179-186, 1994.
- [JOH94A]** Johannsen, K.; Worch, E.; Eine mathematische Methode zur Durchführung von Adsorptionsanalysen Acta Hydrochim. Hydrobiol. 22 (5): 225-230, 1994.
- [KAM02]** Kamiya, T., Yamauchi, T., Hirotsuji, J. and Fujita, M.; Removal of main endocrine disruption chemicals in sewage effluent by ozonation. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [KIN07]** Kintop G.; <http://www.drogenwiki.de/wiki/index.php/Metamizol>; 2007
- [KIM02]** Kim, J.-H., Shin, W. S., Kim, Y.-H., Choi, S. J., Jeon, Y. W. and Song, D.-I.; Sequential Sorption and Desorption of Chlorinated Phenols in Organoclay. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [KSG02]** Kim, S.-G., Choi, K.-J., Ryoo, J.-I., Oh, K.-J. and Park, J. K.; Fate of endocrine disruptors in water treatment processes. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [KSL02]** Kim, S. L., Chen, J. P. and Ting, Y. P.; Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent. Separation and Purification Technology. 29 (2), 171 – 179, 2002.
- [KUC03]** Kuch B., Schneider C.; Abschlussbericht, Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt, [www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/fofaweb/print/wb\\_u5300\\_01.pdf](http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/fofaweb/print/wb_u5300_01.pdf); 2003.
- [KUC03A]** Kuch, B., Schneider, C. and Metzger, J. W.; Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen. Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, 2003.
- [KUR02]** Kurisu, F., Tanaka, M. and Matsuo, T.; Degradation of 17beta-Estradiol and its conjugates by activated sludge. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [LAN06]** Lange F., Cornelisse S., Kubac D., Sein M.M., von Sonntag J., Hannich C.B., Golloch A., Heipieper H.J., Möder M., von Sonntag C.; Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin. Chemosphere 65:17-23, 2006.



- [LAN07]** LANUV; Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie, Fachbericht 2. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. ISSN: 1864-3930 Fachberichte. Recklinghausen, 2007.
- [LAU07]** Launer, M.J.; Simulation und Optimierung der Mehrstoffadsorption im Festbett zur Apparateauslegung und Kostenbestimmung; Diplomarbeit Universität Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik; 2007.
- [LAW05]** LAWA; Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). Ausgearbeitet vom LAWA-Unterausschuss Wirtschaftlichkeitsfragen in der Wasserwirtschaft / KVR-Leitlinien, 2005.
- [LAY00]** Layton, A. C., Gregory, B. W., Seward, J. R., Schultz, T. W. and Saylor, G. S.: Mineralization of Steroidal Hormones by Biosolids in Wastewater Treatment Systems in Tennessee U.S.A. Environmental Science & Technology. 34 (18), 3925 – 3931, 2000.
- [LEG93]** Legrini et al.; Photochemical processes for water treatment. Chem. Revs. 93: 671–698, 1993.
- [LEV97]** Levine, B. B., Madireddi, K., Khan, E., Stenstrom, M. K., Ye, Q. F. and Suffet, I. H.; Treatment of trace organic compounds by ozone/BAC for wastewater reuse: the Lake Arrowhead pilot plant. Util. Aguas Regeneradas Biosolidos, Water Environment Federation, Alexandria, Va., 1997.
- [LEV00]** Levine, B. B., Madireddi, K., Lazarova, V., Stenstrom, M. K. and Suffet, I. H.; Treatment of trace organic compounds by ozone-biological activated carbon for wastewater reuse: the Lake Arrowhead pilot plant. Water Environ. Res., 72 (4), 388 – 396, 2000.
- [LFU07]** Landesamt für Umwelt: Perfluorierte Tenside – PFT. URL: [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/fachinformationen/analytik\\_org\\_stoffe\\_perfluorierte\\_tenside/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/analytik_org_stoffe_perfluorierte_tenside/index.htm) (Zugriff 03.12.2007).
- [LGU01]** La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E. and Mainor, T. M.; Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products in Land-Applied Sewage Sludge (biosolids). Environmental Science & Technology. 35 (24), 4798 – 4804, 2001.
- [LIA01]** Liao, Z. and Odegaard, H.; Coarse Media Filtration for Enhanced Primary Treatment of Municipal Wastewater. IWA, World Water

- Congress 2001, Berlin.
- [LIC01]** Licsko, I., Melicz, Z. and Szabo, A.; Chemical pre-treatment of sewage - a cost-effective method for upgrading wwtps. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [LIN08]** LINDE; Anteil Energiekosten an den Gesamtkosten für Reinsauerstoff. Mündliche Auskunft, Herr Knab, 2008.
- [LIU01]** Liu Q., Schurter L.M., Muller C.E., Aloisio S., Francisco J.S., Margerum D.W.; Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions. Inorg Chem 40:4436-4442, 2001.
- [LUC07]** Lucite; EG Sicherheitsdatenblatt; LUCITE International; Produktname: Perspex GW; 2007.
- [MAG98]** Magbanua, B. S. J., Poole, L. J. and Grady, C. P. L. J.; Estimation of the competent biomass concentration for the degradation of synthetic organic compounds in an activated sludge culture receiving a multicomponent feed. Water Sci. Technol., 38 (8 - 9), 55 – 62, 1998.
- [MAY85]** Mayer; Anwendung von Aktivkohlepulver im zweischichtigen Schnellsandfilter zur weitergehenden Abwasserreinigung, gwf Wasser/Abwasser, 125. Jg., 8, 1178-1191, 1985.
- [MEN97]** Menzel, U.; Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. Band 143. Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 1997:
- [MEK06]** Merkel, W.; Zullei-Seibert, N.; Hein, D.; Fachübergreifende Minimierungsstrategie für Arzneistoffe im Wasserkreislauf. Fachtagung „Arzneistoffe und Trinkwasser am 7. November 2006 in Mülheim an der Ruhr. In: GWF Wasser Abwasser, 148 (2007) Nr. 1, S. 71 – 74, 2006.
- [MER05]** Mertsch, V.; Geiger, W.; Anforderungen an die Niederschlagswasserbehandlung unter Berücksichtigung des Schutzes von Boden und Gewässer. In: GWA Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnkamp, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2005.
- [MET07]** Metzger J.W.; Flammschutzmittel in Oberflächenwässern, Grundwässern und Abwässern-Eintragspfade und Gehalte; [www.bwplus.fzk.de/berichte/Sber/BWB990125Ber.pdf](http://www.bwplus.fzk.de/berichte/Sber/BWB990125Ber.pdf); 2007.

- [MEY07]** Meyers, G.; [www.umweltanalytischer-dienst.de](http://www.umweltanalytischer-dienst.de); 2007.
- [MOL07]** Moltmann J.F., Liebig M., Knacker T., Keller M., Scheurer M., Ter-nes T.; Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel. Neubewertung des Vorkommens, Erarbeitung eines Monitoringkonzeptes sowie Ausarbeitung von Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags in Gewässer. Abschlussbericht UBA-FB 205 24 205. Umweltbundesamt, Dessau, 2007.
- [MÖL99]** Möhle, E., Kempter, C., Kern, A. and Metzger, J. W.; Examination of the degradation of drugs in municipal sewage plants using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 27 (6), 430 – 436, 1999.
- [MUN06]** MUNLV; Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 12. Auflage. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV). Raststatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG, 2006.
- [MVU03]** Mvula E., von Sonntag C.; Ozonolysis of phenols in aqueous solution. Org Biomolec Chem 1:1749-1756, 2003.
- [NAK02]** Nakagawa, S., Kenmochi, Y., Tutumi, K., Tanaka, T. and Hirasawa, I.; A study on the degradation of EDs and DXNs by Ozonation and AOPs. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [NAS01]** Nasu, M., Goto, M., Kato, H., Oshima, Y. and Tanaka, H.; Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. Water, Science & Technologie. 43 (2, 1st World Water Congress, Part 2: Industrial Wastewater and Environmental Contaminants), 101 – 108, 2001.
- [NAU08]** Naumov S., von Sonntag C.; The reactions of bromide with ozone towards bromate and the hypobromide puzzle ( $\text{BrO}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{O}_2$  vs.  $\text{Br}^- + 2 \text{O}_2$ ): a DFT study. Ozone: Sci Eng submitted: 2008
- [NEL65]** Nelder J.A., Mead R.; A simplex method for function minimization. Comput. J. 7, 308-313, 1965.
- [NOE07]** Nöthe et al.; Experimentelle Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Ozon im Abwasser zur Modellierung der Spurenstoffelimination. Wasser 2007 – Beitrag zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 14. –16. Mai 2007 in Passau. ISBN: 3-936028-43-5, 2007.

- [NOR07]** NORIT; NORIT SAE SUPER. Norit Datasheet, 2007.
- [NOR08]** NORIT; Anteil Energiekosten an den Gesamtkosten für Aktivkohle und Preise. Mündliche Auskunft, Herr Gomez, 2008.
- [NOW07]** Nowotny, N., Epp, B., von Sonntag, C., Fahlenkamp, H.; Quantification and Modeling of the Elimination Behavior of Ecologically Problematic Wastewater Micropollutants by Adsorption on Powdered and Granulated Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (6): 2050-2055, 2007.
- [NOW07A]** Nowotny, N., Schmeil, S., Fahlenkamp, H.; Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Oberflächendifusionsvorgängen bei der Spurenstoffadsorption aus biologisch gereinigten Abwässern  
Posterpräsentation, Wasser 2007-Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 14.-16. Mai 2007 in Passau.
- [OEH00]** Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Tillmann M., Markert B.; Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. *Ecotoxicol* 9:383-397, 2000.
- [OEH06]** Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Bachmann J., Oetken M., Lutz I., Kloas W., Ternes T.A.; Bisphenol A induces superfeminization in the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at environmentally relevant concentrations. *Environ Health Perspect* 114:127-133, 2006.
- [OET04]** Oetken M., Bachmann M., Schulte-Oehlmann U., Oehlmann J.; Evidence for endocrine disruption in invertebrates. *Int Rev Cytototol* 236:1-44, 2004.
- [ORU01]** Orupold, K., Masirin, A. and Tenno, T.; Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. *Chemosphere*. 44 (5), 1273 – 1280, 2001.
- [OSA85]** Osantowski, R. A., Dempsey, C. R. and Dostal, K. A.; Enhanced COD removal from pharmaceutical wastewater using powdered activated carbon addition to an activated sludge system. *Proc. Ind. Waste Conf.*, 40th, 719 – 727, 1985.
- [PAK02]** Pak, D. and Chang, W.; Color and Suspended Solid Removal with a Novel Coagulation Technology. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [PIG06]** Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A.; Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton re-

- action and related chemistry. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36 (1). 1–84, 2006.
- [PIN03]** Pinnekamp et al.; Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen (Bd. 1): Membrantechnik für die Abwasserreinigung. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH) / Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW). Aachen: FiW-Verlag, 2003.
- [PIN03A]** Pinnekamp et al.; Untersuchung und Optimierung der Abwasserreinigung zur Eliminierung von organischen Spurenstoffen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Aspekten. Literaturstudie. Broschüre des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg (MUVBW), 2003.
- [PIN06]** Pinnekamp, J., Beier, S.; Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren. Beitrag zum Symposium "Klärschlamm Entsorgung: eine Bestandsaufnahme" am 27.-28. April 2006 in Aachen, 2006.
- [POR01]** Porter, A. and Hayden, N.; Processes affecting the fate of nonylphenol during wastewater treatment. National groundwater association, 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting chemicals in water, Minneapolis, 2001.
- [RAD72]** Radke C. J., Prausnitz J. M.; Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions  
AIChE J. 18 (4): 761-768, 1972.
- [RAN77]** Ranney R.E.; Comparative metabolism of 17 $\beta$ -ethynyl steroids used in oral contraceptives. J Toxicol Environm Health 3:139-166, 1977
- [RIE01]** Ried, A., Stapel, H., Schettlinger, M., Koll, R., Hermans, M., Brombach, A. and Wemhöner, F.; Excess sludge disintegration by ozonation: Experiences from large scale pilot trials at a municipal sewage treatment plant. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [RÖN02]** Rönnefahrt, I.; Koschorreck, J.; KolossaA-Gehring, M.; Arzneimittel in der Umwelt – Teil 2: Rechtliche Aspekte und Bewertungskonzepte. Mitteilungsblatt der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 8. Jahrg. 2002/ Nr.4, 2002.
- [ROM05]** Romero-Hernandez, O.; Applying life cycle tools and process engineering to determine the most adequate treatment process conditions. A tool in environmental policy, Int. J. LCA 10 (5): 255-363, 2005.

- [ROU96]** Routledge E. J., Sumpter J. P.; Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(3): 241-248, 1996.
- [SAC01]** Sacher, F., Haist-Gulde, B. and Brauch, H.-J.; Removal of drug residues during drinking water treatment. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [SAU91]** Saunamaki, R., Jokinen, K., Jarvinen, R. and Savolainen, M.; Factors affecting the removal and discharge of organic chlorine compounds at activated sludge treatment plants. *Water Sci. Technol.*, 24 (3 - 4), 295 – 307, 1991.
- [SBA06]** Statistisches Bundesamt; Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2004. Fachserie 19 Reihe 2.1. 2006.
- [SCH04]** Schultis T., Metzger J. W.;. Determination of estrogenic activity by LYES-assay (yeast estrogen screen-assay assisted by enzymatic digestion with lyticase). *Chemosphere* 57 (11): 1649-1655, 2004.
- [SCH06]** Schmeil S.; Experimentelle Bestimmung und Modellierung des Oberflächendiffusionskoeffizienten von Mikroverunreinigungen in organischen Vielstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung Studienarbeit, Lehrstuhl Umwelttechnik, Universität Dortmund, 2006.
- [SCH07]** Schrader, C.; Membrantechnik, Ozonung und Aktivkohle zur Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. In: Arzneimittel und Industriechemikalien – ein Abwasserproblem. 25. Bochumer Workshop. Band 54. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, 2007.
- [SCM06]** Schumacher, J.: Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe, Dissertation, TU Berlin, 2006.
- [SED01]** Sedlak, D. L. and Pinkston, K. E.; Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. National groundwater association, 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting chemicals in water, Minneapolis, 2001.
- [SHE00]** Sher, M. I., Arbuckle, W. B. and Shen, Z.; Oxygen uptake rate inhibition with PACT sludge. *J. Hazard. Mater.*, 73 (2), 129 – 142, 2000.
- [SHE01]** Shemer, H., Sabach, S. and Narkis, N.; Enhancement of monochlorophenols biodegradation by Fenton's reagent pre-oxidation. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.

- [SIC05]** [www.overlack.de/pdf/Nonylphenol\\_\(D\).pdf](http://www.overlack.de/pdf/Nonylphenol_(D).pdf); Sicherheitsdatenblatt von Nonylphenol; 2005.
- [SIE99]** Sierig U.; Untersuchungen zur Kinetik der Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle; Dissertation Technische Universität Dresden; 1999.
- [SOL00]** Sole, M., Lopez de Alda, M. J., Castillo, M., Porte, C., Ladegaard-Pedersen, K. and Barcelo, D.; Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalonian Area (NE Spain). *Environ. Sci. Technol.*, 34(24), 5076 – 5083, 2000.
- [SON85]** Sontheimer H., Frick B. R., Fettig J., Hörner G., Hubele C., Zimmer G.; Adsorption zur Wasserreinigung DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1985.
- [SUP01]** Suprihatin, I., Fallowfield, H., Bentham, R. and Cromar, N.; Steroid abundance and profiles in sewage treatment effluents. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [STE86]** Steinwand, M. and Hunken, K. H.; Die Behandlung des Sickerwassers der Sonderabfalldeponie Billigheim im Lehr- und Forschungskläwerk der Universität Stuttgart in Stuttgart-Büsnau. Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft: 39, 1986.
- [TAN01]** Tanghe, T. and Verstraete, W.; Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon. *Water, Air, Soil Pollut.*, 131 (1 - 4), 61 – 72, 2001.
- [TER98]** Ternes, T.; Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32, 3245 -3260, 1998.
- [TER99]** Ternes, T. A., Kreckel, P. and Müller, J.; Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - 2. Aerobic batch experiments with activated sludge. *The Science of the Total Environment*. 225, 91 – 99, 1999.
- [TER99A]** Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.-D., Servos M.; Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci Total Environ* 225:81-90, 1999.
- [TER00]** Ternes, T.; Decomposition and behavior of drugs in aquatic systems. A review with 23 refs. focusing on the drug elimination capacity of wastewater treatment plants. Kapitel 4.2.3, 2000.

- [TER03]** Ternes, T., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A.; Kampmann, M.; Teiser, B. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Wat. Res. 2003, 37 (8): 1976-1982.
- [TER04]** Ternes, T. A., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N., August, H., S.; Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse Project acronym POSEIDON Contract No. EVK1-CT-2000-00047 <http://www.eu-poseidon.com>  
Project co-ordinator: Dr. Thomas Ternes Detailed REPORT related to the overall project duration: January 1st, 2001 – June 30th, 2004
- [THO04]** Thomas K.V., Balaam M., Hurst M., Nedyalkova Z., Mekneyan O.; Potency and characterization of estrogen-receptor agonists in United Kingdom estuarine sediments. Environ Toxicol Chem 23:471-479, 2004.
- [TIE01]** Tiehm, A., Gozan, M., Müller, A., Schell, H., Lorbeer, H. and Werner, P.; Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chlorinated hydrocarbons in activated carbon barriers. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [UNI06]** Universität Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik  
Deutsche Projekt Union GmbH  
Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen Teil 2b und 3, 2006.
- [UVE07]** Faktenblatt 3; Entfernung von Mikroverunreinigungen aus Abwasser und Ozonierung, Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK, 09.07.2007
- [VDH08]** van der Helm A.W.C., Grefte A., Baars E.T., Rietfeld E.C., van Dijk J.C., Amy G.L.; Effects of natural organic matter (NOM) character and removal on efficiency of ozonation. J Wat Suppl Res Tech - AQUA in the press: 2008.
- [VGU92]** von Gunten U., Hoigné J.; Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters. J Water SRT - Aqua 41:209-304, 1992.
- [VGU94]** von Gunten U., Hoigné J.; Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. Environ Sci Technol 28:1234-1242, 1994.



- [VGU96]** von Gunten U., Hoigné J.; Ozonation of bromide-containing waters: Bromate formation through ozone and hydroxyl radicals. In: Minear RC, Amy GL (eds) Disinfection By-Products in Water Treatment. The Chemistry of Their Formation and Control. CRC Press, Boca Raton, pp 187-206, 1996.
- [VGU97]** von Gunten U., Oliveras Y.; Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implications on water treatment. Wat Res 31:900-906, 1997.
- [VGU98]** von Gunten U., Oliveras Y.; Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms. Environ Sci Technol 32:63-70, 1998.
- [VIE07]** Vieweg O.; Großtechnische Apparateumsetzung zu Ozonung und Aktivkohleadsorption von Klarwasserabläufen kommunaler Kläranlagen, Diplomarbeit, Lehrstuhl Umwelttechnik, Universität Dortmund, 2007.
- [VSO99]** von Sonntag et al.; •OH radical formation and dosimetry in the sonolysis of aqueous solutions. Adv. Sonochem. 5: 109–145, 1999.
- [WAD02]** Wadley, S. and Waite, T. D.; Photo-Fenton Oxidation of Pesticides. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
- [WAG01]** WAGNER; Abwassertechnik und Gewässerschutz. Band 5. C.F. Müller Verlag, 2001.
- [WEB80]** Weber W. J., Liu K. T.; Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers Chem. Eng. Comm., 6: 49-60, 1980.
- [WED03]** WEDECO; Ozone and UV – Processes for additional Waste Water Treatment to meet existing and future limits regarding Disinfection, Pharmaceuticals and Endocrine Disrupters. IOA World congress Las Vegas 2003.
- [WEG02]** Wego, A., Jansen, K., Buschmann, H.-J. and Schollmeyer, E.; Entfernung von Restfarbstoffen aus Abwasserteilströmen der Textilindustrie mit Hilfe des makrozyklischen Komplexbildners Cucurbit[6]uril. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, GDCh, Eichstätt, 2002.
- [WER07]** Wert E.C., Rosarion-Ortiz F.L., Drury D.D., Snyder S.A.; Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. Wat Res 41:1481-1490, 2007.

- [WIK07]**            [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de); 2007.
- [WIR07]**            Wirzinger G., Vogt C., Bachmann J., Hasenbank M., Liers C., Stark C., Ziebart S., Oehlmann J.; Imposex of the netted whelk *Nassarius reticulatus* (Prosobranchia) in Brittany along a transect from a point source. *Cah Biol Mar* 48:85-94, 2007.
- [WOR93]**            Worch, E.; Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe; *Vom Wasser* 81: 289-297, 1993.
- [YEO01]**            Yeom, I. T., Lee, K. R., Ahn, K. H., Lee, Y. H. and Lee, S. H.; Effects of Ozone Treatment on the Biodegradability of Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
- [YOS01]**            Yoshida, T., Saitoh, A., Tanioka, T., Murakami, H. and Masuda, K.; Decomposition of endocrine disrupters in a sewage-treated water through ozonation. *Res. Dev. (Kobe Steel Ltd.)*. 51(2), 31 – 34, 2001.
- [ZWI00]**            Zwiener, C. and Frimmel, F. H.; Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Wat. Res.*, 34(6), 1881 – 1885, 2000.

## 12 Anhang

Tabelle 12-1: Messwerte von HHCB im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,703	0,285	59,4	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,703	0,197	71,9	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,703	0,032	95,5	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,703	0,020	97,1	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,703	0,012	98,3	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	1,270	0,222	82,5	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	1,360	0,252	81,5	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	1,435	0,256	82,2	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	0,609	0,072	88,1	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	0,440	0,115	73,8	10,22	25,1	21,4	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			6			7	7	10	10
<b>Median</b>			0,986			11,07	27,8	19,8	7,40
<b>Mittelwert</b>			0,969			11,25	28,5	19,8	7,42
<b>Stabw</b>			0,434			1,29	4,3	2,6	0,11
<b>Minimum</b>			0,440			9,79	24,5	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			1,435			12,71	37,2	22,8	7,63

Tabelle 12-2: Messwerte von AHTN im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,124	0,085	31,4	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,124	0,064	48,4	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,124	0,024	80,3	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,124	0,023	81,4	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,124	0,020	84,1	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,201	0,061	69,8	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,216	0,068	68,4	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,226	0,070	69,3	12,71	28,1	22,8	7,40
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	8	8
<b>Median</b>			0,208			12,36	28,1	17,9	7,39
<b>Mittelwert</b>			0,192			11,71	30,0	19,4	7,37
<b>Stabw</b>			0,046			1,26	4,2	2,7	0,04
<b>Minimum</b>			0,124			9,79	26,8	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			0,226			12,71	37,2	22,8	7,43

Tabelle 12-3: Messwerte von tBP im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,243	0,071	70,8	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,243	0,077	68,5	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,243	0,027	88,9	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,243	0,028	88,6	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,243	<0,01	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	0,244	0,168	31,0	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	0,244	0,124	49,4	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	0,188	0,108	42,5	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	0,188	0,115	38,7	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	0,188	0,185	1,3	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	0,188	0,097	48,2	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	0,146	0,137	6,5	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	0,146	0,132	9,7	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	0,218	0,117	46,1	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070629_3	7,41	0,75	0,218	0,060	72,7	9,89	26,9	19,4	7,53
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	0,143	0,128	10,9	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	0,122	0,080	34,1	10,09	27,1	20,4	7,60
<b>Anzahl der Mess.</b>			7			9	9	17	17
<b>Median</b>			0,188			10,19	30,3	19,4	7,53
<b>Mittelwert</b>			0,186			10,68	31,1	19,2	7,51
<b>Stabw</b>			0,050			1,24	4,1	1,5	0,12
<b>Minimum</b>			0,122			9,21	26,9	0,0	7,31
<b>Maximum</b>			0,244			13,25	37,5	0,0	7,67

Tabelle 12-4: Messwerte von Nonylphenol im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,302	0,127	57,8	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,302	0,101	66,6	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,302	0,038	87,2	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,302	0,045	85,2	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	0,125	0,087	30,6	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	0,140	0,078	44,2	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,156	0,040	74,2	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,149	0,046	69,1	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,160	0,062	61,4	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	0,104	0,031	69,8	10,75	31,3	17,5	7,30
<b>Anzahl der Mess.</b>			7			8	8	10	10
<b>Median</b>			0,149			11,25	29,2	18,8	7,40

<b>Mittelwert</b>			0,162			11,32	30,0	19,5	7,41
<b>Stabw</b>			0,064			1,16	3,5	2,4	0,10
<b>Minimum</b>			0,104			9,79	26,8	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			0,302			12,71	37,2	22,8	7,60

Tabelle 12-5: Messwerte von Bisphenol A im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,202	0,072	64,5	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,202	0,049	75,9	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,202	0,031	84,4	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,202	0,011	94,6	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,202	0,012	94,3	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	0,018	<0,01	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	0,182	<0,01	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,207	0,050	75,7	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,191	0,051	73,2	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,169	0,055	67,8	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	0,115	0,021	82,0	9,99	24,5	21,1	7,61
<b>Anzahl der Mess.</b>			7			8	8	11	11
<b>Median</b>			0,182			10,95	29,2	18,4	7,40
<b>Mittelwert</b>			0,155			11,26	29,8	19,5	7,40
<b>Stabw</b>			0,068			1,16	3,9	2,5	0,09
<b>Minimum</b>			0,018			9,79	24,5	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			0,207			12,71	37,2	22,8	7,61

Tabelle 12-6: Messwerte von Triclosan im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,094	0,016	82,8	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,094	0,020	78,7	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,094	<0,01	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,094	<0,01	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,094	<0,01	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,149	<0,01	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,153	<0,01	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,165	<0,01	100,0	12,71	28,1	22,8	7,40
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	8	8
<b>Median</b>			0,151			12,36	28,1	17,9	7,39
<b>Mittelwert</b>			0,140			11,71	30,0	19,4	7,37
<b>Stabw</b>			0,032			1,26	4,2	2,7	0,04

<b>Minimum</b>			0,094			9,79	26,8	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			0,165			12,71	37,2	22,8	7,43

Tabelle 12-7: Messwerte von Iohexol im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,594	0,464	21,8	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,594	0,385	35,1	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,594	0,372	37,4	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301-070604-1	3,66	0,32	0,455	0,409	10,1	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301-070604-2	7,24	0,63	0,455	0,243	46,7	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301-070627-2	2,66	0,34	0,402	0,326	18,8	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301-070628-2	3,90	0,45	0,527	0,349	33,9	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301-070629-2	6,18	0,63	0,608	0,281	53,8	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			5			6	6	8	8
<b>Median</b>			0,527			9,84	28,6	18,7	7,53
<b>Mittelwert</b>			0,517			9,77	29,2	18,6	7,47
<b>Stabw</b>			0,089			1,39	5,0	1,3	0,12
<b>Minimum</b>			0,402			7,81	23,6	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			0,608			11,42	37,2	20,4	7,60

Tabelle 12-8: Messwerte von Iopamidol im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	1,684	1,300	22,8	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070604-1	3,66	0,32	1,543	1,496	3,0	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301-070604-2	7,24	0,63	1,543	1,145	25,8	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301-070604-3	10,28	0,90	1,543	1,150	25,5	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301-070627-2	2,66	0,34	2,294	1,787	22,1	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301-070628-2	3,90	0,45	2,515	1,778	29,3	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301-070629-2	6,38	0,64	4,165	1,739	58,2	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			5			5	5	7	7
<b>Median</b>			2,294			9,89	26,9	19,3	7,53
<b>Mittelwert</b>			2,440			9,76	29,0	19,3	7,51
<b>Stabw</b>			1,046			1,55	5,5	1,2	0,10
<b>Minimum</b>			1,543			7,81	23,6	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			4,165			11,42	37,2	20,5	7,60

Tabelle 12-9: Messwerte von Iopromid im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	4,027	1,844	54,2	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	4,027	0,997	75,2	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	4,027	0,547	86,4	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301-070627-2	2,66	0,34	2,175	1,961	9,8	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301-070628-2	3,90	0,45	2,919	1,771	39,3	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301-070629-2	6,38	0,64	4,935	1,842	62,7	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	6	6
<b>Median</b>			3,473			9,79	26,9	18,0	7,44
<b>Mittelwert</b>			3,514			9,44	28,7	18,0	7,44
<b>Stabw</b>			1,215			1,26	5,4	1,0	0,12
<b>Minimum</b>			2,175			7,81	23,6	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			4,935			11,07	37,2	19,3	7,56

Tabelle 12-10: Messwerte von Iomeprol im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	1,413	1,164	17,6	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	1,413	0,674	52,3	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	1,413	0,406	71,3	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301-070627-2	2,66	0,34	2,828	2,375	16,0	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301-070628-2	3,90	0,45	2,272	1,453	36,1	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301-070629-2	6,38	0,64	1,075	0,469	56,4	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	6	6
<b>Median</b>			1,843			9,79	26,9	18,0	7,44
<b>Mittelwert</b>			1,897			9,44	28,7	18,0	7,44
<b>Stabw</b>			0,799			1,26	5,4	1,0	0,12
<b>Minimum</b>			1,075			7,81	23,6	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			2,828			11,07	37,2	19,3	7,56

Tabelle 12-11: Messwerte von Amidotrizoesäure im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-

HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	4,928	1,865	62,2	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	4,928	1,510	69,4	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	4,928	2,483	49,6	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301-070604-1	3,66	0,32	5,147	4,210	18,2	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301-070627-2	2,66	0,34	4,826	4,453	7,7	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301-070629-2	6,38	0,64	8,837	5,422	38,6	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	6	6
<b>Median</b>			5,038			9,89	30,3	18,0	7,44
<b>Mittelwert</b>			5,934			10,00	30,0	18,3	7,44
<b>Stabw</b>			1,939			1,42	5,2	1,3	0,13
<b>Minimum</b>			4,826			7,81	23,6	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			8,837			11,42	37,2	20,1	7,60

Tabelle 12-12: Messwerte von BBzP im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	0,020	0,018	13,0	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	0,016	0,013	17,8	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	0,016	0,012	21,8	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	0,016	0,012	21,0	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,072	0,022	69,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,060	0,021	65,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,061	0,023	62,7	12,71	28,1	22,8	7,40
<b>Anzahl der Mess.</b>			5			5	5	7	7
<b>Median</b>			0,060			12,36	27,8	20,9	7,55
<b>Mittelwert</b>			0,046			11,14	26,9	21,3	7,53
<b>Stabw</b>			0,026			2,13	1,9	1,5	0,13
<b>Minimum</b>			0,016			7,81	23,6	18,7	7,40
<b>Maximum</b>			0,072			12,71	28,1	22,8	7,69

Tabelle 12-13: Messwerte von TBEP im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,376	0,182	51,6	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,376	0,097	74,2	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,376	0,083	77,9	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,376	0,074	80,3	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,376	0,071	81,2	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	0,226	0,082	63,8	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,350	0,070	80,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,283	0,058	79,4	12,61	27,8	22,6	7,40



HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,242	0,052	78,7	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	0,227	0,056	75,1	10,01	23,7	20,8	7,61
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	0,230	0,083	64,1	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	0,225	0,079	64,6	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	0,227	0,063	72,1	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			9			10	10	13	13
<b>Median</b>			0,230			10,86	27,3	20,8	7,40
<b>Mittelwert</b>			0,265			11,26	28,8	19,8	7,47
<b>Stabw</b>			0,059			1,33	4,9	2,4	0,13
<b>Minimum</b>			0,225			9,79	23,7	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			0,376			13,25	37,5	22,8	7,63

Tabelle 12-14: Messwerte von TPP im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,038	0,025	35,1	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,038	0,019	51,3	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,038	0,020	47,1	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,038	0,016	57,6	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,038	0,017	55,3	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	0,047	0,035	24,3	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,029	0,011	62,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,036	0,015	57,1	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	0,038	0,018	54,3	12,71	28,1	22,8	7,40
<b>Anzahl der Mess.</b>			5			6	6	9	9
<b>Median</b>			0,038			11,72	29,2	18,4	7,40
<b>Mittelwert</b>			0,038			11,56	30,4	19,6	7,39
<b>Stabw</b>			0,006			1,18	3,9	2,6	0,06
<b>Minimum</b>			0,029			9,79	26,8	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			0,047			12,71	37,2	22,8	7,51

Tabelle 12-15: Messwerte von TiBP im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	µg/l	µg/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	0,162	0,088	45,8	12,36	26,8	17,1	7,38
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	0,195	0,102	47,8	12,61	27,8	17,1	7,35
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	0,075	0,035	53,2	9,99	24,5	17,1	7,31
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	0,091	0,043	52,7	10,22	25,1	18,4	7,43
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	0,065	0,040	37,9	11,07	37,2	17,4	7,32
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	0,065	0,034	47,0	11,07	37,2	17,5	7,30
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	0,065	0,032	50,2	11,07	37,2	22,6	7,40

HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	0,065	0,022	65,4	9,79	30,3	22,6	7,40
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	0,065	0,019	70,2	9,79	30,3	21,1	7,61
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	0,068	0,020	70,2	10,75	31,3	21,4	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			6			7	7	10	10
<b>Median</b>			0,083			10,75	27,8	17,9	7,39
<b>Mittelwert</b>			0,109			10,97	29,0	19,2	7,41
<b>Stabw</b>			0,055			1,13	4,4	2,4	0,12
<b>Minimum</b>			0,065			9,79	24,5	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			0,195			12,61	37,2	22,6	7,63

Tabelle 12-16: Messwerte von AAA im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	870	22	97,4	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	870	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	870	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	870	<20	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	870	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	1342	<20	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	1109	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	1109	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	1356	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	1356	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	1356	<20	100,0	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	1589	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	1589	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	1589	367	76,9	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	1589	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	770	46	94,0	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	770	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	770	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	783	148	81,1	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	783	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	734	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	734	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	1256	175	86,1	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	1256	24	98,1	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	1081	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	1081	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	981	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	1139	475	58,3	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	1139	287	74,8	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	1139	93	91,9	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	955	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	955	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	812	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	812	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48

HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	1934	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	1988	<20	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	1413	<20	100,0	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	1362	<20	100,0	10,01	23,7	20,8	7,61
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	1602	<20	100,0	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	1649	<20	100,0	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	1711	<20	100,0	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			21			24	24	41	41
<b>Median</b>			1256			10,43	28,0	20,1	7,55
<b>Mittelwert</b>			1259			10,51	28,7	19,9	7,53
<b>Stabw</b>			384			1,43	4,0	1,5	0,10
<b>Minimum</b>			734			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			1988			13,25	37,5	22,8	7,69

Tabelle 12-17: Messwerte von FAA im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	3148	94	97,0	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	3148	24	99,2	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	3148	13	99,6	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	3148	10	99,7	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	3148	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	3613	<20	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	2499	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	2499	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	3893	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	3893	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	3893	69	98,2	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	3570	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	3570	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	3570	850	76,2	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	3570	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	1479	102	93,1	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	1479	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	1479	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	1584	216	86,4	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	1584	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	1446	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	1446	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	1128	143	87,4	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	1128	21	98,2	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	910	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	910	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	857	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	890	348	61,0	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	890	203	77,2	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	890	38	95,7	10,19	28,1	20,9	7,63

HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	831	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	831	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	596	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	596	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	872	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	937	<20	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	338	<20	100,0	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	517	<20	100,0	10,01	23,7	20,8	7,61
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	674	<20	100,0	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	637	<20	100,0	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	582	<20	100,0	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			21			24	24	41	41
<b>Median</b>			910			10,43	28,0	20,1	7,55
<b>Mittelwert</b>			1476			10,51	28,7	19,9	7,53
<b>Stabw</b>			1141			1,43	4,0	1,5	0,10
<b>Minimum</b>			338			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			3893			13,25	37,5	22,8	7,69

Tabelle 12-18: Messwerte von Phenazon im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	65,6	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	65,6	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	65,6	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	65,6	<20	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	65,6	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	61,4	<20	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	58,4	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	58,4	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	69,7	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	69,7	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	69,7	<20	100,0	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	46,9	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	46,9	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	46,9	27,3	41,6	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	46,9	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	40,3	<20	100,0	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	40,3	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	40,3	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	37,0	22,2	40,1	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	37,0	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	37,0	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	37,0	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	22,4	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	22,4	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	20,8	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
<b>Anzahl der Mess.</b>			9			13	13	25	25

<b>Median</b>			46,9			10,95	31,3	20,1	7,53
<b>Mittelwert</b>			46,9			10,87	31,2	19,6	7,51
<b>Stabw</b>			18,1			1,24	3,6	1,6	0,11
<b>Minimum</b>			20,8			8,73	26,3	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			69,7			13,25	37,5	22,6	7,67

Tabelle 12-19: Messwerte von Carbamazepin im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	3500	154	95,6	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	3500	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	3500	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	3500	<20	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	3500	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	4300	<20	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	3559	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	3559	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	5168	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	5168	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	5168	88	98,3	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	4486	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	4486	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	4486	1134	74,7	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	4486	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	1560	174	88,8	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	1560	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	1560	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	1444	378	73,8	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	1444	24	98,3	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	1589	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	1589	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	836	177	78,8	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	836	38	95,5	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	1300	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	1300	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	1538	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	1487	594	60,1	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	1487	324	78,2	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	1487	173	88,4	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	1503	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	1503	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	1226	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	1226	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	1461	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	1521	<20	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	1390	<20	100,0	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	1146	<20	100,0	10,01	23,7	20,8	7,61

HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	1096	<20	100,0	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	1199	<20	100,0	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	1255	<20	100,0	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			21			24	24	41	41
<b>Median</b>			1487			10,43	28,0	20,1	7,55
<b>Mittelwert</b>			2027			10,51	28,7	19,9	7,53
<b>Stabw</b>			1297			1,43	4,0	1,5	0,10
<b>Minimum</b>			836			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			5168			13,25	37,5	22,8	7,69

Tabelle 12-20: Messwerte von Diclofenac im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	1583	22	98,6	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	1583	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	1583	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	1583	<20	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	1583	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	1490	45	97,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	1120	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	1120	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	1120	18	98,4	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	1109	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	1109	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	1109	255	77,0	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	1109	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	1515	80	94,7	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	1515	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	1515	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	1252	329	73,7	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	1252	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	1767	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	1767	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	599	69	88,6	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	599	<20	100,0	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	350	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	350	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	522	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	438	303	30,8	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	438	126	71,3	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	438	51	88,4	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	351	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	351	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	292	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	292	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	506	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	652	<20	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40

HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	546	<20	100,0	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	378	<20	100,0	10,01	23,7	20,8	7,61
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	265	<20	100,0	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	461	<20	100,0	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	478	<20	100,0	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			20			23	23	39	39
<b>Median</b>			534			10,22	27,8	20,4	7,55
<b>Mittelwert</b>			784			10,39	28,3	20,0	7,53
<b>Stabw</b>			497			1,33	3,6	1,5	0,11
<b>Minimum</b>			265			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			1767			12,71	37,2	22,8	7,69

Tabelle 12-21: Messwerte von Ibuprofen im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	161,3	<50	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	79,0	<50	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	88,3	32,3	63,4	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	88,3	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	88,3	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	62,6	41,6	33,5	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	62,6	34,2	45,3	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	98,4	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	98,4	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
<b>Anzahl der Mess.</b>			5			5	5	9	9
<b>Median</b>			88,3			11,42	31,9	20,5	7,57
<b>Mittelwert</b>			97,9			11,64	32,8	20,0	7,55
<b>Stabw</b>			37,8			0,99	2,8	1,4	0,11
<b>Minimum</b>			62,6			10,75	30,4	17,5	7,30
<b>Maximum</b>			161,3			13,25	37,5	21,3	7,67

Tabelle 12-22: Messwerte von Sulfamethoxazol im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	440	92	79,2	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	440	40	90,9	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	440	<40	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	440	<40	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	440	<40	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	1078	<40	100,0	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	733	71	90,3	13,25	37,5	17,9	7,60

HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	733	<40	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	744	<40	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	744	<40	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	744	92	87,6	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	780	90	88,5	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	780	<40	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	780	470	39,7	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	780	<40	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	799	202	74,7	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	799	<40	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	799	<40	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	941	561	40,5	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	941	236	74,9	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	1034	132	87,3	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	1034	26	97,5	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	698	294	57,9	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	698	157	77,5	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	1097	189	82,8	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	1097	129	88,2	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	1385	58	95,8	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	1387	827	40,4	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	1387	642	53,7	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	1387	467	66,3	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	1137	234	79,4	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	1137	83	92,7	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	620	26	95,8	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	620	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	801	107	86,6	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	810	60	92,6	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_3	7,27	0,57	326	36	89,0	12,71	28,1	22,8	7,40
HTK_O301_070726_1	6,99	0,70	878	50	94,3	10,01	23,7	20,8	7,61
HTK_O301_070726_2	6,94	0,70	955	72	92,5	9,99	24,5	21,1	7,61
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	938	71	92,5	10,22	25,1	21,4	7,63
HTK_O301_070726_4	7,02	0,66	1194	13	98,9	10,64	26,5	21,6	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			21			24	24	41	41
<b>Median</b>			878			10,43	28,0	20,1	7,55
<b>Mittelwert</b>			894			10,51	28,7	19,9	7,53
<b>Stabw</b>			271			1,43	4,0	1,5	0,10
<b>Minimum</b>			326			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			1387			13,25	37,5	22,8	7,69

Tabelle 12-23: Messwerte von Naproxen im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	65,8	<50	100,0	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	65,8	<50	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	65,8	<50	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31



HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	65,8	<50	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	65,8	<50	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	288,0	73,0	0,7	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	376,6	<50	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	376,6	<50	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	376,6	<50	100,0	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	406,6	<50	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	406,6	<50	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	406,6	51,5	0,9	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	406,6	<50	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	277,2	39,3	0,9	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	277,2	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	277,2	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	264,0	<20	100,0	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	264,0	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	290,0	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	290,0	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	99,9	<20	100,0	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	99,9	<20	100,0	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	64,9	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	64,9	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	65,4	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
HTK_O301_070702_1	1,99	0,19	50,6	<20	100,0	10,19	28,1	20,8	7,69
HTK_O301_070702_2	2,59	0,25	50,6	<20	100,0	10,19	28,1	20,8	7,64
HTK_O301_070702_3	3,18	0,31	50,6	<20	100,0	10,19	28,1	20,9	7,63
HTK_O301_070703_1	3,89	0,39	35,8	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,60
HTK_O301_070703_2	5,21	0,52	35,8	<20	100,0	10,09	27,1	20,4	7,57
HTK_O301_070704_1	6,18	0,76	50,2	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,50
HTK_O301_070704_2	7,02	0,86	50,2	<20	100,0	8,13	22,7	19,4	7,48
HTK_O301_070717_1	7,33	0,59	33,0	<20	100,0	12,36	26,8	22,6	7,40
HTK_O301_070717_2	7,28	0,58	58,8	<20	100,0	12,61	27,8	22,6	7,40
HTK_O301_070726_3	6,97	0,68	36,1	<20	100,0	10,22	25,1	21,4	7,63
<b>Anzahl der Mess.</b>			15			19	19	35	36
<b>Median</b>			65,8			10,22	28,1	20,1	7,53
<b>Mittelwert</b>			159,8			10,29	28,8	19,8	7,52
<b>Stabw</b>			138,4			1,36	3,7	1,4	0,11
<b>Minimum</b>			33,0			7,81	22,7	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			406,6			12,61	37,2	22,6	7,69

Tabelle 12-24: Messwerte von Bezafibrat im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-1	3,67	0,33	60,3	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,38
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	60,3	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	60,3	<20	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	60,3	<20	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	60,3	<20	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32

HTK_O301_070514_1	9,82	0,91	219,9	55,1	74,9	10,75	31,3	17,5	7,30
HTK_O301_070515_1	7,25	0,55	266,7	69,2	74,1	13,25	37,5	17,9	7,60
HTK_O301_070515_2	10,17	0,77	266,7	<20	100,0	13,25	37,5	17,9	7,55
HTK_O301_070522_1	8,91	0,81	118,3	<20	100,0	11,04	33,6	20,0	7,53
HTK_O301_070522_2	10,23	0,93	118,3	<20	100,0	11,04	33,6	20,1	7,50
HTK_O301_070523_1	2,83	0,32	118,3	<20	100,0	8,73	26,3	19,8	7,55
HTK_O301_070524_1	4,54	0,49	108,7	<20	100,0	9,21	28,1	20,0	7,52
HTK_O301_070524_2	6,24	0,68	108,7	<20	100,0	9,21	28,1	20,1	7,48
HTK_O301_070525_1	2,47	0,23	108,7	50,1	53,9	10,82	32,1	20,7	7,62
HTK_O301_070525_2	8,26	0,76	108,7	<20	100,0	10,82	32,1	20,9	7,51
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	239,4	27,1	88,7	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	239,4	<20	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	239,4	<20	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	201,7	63,3	68,6	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	201,7	<20	100,0	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	265,1	<20	100,0	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	265,1	<20	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
HTK_O301_070627_1	2,03	0,26	43,4	<20	100,0	7,81	23,6	18,7	7,55
HTK_O301_070627_2	2,66	0,34	43,4	<20	100,0	7,81	23,6	18,6	7,53
HTK_O301_070628_1	3,28	0,38	56,8	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,59
HTK_O301_070628_2	3,90	0,45	56,8	<20	100,0	8,62	25,3	18,8	7,56
HTK_O301_070629_2	6,38	0,64	56,4	<20	100,0	9,89	26,9	19,3	7,55
<b>Anzahl der Mess.</b>			11			14	14	27	27
<b>Median</b>			118,3			10,78	30,9	19,8	7,53
<b>Mittelwert</b>			148,8			10,37	30,5	19,3	7,51
<b>Stabw</b>			90,5			1,45	4,2	1,4	0,10
<b>Minimum</b>			43,4			7,81	23,6	17,1	7,30
<b>Maximum</b>			266,7			13,25	37,5	21,3	7,67

Tabelle 12-25: Messwerte von Clofibrinsäure im Zu- und Ablauf der Ozonung

Probennummer	Z <sub>O3</sub>	Z <sub>spez</sub>	Zulauf	Ablauf	Elimination	DOC	CSB	Temp.	pH-Wert
	mg/l	mg/mg	ng/l	ng/l	%	mg/l	mg/l	°C	-
HTK_O301-070509-2	7,18	0,65	60,0	<50	100,0	11,07	37,2	17,1	7,35
HTK_O301-070509-3	9,66	0,87	60,0	<50	100,0	11,07	37,2	17,1	7,31
HTK_O301-070510-1	10,89	1,11	60,0	<50	100,0	9,79	30,3	18,4	7,43
HTK_O301-070510-2	12,64	1,29	60,0	<50	100,0	9,79	30,3	17,4	7,32
HTK_O301_070604_1	3,66	0,32	143,2	78,2	45,4	11,42	31,9	20,1	7,60
HTK_O301_070604_2	7,24	0,63	143,2	<50	100,0	11,42	31,9	20,4	7,53
HTK_O301_070604_3	10,28	0,90	143,2	<50	100,0	11,42	31,9	20,5	7,49
HTK_O301_070605_1	2,74	0,23	160,5	98,1	38,9	11,85	32,7	20,7	7,67
HTK_O301_070605_2	4,43	0,37	160,5	59,7	62,8	11,85	32,7	20,9	7,63
HTK_O301_070606_1	5,39	0,49	143,3	43,8	69,4	10,95	30,4	21,0	7,63
HTK_O301_070606_2	8,76	0,80	143,3	<50	100,0	10,95	30,4	21,3	7,57
<b>Anzahl der Mess.</b>			4			5	5	11	11
<b>Median</b>			143,2			11,07	31,9	20,4	7,53
<b>Mittelwert</b>			126,7			11,02	32,5	19,5	7,50
<b>Stabw</b>			45,2			0,77	2,8	1,7	0,13

<b>Minimum</b>			60,0			9,79	30,3	17,1	7,31
<b>Maximum</b>			160,5			11,85	37,2	21,3	7,67

Tabelle 12-26: Messdaten der Phthalate und Phenole vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Proben-Nr.	DBP	BBzP	DEHP	DOP	tOP	tBP	Nonylphenol	Pentachlorphenol	Bisphenol A
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01_070503-1		0,237	6,008	0,014	0,021		0,998	<0,01	4,714
HTK_ZU01-070507-1						0,632			
HTK_ZU01_070514-1		0,116	5,837	0,016	0,017	0,387	0,810	<0,01	1,542
HTK_ZU01_070515-1		0,119	5,764	0,022	0,021	0,405	1,437	<0,01	2,583
HTK_ZU01_070529-1		0,042	1,115	0,014	<0,01	0,274	0,427	<0,01	0,584
HTK_ZU01_070530-1		0,109	3,498	0,041	<0,01	0,374	0,878	<0,01	1,806
HTK_ZU01_070611-1		0,184	4,787	<0,01	0,045	0,713	1,910	<0,01	3,479
HTK_ZU01_070613-1		0,140	3,479	0,018	0,024	0,796	0,866	<0,01	4,130
HTK_ZU01-070620-1		0,161	2,417	0,026	0,017	0,311	0,469	<0,01	1,358
HTK_ZU01_070626-1		0,143	4,670	0,035	0,023	0,347	1,038	0,025	2,597
HTK_ZU01_070627-1		0,720	5,805	0,143	0,031	0,544	0,821	0,030	3,770
HTK_ZU01_070710-1		0,098	2,940	0,023	0,023	0,707	0,716	0,044	3,183
HTK_ZU01_070716-1		1,298		0,871	0,079	0,649	4,592	0,021	
HTK_ZU01_070717-1		0,909		0,236	0,087	0,535	4,894	0,023	8,385
HTK_ZU01_070814-1		0,313	3,484	0,178	0,019	0,340	0,692	<0,01	2,668
HTK_ZU01_070815-1		0,318	4,426	0,218	0,018	0,459	0,816	<0,01	2,602
HTK_ZU01-070911-1		1,291	- 35,659-	0,164	0,082				
HTK_ZU01-070912-1		1,196	- 40,668-	0,234	0,092				
HTK_ZU01-070917-1	1,741	0,674	- 31,129-	0,201	0,125	0,947	5,535	0,124	5,565
HTK_ZU01-070918-1	1,176	0,685	- 15,799-	0,367	0,132	0,799	4,456	0,094	4,476
HTK_ZU01-070919-1	1,696	0,876	- 31,138-	0,223	0,092	0,791	4,219	0,080	11,259
HTK_ZU01-070920-1	1,160	0,380	- 20,108-	0,194	0,084	0,530	3,001	0,060	4,618
HTK_ZU01-070924-1	0,241	0,091	2,518	0,027	0,036	0,568	0,637	0,013	2,403
HTK_ZU01-070925-1	0,212	0,088	3,559	0,028	0,039	0,631	0,615	0,021	3,168
HTK_ZU01-070926-1	0,356	0,117	5,752	0,051	0,047	0,708	1,048	0,028	3,500
HTK_ZU01-070927-1	0,135	0,043	2,334	0,030	0,032	0,382	0,423	0,012	1,550

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3

HTK_ZU01-071001-1	0,185	0,090	3,577	0,020	0,012	0,017	0,346	0,022	0,084
HTK_ZU01-071004-1	0,154	0,060	1,505	0,012	0,015	0,018	0,959	0,022	0,302
HTK_ZU01-071015-1	0,585	0,782	6,348	0,113	0,101	1,261	3,169	0,052	8,330
HTK_ZU01-071016-1	1,168	0,517	16,858	0,062	0,107	2,945	4,738	0,066	9,642
HTK_ZU01-071017-1	0,708	0,512	9,623	0,057	0,078	2,702	4,038	0,069	8,818
HTK_ZU01-071018-1	0,601	0,275	8,064	0,043	0,054	2,519	2,012	0,026	6,645
HTK_ZU01-071022-1	0,170	0,076	1,439	0,014	0,018	0,473	0,742	0,028	2,427
HTK_ZU01-071023-1	0,205	0,103	2,167	0,021	0,017	0,599	1,465	0,030	3,127
HTK_ZU01-071024-1	0,153	0,070	1,206	0,011	0,015	0,538	0,566	0,028	1,865
HTK_ZU01-071025-1	0,312	0,151	3,284	0,049	0,024	0,912	0,959	0,026	4,078
HTK_ZU01_071105-1	0,218	0,080	1,950	0,035	0,000	0,018	0,150	<0,010	0,143
HTK_ZU01_071106-1	0,194	0,071	1,953	0,024	0,015	0,451	0,737	0,033	2,546
HTK_ZU01_071107-1	0,148	0,069	1,749	0,025	0,021	0,324	0,812	0,032	3,746
HTK_ZU01_071108-1	0,177	0,074	2,146	0,025	0,021	0,324	1,269	0,036	2,643
HTK_ZU01_071112-1	0,518	0,191	4,409	0,030	0,042	0,751	2,317	0,022	2,865
HTK_ZU01_071113-1	0,238	0,099	3,216	0,028	0,026	0,405	1,198	<0,010	3,056
HTK_ZU01_071114-1	0,204	0,116	2,415	0,030	0,018	0,336	1,012	<0,010	2,822
HTK_ZU01_071115-1	0,275	0,126	3,410	0,027	0,015	0,757	1,120	<0,010	4,107
HTK_ZU01_071119-1	0,221	0,095	2,035	0,016	0,020	0,342	0,623	0,034	2,073
HTK_ZU01_071120-1	0,382	0,179	4,654	0,016	0,013	0,459	0,669	0,037	2,569
HTK_ZU01_071121-1	0,102	0,056	0,985	0,011	0,010	0,167	0,271	0,033	0,608
HTK_ZU01_071122-1	0,102	0,045	0,894	<0,01	<0,01	0,090	0,218	0,034	0,726
HTK_ZU01_071126-1	0,595	0,279	7,114	0,029	0,036	0,781	1,532	0,025	5,014
HTK_ZU01_071127-1	0,570	0,306	10,503	0,048	0,033	1,349	1,381	0,032	4,952
HTK_ZU01_071128-1	0,286	0,216	4,698	0,022	<0,01	0,699	0,830	0,026	2,837
HTK_ZU01_071129-1	0,208	0,142	2,638	0,024	0,020	0,619	0,675	0,024	3,762
<b>Anzahl der Messungen</b>	34	51	43	51	51	49	49	49	48
<b>Median</b>	0,24	0,14	3,48	0,03	0,02	0,54	0,96	0,03	2,96
<b>90%-Perzentil</b>	1,17	0,78	6,96	0,22	0,09	1,01	4,27	0,06	7,15
<b>10%-Perzentil</b>	0,15	0,07	1,45	0,01	0,01	0,25	0,43	0,01	0,69
<b>Mittelwert</b>	0,45	0,30	4,12	0,08	0,04	0,67	1,53	0,03	3,54
<b>Stabw</b>	0,44	0,33	3,00	0,14	0,03	0,60	1,43	0,02	2,46
<b>Minimum</b>	0,10	0,04	0,89	0,01	0,00	0,02	0,15	0,01	0,08
<b>Maximum</b>	1,74	1,30	16,86	0,87	0,13	2,94	5,54	0,12	11,26
HTK_BB01-070924-1	0,140	<0,01	0,712	<0,01	0,024	0,036	0,080	<0,01	0,229
HTK_BB01-070926-1	0,100	<0,01	0,520	<0,01	0,018	0,019	0,055	<0,01	0,155
HTK_BB01-	0,428	0,185	5,786	0,033	0,032	0,457		0,028	1,726

071001-1									
HTK_BB01-071015-1	0,047	<0,01	0,768	<0,01	0,028	0,095	0,162	<0,01	0,137
HTK_BB01-071016-1	0,045	<0,01	0,778	<0,01	0,025	0,084	0,193	<0,01	0,120
HTK_BB01-071023-1	0,014	<0,01	0,872	<0,01	0,013	0,023	0,071	<0,01	0,178
HTK_BB01-071024-1	0,022	<0,01	2,362	0,017	0,011	0,019	0,062	<0,01	0,133
HTK_BB01-071105-1	0,036	<0,01	0,820	0,045	0,018	0,020	0,089	<0,01	0,124
HTK_BB01-071106-1	0,036	<0,01	1,004	0,029	0,020	0,295	0,844	0,025	1,314
HTK_BB01-071112-1	0,018	0,013	0,137	0,040	<0,01	0,017	0,043	<0,01	0,062
HTK_BB01-071115-1	0,032	0,013	0,227	0,022	<0,01	0,018	0,044	<0,01	0,090
HTK_BB01-071121-1	0,049	0,020	0,064	0,011	<0,01	0,014	0,052	<0,010	0,102
HTK_BB01-071122-1	0,053	0,019	0,062	<0,01	<0,01	0,011	0,069	<0,010	0,089
HTK_BB01-071126-1	0,022	0,020	0,057	0,024	0,040	0,034	0,081	<0,041	0,232
HTK_BB01-071128-1	0,037	0,021	0,069	0,012	<0,01	0,025	0,061	<0,010	0,140
<b>Anzahl der Messungen</b>	15	15	15	15	15	15	14	15	15
<b>Median</b>	0,04	0,01	0,71	0,01	0,02	0,02	0,07	0,01	0,14
<b>90%-Perzentil</b>	0,12	0,02	1,82	0,04	0,03	0,21	0,18	0,03	0,88
<b>10%-Perzentil</b>	0,02	0,01	0,06	0,01	0,01	0,02	0,05	0,01	0,09
<b>Mittelwert</b>	0,07	0,02	0,95	0,02	0,02	0,08	0,14	0,01	0,32
<b>Stabw</b>	0,10	0,04	1,46	0,01	0,01	0,13	0,21	0,01	0,49
<b>Minimum</b>	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,06
<b>Maximum</b>	0,43	0,18	5,79	0,05	0,04	0,46	0,84	0,04	1,73
<b>Elimination</b>	84,40	92,93	79,52	59,27	22,57	95,69	92,73	60,61	95,38

Tabelle 12-27: Messdaten der Pharmaka vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Proben-Nr.	Phenazon	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Bezafibrat	Naproxen	Diclofenac	Ibuprofen	Tramadol	Propyphenazon
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
BG	< 20	< 40	< 20	< 50	< 20	< 20	< 20	< 50	< 20	< 20
HTK_ZU01_070503-1	120	1004	3650	100	1286	1267	1069	5530	335	<20
HTK_ZU01_070514-1	72	1140	4120	<50	960	1800	1560	3000	306	<20
HTK_ZU01_070515-1	41	1329	3600	<50	977	1262	1006	2887	323	<20
HTK_ZU01_070529-1	89	715	4199	<50	999	2179	1719	3898	395	<20

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3

HTK_ZU01_07 0530-1	49	898	4721	<50	1232	2864	1846	4288	445	<20
HTK_ZU01_07 0611-1	<20	396	2002	70	2018	998	1713	3210	535	<20
HTK_ZU01_07 0611-2	22	945	2506	100	2493	1554	2207	4710	784	<20
HTK_ZU01_07 0611-3	26	956	2089	98	2258	1449	1770	4326	644	28
HTK_ZU01_07 0626-1	<20	995	1390	<50	1729	991	1580	4150	240	<20
HTK_ZU01_07 0627-1	27	1418	1581	<50	2745	1500	3600	6718	228	<20
HTK_ZU01_07 0710-1	42	732	1474	<50	2070	980	1059	3647	326	<20
HTK_ZU01_07 0716-1	24	653	1841	<50	614	697	1537	4619	<del>-1372-</del>	<20
HTK_ZU01_07 0717-1	22	953	1332	<50	627	985	1381	4259	<del>-1683-</del>	<20
HTK_ZU01- 070911-1	62	423	1619	66	1378	2045	3125	4488	525	<20
HTK_ZU01- 070912-1	81	459	2125	71	1522	2480	3482	5178	621	23
HTK_ZU01- 070917-1	61	396	1889	68	1414	2066	2783	4177	554	25
HTK_ZU01- 070918-1	<20	373	1230	<50	927	1614	1874	2641	375	<20
HTK_ZU01- 070919-1	60	273	1217	<50	475	<del>-178-</del>	<del>-116-</del>	2024	343	27
HTK_ZU01- 070920-1	55	521	1567	70	1145	1569	966	3179	385	23
HTK_ZU01- 070924-1	22	311	2159	61	1252	2123	3278	4494	541	<20
HTK_ZU01- 070925-1	38	225	1690	58	822	1385	1442	2497	364	20
HTK_ZU01- 070926-1	42	358	2559	69	1538	2561	3436	4592	674	22
HTK_ZU01- 070927-1	27	258	1408	53	885	1414	1804	2921	404	<20
HTK_ZU01- 071001-1	32	319	1504	51	1093	1476	2021	3034	403	21
HTK_ZU01- 071004-1	32	319	1029	<50	943	1346	1476	2709	256	<20
HTK_ZU01- 071015-1	29	406	1838	64	1336	1879	2801	4085	383	54
HTK_ZU01- 071016-1	24	477	1652	62	1392	2446	3161	5067	446	<20
HTK_ZU01- 071017-1	65	332	1074	69	581	1005	819	1917	225	20
HTK_ZU01- 071018-1	49	415	1279	63	1060	2149	3365	4403	445	20
HTK_ZU01- 071022-1	32	1012	1405	58	1434	2367	3553	4250	399	<20
HTK_ZU01- 071023-1	63	1084	1634	63	1598	2549	3649	5165	845	<20
HTK_ZU01- 071024-1	23	908	1589	63	1453	2451	3173	4660	455	<20
HTK_ZU01- 071025-1	29	1038	1848	64	1575	2405	3373	4908	499	<20
HTK_ZU01_07 1105-1	31	347	1129	69	438	697	991	2763	217	27
HTK_ZU01_07 1106-1	35	841	1609	113	711	1333	2027	4581	403	<20,00
HTK_ZU01_07 1107-1	26	447	1195	71	315	495	619	2168	173	35
HTK_ZU01_07 1108-1	24	406	1045	66	437	734	1090	2703	219	<20,00
HTK_ZU01_07 1112-1	36	571	1370	130	721	1552	2154	4263	444	<20,00
HTK_ZU01_07 1113-1	<20	296	708	71	325	576	822	2293	171	<20,00
HTK_ZU01_07 1114-1	35	715	1372	98	556	1244	1451	3927	347	<20,00
HTK_ZU01_07	33	747	1418	100	482	1061	1237	3446	291	<20,00

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3

1115-1										
HTK_ZU01_07 1119-1	37	826	1409	89	577	1041	1836	4165	336	<20,00
HTK_ZU01_07 1120-1	31	678	1529	104	628	1172	1933	4164	395	<20,00
HTK_ZU01_07 1121-1	33	819	1349	89	506	942	1161	3279	288	<20,00
HTK_ZU01_07 1122-1	69	1008	1612	95	794	1357	1898	4580	428	<20,00
HTK_ZU01_07 1126-1	33	787	1249	123	608	1032	1852	3535	375	<20,00
HTK_ZU01_07 1127-1	25	977	1474	163	804	1878	2218	4761	513	<20,00
HTK_ZU01_07 1128-1	32	800	1574	121	966	2036	2577	5021	558	<20,00
HTK_ZU01_07 1129-1	22	569	1114	82	538	955	1279	2960	297	<20,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	48,0	48,0	49,0	47,0	49,0
<b>Median</b>	32,4	678,1	1567,0	66,5	965,9	1431,6	1840,7	4164,0	394,8	20,0
<b>90%-Perzentil</b>	65,8	1017,2	2767,2	105,6	1787,2	2447,5	3391,9	5030,4	582,9	25,4
<b>10%-Perzentil</b>	21,6	317,4	1126,2	50,0	480,4	879,7	1001,2	2612,2	226,6	20,0
<b>Mittelwert</b>	39,6	670,9	1795,4	74,0	1086,5	1540,8	2016,1	3882,5	407,6	21,8
<b>Stabw</b>	20,9	308,4	859,9	25,8	571,0	611,2	891,7	1023,4	148,4	5,5
<b>Minimum</b>	20,0	225,0	707,8	50,0	315,0	494,6	618,8	1917,0	171,0	20,0
<b>Maximum</b>	119,7	1417,7	4720,6	163,5	2744,7	2864,2	3649,0	6718,0	845,0	54,0
HTK_BB01-070910-1	51	497	1954	<50	95	190	1865	<50	-710-	<20
HTK_BB01-070911-1	34	556	1320	<50	100	137	1492	<50	579	<20
HTK_BB01-070912-1	44	530	1424	<50	135	175	1170	<50	640	<20
HTK_BB01-070924-1	-105	511	1872	<50	122	166	2073	60	-746-	<20
HTK_BB01-070926-1	52	328	1548	<50	65	71	1707	<50	631	<20
HTK_BB01-071001-1	38	304	1327	<50	40	78	1576	<50	536	<20
HTK_BB01-071015-1	<20	398	239	<50	81	147	774	<50	150	<20
HTK_BB01-071016-1	<20	346	256	<50	65	135	826	<50	146	<20
HTK_BB01-071023-1	42	773	1590	<50	193	188	2627	<50	683	<20
HTK_BB01-071024-1	37		1427	<50	159	172	2653	<50	646	<20
HTK_BB01-071105-1	48	500	1151	68	49	94	1233	<50	453	<20
HTK_BB01-071106-1	31	527	1077	88	56	108	1223	<50	419	<20
HTK_BB01-071112-1	<20	308	542	54	60	111	994	<50	265	<20
HTK_BB01-071115-1	27	521	676	83	55	123	843	<50	348	<20
HTK_BB01-071121-1	42	619	1057	137	89	153	1371	<50	461	<20
HTK_BB01-071122-1	47	790	1210	121	112	212	1694	<50	500	<20
HTK_BB01-071126-1	34	521	788	72	76	98	1050	<50	380	<20
HTK_BB01-071128-1	36	601	905	124	75	148	1557	<50	425	<20
<b>Anzahl der Messungen</b>	17,0	17,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	16,0	18,0
<b>Median</b>	37,0	520,7	1180,3	50,0	78,6	142,0	1431,4	50,0	457,0	20,0
<b>90%-</b>	49,4	680,7	1674,6	121,5	142,2	188,6	2239,2	50,0	643,0	20,0

Perzentil										
<b>10%-Perzentil</b>	20,0	320,0	456,3	50,0	53,2	89,5	838,2	50,0	207,5	20,0
<b>Mittelwert</b>	36,6	507,6	1131,3	69,2	90,3	139,3	1484,9	50,6	453,9	20,0
<b>Stabw</b>	10,5	142,9	494,5	29,4	40,8	40,5	557,9	2,4	167,6	0,0
<b>Minimum</b>	20,0	304,0	239,0	50,0	40,0	71,0	774,0	50,0	146,0	20,0
<b>Maximum</b>	52,0	789,8	1954,0	136,6	193,0	212,3	2653,0	60,0	683,0	20,0
<b>Elimination</b>	-14,34	23,21	24,68	24,76	91,86	90,08	22,23	98,80	-15,75	0,00

Tabelle 12-28: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Probennummer DPU	FAA [ng/l]	AAA [ng/l]	AMDOPH [ng/l]	AMPH [ng/l]
BG	< 20	< 20	< 20	< 50
HTK_ZU01_070503-1	4104	4954	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070514-1	2260	3690	<20,00	120
HTK_ZU01_070515-1	3198	2945	<20,00	62
HTK_ZU01_070529-1	5071	4601	<20,00	160
HTK_ZU01_070530-1	3840	4306	<20,00	93
HTK_ZU01_070611-1	770	1102	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070611-2	1136	1413	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070611-3	1112	1229	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070626-1	906	824	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070627-1	1013	763	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070710-1	2545	1134	<20,00	57
HTK_ZU01_070716-1	465	880	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_070717-1	1273	1401	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070911-1	148	1508	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070912-1	120	1701	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070917-1	-62	1431	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070918-1	115	702	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070919-1	-20	-20	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070920-1	-20	1450	<20,00	67
HTK_ZU01-070924-1	740	1623	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070925-1	861	1402	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070926-1	1167	1722	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-070927-1	896	1338	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071001-1	905	1189	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071004-1	703	1098	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071015-1	675	1934	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071016-1	1237	2053	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071017-1	2576	3087	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071018-1	1456	1856	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071022-1	1424	1979	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071023-1	953	1679	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071024-1	1094	1815	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071025-1	1226	1921	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071105-1	517	1157	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071106-1	751	995	<20,00	<50,00



HTK_ZU01_071107-1	496	939	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071108-1	406	671	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071112-1	706	1033	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071113-1	446	642	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071114-1	653	959	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071115-1	1123	1382	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071119-1	1257	1091	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071120-1	960	1074	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071121-1	1936	1615	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071122-1	1539	1359	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071126-1	1079	892	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071127-1	1529	1172	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071128-1	1519	1157	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071129-1	1094	827	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	46,00	48,00	49,00	49,00
<b>Median</b>	1086,19	1370,60	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	2560,29	2987,35	20,00	58,36
<b>10%-Perzentil</b>	455,61	826,46	20,00	50,00
<b>Mittelwert</b>	1304,31	1618,66	20,00	55,31
<b>Stabw</b>	1033,91	991,20	0,00	19,35
<b>Minimum</b>	115,00	641,86	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	5070,66	4954,19	20,00	159,87
HTK_BB01-070910-1	1345	1642	<20	<50
HTK_BB01-070911-1	1088	1568	<20	<50
HTK_BB01-070912-1	1289	1755	<20	<50
HTK_BB01-070924-1	2112	2214	<20	<50
HTK_BB01-070926-1	1718	1668	<20	<50
HTK_BB01-071001-1	1694	1109	<20	<50
HTK_BB01-071015-1	891	1414	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071016-1	972	1348	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071023-1	2072	1844	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071024-1	2188	2053	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071105-1	1472	1101	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071106-1	1223	1157	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071112-1	967	1042	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071115-1	1338	1352	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071121-1	1919	1598	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071122-1	2173	1781	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071126-1	1744	1348	<20,00	<50,00
HTK_BB01-071128-1	1959	1567	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	18,00	18,00	18,00	18,00
<b>Median</b>	1583,12	1567,72	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	2130,34	1906,70	20,00	50,00
<b>10%-Perzentil</b>	970,60	1106,64	20,00	50,00
<b>Mittelwert</b>	1564,68	1531,27	20,00	50,00
<b>Stabw</b>	444,54	329,13	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	891,00	1042,43	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	2188,00	2214,00	20,00	50,00
<b>Elimination</b>	-45,75	-14,38	0,00	0,00

Tabelle 12-29: Messdaten der Organophosphate vom Zu- und Ablauf der BB  
(Straße 2)

Probennummer DPU	TCP	TiBP	TnBP	TCEP	TDCP	TPP	TBEP
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01_070503-1	6,396		0,060	2,385	0,093	0,041	10,965
HTK_ZU01_070514-1	0,183		0,032	0,187	0,041	0,023	3,263
HTK_ZU01_070515-1	0,199		0,029	0,248	0,042	0,021	3,311
HTK_ZU01_070529-1	0,278		0,019	0,295	0,032	0,016	1,290
HTK_ZU01_070530-1	0,457		0,031	0,581	0,088	0,024	3,695
HTK_ZU01_070611-1	1,180		0,075	0,532	0,154	0,031	0,109
HTK_ZU01_070613-1	1,103		0,066	1,374	0,073	0,023	3,826
HTK_ZU01-070620-1	0,589		0,029	0,632	0,050	0,024	2,557
HTK_ZU01_070626-1	0,875		0,042	0,450	0,089	0,033	5,386
HTK_ZU01_070627-1	2,266		0,111	1,412	0,183	0,032	7,064
HTK_ZU01_070710-1	1,837		0,187	2,075	0,070	0,111	10,575
HTK_ZU01_070716-1	7,839		0,387	3,458	0,460	0,254	20,058
HTK_ZU01_070717-1	7,744		0,392	1,891	0,446	0,177	17,137
HTK_ZU01_070814-1	1,229		0,048	1,168	0,096	0,034	3,521
HTK_ZU01_070815-1	1,268		0,047	1,014	0,080	0,029	3,642
HTK_ZU01-070917-1	7,229	0,959	0,479	0,879	0,573	0,389	11,751
HTK_ZU01-070918-1	3,028	0,657	0,287	0,527	0,325	0,112	7,510
HTK_ZU01-070919-1	4,463	1,004	0,360	0,518	0,291	0,140	8,721
HTK_ZU01-070920-1	2,443	0,573	0,193	0,476	0,239	0,078	4,602
HTK_ZU01-070924-1	1,509	0,148	0,082	0,308	0,064	0,029	1,570
HTK_ZU01-070925-1	1,317	0,179	0,082	0,300	0,081	0,027	1,402
HTK_ZU01-070926-1	2,174	0,400	0,143	1,198	0,096	0,042	3,483
HTK_ZU01-070927-1	1,039	0,124	0,048	1,134	0,062	0,022	1,326
HTK_ZU01-071001-1	1,380	0,307	0,051	0,832	0,098	0,037	2,565
HTK_ZU01-071004-1	0,676	0,125	0,031	1,046	0,048	0,015	1,986
HTK_ZU01-071015-1	2,651	0,297	0,103	2,937	0,116	0,080	9,921
HTK_ZU01-071016-1	2,562	0,293	0,141	1,492	0,113	0,052	8,318
HTK_ZU01-071017-1	2,825	0,311	0,125	3,886	0,083	0,043	6,179
HTK_ZU01-071018-1	1,922	0,199	0,084	1,896	0,078	0,027	8,560
HTK_ZU01-071022-1	1,668	0,254	0,063	1,745	0,076	0,030	6,502
HTK_ZU01-071023-1	2,038	0,182	0,066	0,908	0,076	0,037	6,558
HTK_ZU01-071024-1	1,593	0,170	0,048	1,683	0,048	0,021	3,463
HTK_ZU01-071025-1	3,568	0,355	0,101	2,726	0,074	0,029	6,409
HTK_ZU01_071105-1	1,149	0,143	0,080	1,523	0,110	0,048	2,105
HTK_ZU01_071106-1	1,483	0,211	0,056	1,640	0,070	0,022	3,907
HTK_ZU01_071107-1	0,995	0,176	0,073	0,434	0,088	0,028	3,325
HTK_ZU01_071108-1	1,127	0,159	0,064	1,197	0,101	0,029	2,907
HTK_ZU01_071112-1	2,593	0,147	0,083	2,383	0,110	0,056	5,501
HTK_ZU01_071113-1	1,255	0,103	0,058	0,785	0,089	0,041	3,532
HTK_ZU01_071114-1	1,500	0,308	0,138	1,122	0,152	0,039	5,920
HTK_ZU01_071115-1	1,710	0,247	0,103	0,772	0,135	0,045	8,220
HTK_ZU01_071119-1	1,326	0,169	0,078	0,672	0,115	0,042	4,724
HTK_ZU01_071120-1	2,802	0,310	0,097	2,499	0,119	0,057	5,385
HTK_ZU01_071121-1	0,631	0,037	0,041	0,840	0,044	0,024	1,672
HTK_ZU01_071122-1	0,284	0,023	0,024	0,262	0,030	0,041	0,821
HTK_ZU01_071126-1	2,840	0,325	0,168	0,812	0,325	0,107	11,179

HTK_ZU01_071127-1	3,797	0,293	0,132	3,840	0,186	0,059	6,105
HTK_ZU01_071128-1	2,278	0,233	0,085	1,852	0,104	0,031	4,480
HTK_ZU01_071129-1	1,408	0,178	0,076	0,645	0,107	0,037	3,584
<b>Anzahl der Messungen</b>	49	34	49	49	49	49	49
<b>Median</b>	1,51	0,22	0,08	1,05	0,09	0,04	4,48
<b>90%-Perzentil</b>	3,93	0,52	0,21	2,54	0,30	0,11	10,65
<b>10%-Perzentil</b>	0,56	0,12	0,03	0,31	0,05	0,02	1,54
<b>Mittelwert</b>	2,14	0,28	0,11	1,30	0,13	0,06	5,52
<b>Stabw</b>	1,83	0,22	0,10	0,94	0,12	0,07	4,00
<b>Minimum</b>	0,18	0,02	0,02	0,19	0,03	0,02	0,11
<b>Maximum</b>	7,84	1,00	0,48	3,89	0,57	0,39	20,06
HTK_BB01-070924-1	1,253	0,051	0,035	0,329	0,104	0,029	0,038
HTK_BB01-070926-1	1,207	0,061	0,024	0,304	0,098	0,032	0,022
HTK_BB01-071001-1	1,702	0,272	0,086	1,833	0,079	0,044	-5,760
HTK_BB01-071015-1	1,549	0,062	0,016	0,716	0,052	0,014	<0,01
HTK_BB01-071016-1	1,293	0,058	0,016	0,997	0,046	0,014	<0,01
HTK_BB01-071023-1	0,607	0,009	<0,01	0,447	0,033	<0,01	0,028
HTK_BB01-071024-1	1,192	0,051	0,014	0,830	0,064	0,011	0,047
HTK_BB01-071105-1	0,749	0,006	0,007	0,351	0,042	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071106-1	1,265	0,082	0,014	1,310	0,060	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071112-1	0,232	0,039	0,011	0,103	0,017	0,022	<0,01
HTK_BB01-071115-1	0,512	0,042	0,011	0,433	0,033	<0,01	0,025
HTK_BB01-071121-1	0,803	0,052	0,011	0,708	0,034	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071122-1	1,872	0,099	0,012	1,522	0,064	0,016	<0,01
HTK_BB01-071126-1	0,703	0,016	0,014	0,162	0,045	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071128-1	2,643	0,037	0,018	2,287	0,142	0,017	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	15	15	15	15	15	15	14
<b>Median</b>	1,21	0,05	0,01	0,71	0,05	0,01	0,01
<b>90%-Perzentil</b>	1,80	0,09	0,03	1,71	0,10	0,03	0,03
<b>10%-Perzentil</b>	0,55	0,01	0,01	0,22	0,03	0,01	0,01
<b>Mittelwert</b>	1,17	0,06	0,02	0,82	0,06	0,02	0,02
<b>Stabw</b>	0,61	0,06	0,02	0,65	0,03	0,01	0,01
<b>Minimum</b>	0,23	0,01	0,01	0,10	0,02	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	2,64	0,27	0,09	2,29	0,14	0,04	0,05
<b>Elimination</b>	19,99	77,07	82,14	32,32	43,45	63,21	99,78

Tabelle 12-30: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Probennummer DPU	HHCB: Galaxolide [µg/l]	AHTN: Tonalide [µg/l]	Moschus- Xylol [µg/l]	Moschus- Keton [µg/l]	DCPA [µg/l]	Triclosan [µg/l]
HTK_ZU01_070503-1	1,402	0,220	0,015	0,092		
HTK_ZU01-070507-1						0,666
HTK_ZU01_070514-1	0,186	0,046	0,010	0,021		0,214
HTK_ZU01_070515-1	0,236	0,053	0,012	0,014		0,264
HTK_ZU01_070529-1	0,176	0,040	0,011	0,027		0,124
HTK_ZU01_070530-1	0,393	0,084	0,012	0,054		0,308

HTK_ZU01_070611-1	0,877	0,197	0,013	0,034		0,488
HTK_ZU01_070613-1	0,719	0,134	0,013	0,035		0,336
HTK_ZU01-070620-1	0,491	0,093	0,011	0,023		0,228
HTK_ZU01_070626-1	0,697	0,146	0,012	0,032		0,335
HTK_ZU01_070627-1	3,763	0,854	0,028	0,123		0,294
HTK_ZU01_070710-1	0,547	0,090	<0,01	0,017		0,261
HTK_ZU01_070716-1	8,906	1,438	0,046	0,153		1,844
HTK_ZU01_070717-1	7,811	1,234	0,042	0,167		1,924
HTK_ZU01_070814-1	0,634	0,106	<0,01	0,019		0,289
HTK_ZU01_070815-1	0,867	0,147	<0,01	0,018		0,377
HTK_ZU01-070917-1	3,634	0,702	0,030	0,077	0,018	1,133
HTK_ZU01-070918-1	2,213	0,369	0,026	0,055	0,069	0,471
HTK_ZU01-070919-1	5,147	0,954	0,039	0,100	0,144	0,764
HTK_ZU01-070920-1	3,131	0,617	0,030	0,067	0,182	0,688
HTK_ZU01-070924-1	0,402	0,168	0,016	0,020	0,144	0,286
HTK_ZU01-070925-1	0,531	0,207	0,017	0,021	0,323	0,333
HTK_ZU01-070926-1	0,987	0,351	0,021	0,032	0,224	0,470
HTK_ZU01-070927-1	0,403	0,159	0,017	0,020	0,131	0,299
HTK_ZU01-071001-1	0,725	0,120	<0,01	0,019	0,038	0,064
HTK_ZU01-071004-1	0,334	0,052	<0,01	0,008	0,029	0,199
HTK_ZU01-071015-1	2,614	0,552	0,018	0,046	0,164	0,341
HTK_ZU01-071016-1	2,967	0,508	0,023	0,059	0,114	0,409
HTK_ZU01-071017-1	1,994	0,365	0,019	0,042	0,098	0,432
HTK_ZU01-071018-1	1,302	0,219	0,016	0,033	0,111	0,454
HTK_ZU01-071022-1	0,395	0,069	<0,01	0,014	0,022	0,282
HTK_ZU01-071023-1	0,573	0,150	0,010	0,023	0,023	0,300
HTK_ZU01-071024-1	0,446	0,079	0,010	0,013	0,037	0,235
HTK_ZU01-071025-1	0,736	0,127	0,011	0,018	0,033	0,449
HTK_ZU01_071105-1	0,725	0,118	<0,01	0,013	0,000	0,014
HTK_ZU01_071106-1	0,642	0,105	<0,01	0,014	0,053	0,271
HTK_ZU01_071107-1	0,626	0,102	<0,01	0,013	0,031	0,265
HTK_ZU01_071108-1	0,593	0,104	<0,01	0,014	0,043	0,244
HTK_ZU01_071112-1	0,814	0,137	0,013	0,032	0,073	0,515
HTK_ZU01_071113-1	0,481	0,088	<0,01	0,024	0,056	0,348
HTK_ZU01_071114-1	0,589	0,104	0,011	0,016	0,075	0,304
HTK_ZU01_071115-1	1,028	0,175	0,019	0,028	0,094	0,358
HTK_ZU01_071119-1	0,628	0,097	0,010	0,023	0,053	0,289
HTK_ZU01_071120-1	1,284	0,191	0,032	0,036	0,048	0,320
HTK_ZU01_071121-1	0,271	0,051	<0,010	0,013	0,033	0,143
HTK_ZU01_071122-1	0,231	0,045	<0,010	0,012	0,034	0,110
HTK_ZU01_071126-1	1,665	0,266	0,010	0,046	0,088	0,472
HTK_ZU01_071127-1	2,825	0,458	0,020	0,062	0,077	0,371
HTK_ZU01_071128-1	1,161	0,172	0,011	0,032	0,035	0,228
HTK_ZU01_071129-1	0,871	0,141	<0,010	0,024	0,059	0,230
<b>Anzahl der Messungen</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	<b>34</b>	<b>49</b>
<b>Median</b>	<b>0,72</b>	<b>0,15</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>	<b>0,31</b>
<b>90%-Perzentil</b>	<b>3,23</b>	<b>0,63</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,16</b>	<b>0,67</b>
<b>10%-Perzentil</b>	<b>0,32</b>	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,19</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>1,44</b>	<b>0,27</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,08</b>	<b>0,41</b>
<b>Stabw</b>	<b>1,81</b>	<b>0,31</b>	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	<b>0,07</b>	<b>0,36</b>
<b>Minimum</b>	<b>0,18</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>

<b>Maximum</b>	8,91	1,44	0,05	0,17	0,32	1,92
HTK_BB01-070924-1	0,191	0,034	<0,01	0,016	<0,01	0,084
HTK_BB01-070926-1	0,178	0,035	<0,01	0,015	<0,01	0,035
HTK_BB01-071001-1	1,381	0,212	<0,01	0,027	0,058	0,021
HTK_BB01-071015-1	0,222	0,031	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071016-1	0,179	0,027	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071023-1	0,109	0,020	<0,01	<0,01	<0,01	0,027
HTK_BB01-071024-1	0,154	0,026	<0,01	<0,01	<0,01	0,044
HTK_BB01-071105-1	0,164	0,022	<0,01	<0,01	<0,01	0,028
HTK_BB01-071106-1	0,182	0,026	<0,01	<0,01	0,055	0,248
HTK_BB01-071112-1	0,078	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071115-1	0,137	0,023	<0,01	0,010	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071121-1	0,135	0,024	<0,01	0,012	<0,01	0,031
HTK_BB01-071122-1	0,202	0,031	<0,01	<0,01	<0,01	0,034
HTK_BB01-071126-1	0,141	0,024	<0,01	0,008	<0,01	<0,01
HTK_BB01-071128-1	0,422	0,054	<0,01	0,020	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	15	15	15	15	15	15
<b>Median</b>	0,18	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03
<b>90%-Perzentil</b>	0,34	0,05	0,01	0,02	0,04	0,07
<b>10%-Perzentil</b>	0,12	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Mittelwert</b>	0,26	0,04	0,01	0,01	0,02	0,04
<b>Stabw</b>	0,32	0,05	0,00	0,01	0,02	0,06
<b>Minimum</b>	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	1,38	0,21	0,01	0,03	0,06	0,25
<b>Elimination</b>	75,44	81,92	15,32	58,15	82,58	91,39

Tabelle 12-31: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Proben-Nr.	17 $\alpha$ -Estradiol	17 $\beta$ -Estradiol	Estron	Estriol	17 $\alpha$ - Ethinylestradiol	Iopamidol	Iopromid	Iomeprol	Iohexol	Amidotrizoessäu- re
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]
HTK_ZU01-070507-1	<0,50	<0,50	0,7	3,5	<0,50	4,1	11	7,4	2,6	1,7
HTK_ZU01-070620-1	<0,50	<0,50	-0,5-	<0,50	<1,00	3,5	23	13	0,94	13
HTK_ZU01_070717-1	<0,50	<0,50	-0,5-	<0,50	<1,00	1,1	29	8,4	1,5	1,4
HTK_ZU01-070924-1	<1,00	<1,00	<1,00	7,000	<1,00	0,25	7,2	1,8	<0,05	-1,3 -
HTK_ZU01-070926-1	<1,00	<1,00	<1,00	3,000	<1,00	3,4	5,7	5,4	3,0	8,4
HTK_ZU01-071001-1	<1,00	<1,00	2,0	6,000	<1,00	0,77	1,6	0,94	8,60	1,40
HTK_ZU01-071023-1	<1,00	<1,00	13,0	<1,00	<1,00	4,0	13,1	6,0	4,9	4,3
HTK_ZU01-071024-1	<1,00	<1,00	14,0	1,0	<1,00	5,1	19,5	7,8	6,9	6,6
HTK_ZU01-071029-1	<1,00	2,0	<1,00	7,0	<1,00	1,1	3,4	0,7	0,4	2,4
HTK_ZU01_071121-1	<1,00	1,0	43,0	2,0	<1,00	0,81	9,6	5,8	1,9	4,5

HTK_ZU01_071122-1	<1,00	<1,00	22,0	2,0	<1,00	0,65	31	13	4,4	8,9
HTK_ZU01_071126-1	<1,00	<2,00	31,0	10,0	<1,00	4,99	13,7	8,0	2,7	1,7
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	10	12	12	12	12	12	12	11
<b>Median</b>	1,00	1,00	7,50	2,50	1,00	2,27	11,9	6,67	2,64	4,33
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	1,90	32,2	7,00	1,00	4,90	28,8	12,7	6,71	8,88
<b>10%-Perzentil</b>	0,50	0,50	0,97	0,55	1,00	0,66	3,59	1,03	0,46	1,40
<b>Mittelwert</b>	0,88	1,04	12,9	3,63	0,96	2,49	14,0	6,56	3,16	4,95
<b>Stabw</b>	0,23	0,50	14,9	3,13	0,14	1,86	9,76	4,14	2,61	3,89
<b>Minimum</b>	0,50	0,50	0,70	0,50	0,50	0,25	1,60	0,72	0,05	1,35
<b>Maximum</b>	1,00	2,00	43,0	10,0	1,00	5,15	30,8	13,4	8,60	13,2
HTK_BB01-070924-1	<1,00	<1,00	-40-	<1,00	<1,00	1,70	0,5	<0,05	<0,05	3,1
HTK_BB01-070926-1	<1,00	<1,00	-35-	<1,00	<1,00	0,9	0,6	0,2	0,2	3,6
HTK_BB01-071001-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	2,10	<0,05	<0,05	0,3	3,9
HTK_BB01-071023-1	<1,00	<1,00	4,000	<1,00	<1,00	6,8	0,93	0,66	0,38	2,5
HTK_BB01-071024-1	<1,00	3,000	5,000	<1,00	<1,00	6,0	1,5	0,65	0,49	4,4
HTK_BB01-071029-1	<1,00	<1,00	2,000	<1,00	<1,00	1,60	0,4	0,2	<0,05	3,96
HTK_BB01-071121-1	<1,00	2,000	6,000	<1,00	<1,00	1,35	1,2	0,5	0,4	5,0
HTK_BB01-071122-1	1,000	<1,00	6,000	<1,00	<1,00	0,95	1,2	0,8	0,3	6,4
HTK_BB01-071126-1	<1,00	<1,00	3,000	<1,00	<1,00	1,28	0,6	0,4	<0,05	2,6
<b>Anzahl der Messungen</b>	9	9	7	9	9	9	9	9	9	9
<b>Median</b>	1,00	1,00	4,00	1,00	1,00	1,60	0,61	0,40	0,25	3,90
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	2,20	6,00	1,00	1,00	6,18	1,29	0,69	0,45	5,30
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,60	1,00	1,00	0,94	0,32	0,05	0,05	2,58
<b>Mittelwert</b>	1,00	1,33	3,86	1,00	1,00	2,52	0,78	0,39	0,24	3,94
<b>Stabw</b>	0,00	0,71	1,95	0,00	0,00	2,24	0,47	0,28	0,17	1,23
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,89	0,05	0,05	0,05	2,53
<b>Maximum</b>	1,00	3,00	6,00	1,00	1,00	6,75	1,49	0,81	0,49	6,39
<b>Elimination</b>	0,00	0,00	46,67	60,00	0,00	29,73	94,87	93,96	90,52	9,90

Tabelle 12-32: Messdaten der perfluorierte Tenside vom Zu- und Ablauf der BB (Straße 2)

Probennummer DPU	PFOA [ng/l]	PFOS [ng/l]
HTK_ZU01-071022-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071023-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071024-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071025-1	<10,00	<10,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	4	4
<b>Median</b>	10,00	10,00
<b>90%-Perzentil</b>	10,00	10,00

<b>10%-Perzentil</b>	10,00	10,00
<b>Mittelwert</b>	10,00	10,00
<b>Stabw</b>	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	10,00	10,00
<b>Maximum</b>	10,00	10,00
HTK_BB01-071022-1	13,000	<10,00
HTK_BB01-071023-1	12,000	<10,00
HTK_BB01-071024-1	13,000	<10,00
HTK_BB01-071025-1	< 100	< 100
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3
<b>Median</b>	13,00	10,00
<b>90%-Perzentil</b>	13,00	10,00
<b>10%-Perzentil</b>	12,20	10,00
<b>Mittelwert</b>	12,67	10,00
<b>Stabw</b>	0,58	0,00
<b>Minimum</b>	12,00	10,00
<b>Maximum</b>	13,00	10,00
<b>Elimination</b>	-30,00	0,00

Tabelle 12-33: Messdaten der Phthalate und Phenole zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	DBP	BBzP	DEHP	DOP	tBP	tOP	Nonylphenol	Pentachlorphenol	Bisphenol A
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-070911-1	1,582	1,291	-35,66	0,164	1,014	0,082	4,349	0,064	3,150
HTK_ZU01-070912-1	2,008	1,196	-40,67	0,234	1,103	0,092	5,269	0,061	9,951
HTK_ZU01-070917-1	1,741	0,674	-31,13	0,201	0,947	0,125	5,535	0,124	5,565
HTK_ZU01-070918-1	1,176	0,685	-15,80	0,367	0,799	0,132	4,456	0,094	4,476
HTK_ZU01-070919-1	1,696	0,876	-31,14	0,223	0,791	0,092	4,219	0,080	11,259
HTK_ZU01-070920-1	1,160	0,380	-20,11	0,194	0,530	0,084	3,001	0,060	4,618
HTK_ZU01-070924-1	0,241	0,091	2,518	0,027	0,568	0,036	0,637	0,013	2,403
HTK_ZU01-070925-1	0,212	0,088	3,559	0,028	0,631	0,039	0,615	0,021	3,168
HTK_ZU01-070926-1	0,356	0,117	5,752	0,051	0,708	0,047	1,048	0,028	3,500
HTK_ZU01-070927-1	0,135	0,043	2,334	0,030	0,382	0,032	0,423	0,012	1,550
HTK_ZU01-071001-1	0,185	0,090	3,577	0,020	0,017	0,012	0,346	0,022	0,084
HTK_ZU01-071004-1	0,154	0,060	1,505	0,012	0,018	0,015	0,959	0,022	0,302
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	6	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,76	0,25	3,04	0,11	0,67	0,06	2,02	0,04	3,33
<b>90%-Perzentil</b>	1,74	1,16	4,66	0,23	1,01	0,12	5,19	0,09	9,51
<b>10%-Perzentil</b>	0,16	0,06	1,92	0,02	0,05	0,02	0,44	0,01	0,43
<b>MW</b>	0,89	0,47	3,21	0,13	0,63	0,07	2,57	0,05	4,17
<b>Stabw</b>	0,74	0,46	1,47	0,12	0,35	0,04	2,08	0,04	3,44
<b>Minimum</b>	0,14	0,04	1,51	0,01	0,02	0,01	0,35	0,01	0,08
<b>Maximum</b>	2,01	1,29	5,75	0,37	1,10	0,13	5,54	0,12	11,26
HTK_MB01-070910-1	0,184	0,083	0,902	0,045	0,089	0,021	0,169	0,021	0,289
HTK_MB01-070911-1	0,183	0,079	0,529	0,049	0,066	0,018	0,156	<0,01	0,277

HTK_MB01-070912-1	0,127	0,081	0,605	0,049	0,064	0,012	0,168	<0,01	0,159
HTK_MB01-070913-1	0,168	0,081	0,539	0,058	0,053	0,010	0,109	<0,01	0,166
HTK_MB01-070917-1	0,039	<0,01	0,332	<0,01	0,046	0,030	0,091	<0,01	0,188
HTK_MB01-070918-1	0,038	<0,01	0,438	<0,01	0,056	0,042	0,141	<0,01	0,175
HTK_MB01-070919-1	0,030	<0,01	0,294	<0,01	0,051	0,031	0,115	<0,01	0,158
HTK_MB01-070920-1	0,037	<0,01	0,484	<0,01	0,059	0,031	0,144	<0,01	0,183
HTK_MB01-070924-1	0,130	<0,01	0,934	<0,01	0,028	0,023	0,090	<0,01	0,104
HTK_MB01-070925-1	0,137	<0,01	1,040	<0,01	0,031	0,027	0,099	<0,01	0,106
HTK_MB01-070926-1	0,157	<0,01	1,201	<0,01	0,030	0,028	0,133	<0,01	0,134
HTK_MB01-070927-1	0,181	<0,01	1,067	<0,01	0,027	0,021	0,088	<0,01	0,088
HTK_MB01-071001-1	0,091	0,017	0,524	0,043	<0,01	0,012	0,106	<0,01	0,027
HTK_MB01-071004-1	0,057	0,018	1,111	<0,01	<0,01	0,011	0,082	<0,01	0,018
<b>Anzahl der Messungen</b>	14	14	14	14	14	14	14	14	14
<b>Median</b>	0,13	0,01	0,57	0,01	0,05	0,02	0,11	0,01	0,16
<b>90%-Perzentil</b>	0,18	0,08	1,10	0,05	0,07	0,03	0,16	0,01	0,25
<b>10%-Perzentil</b>	0,04	0,01	0,36	0,01	0,02	0,01	0,09	0,01	0,05
<b>MW</b>	0,11	0,03	0,71	0,02	0,04	0,02	0,12	0,01	0,15
<b>Stabw</b>	0,06	0,03	0,31	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,08
<b>Minimum</b>	0,03	0,01	0,29	0,01	0,01	0,01	0,08	0,01	0,02
<b>Maximum</b>	0,18	0,08	1,20	0,06	0,09	0,04	0,17	0,02	0,29
<b>Elimination</b>	83,03	95,98	81,17	90,68	92,77	66,05	94,47	77,35	95,24

Tabelle 12-34: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	Phenazon	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Bezafibrat	Naproxen	Diclofenac	Ibuprofen	Tramadol	Propyphenanzon
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
BG	< 20	< 40	< 20	< 50	< 20	< 20	< 20	< 50	< 20	< 20
HTK_ZU01-070911-1	62	423	1619	66	1378	2045	3125	4488	525	<20
HTK_ZU01-070912-1	81	459	2125	71	1522	2480	3482	5178	621	23
HTK_ZU01-070917-1	61	396	1889	68	1414	2066	2783	4177	554	25
HTK_ZU01-070918-1	<20	373	1230	<50	927	1614	1874	2641	375	<20
HTK_ZU01-070919-1	60	273	1217	<50	475	178	116	2024	343	27
HTK_ZU01-070920-1	55	521	1567	70	1145	1569	966	3179	385	23
HTK_ZU01-070924-1	22	311	2159	61	1252	2123	3278	4494	541	<20
HTK_ZU01-070925-1	38	225	1690	58	822	1385	1442	2497	364	20
HTK_ZU01-070926-1	42	358	2559	69	1538	2561	3436	4592	674	22
HTK_ZU01-070927-1	27	258	1408	53	885	1414	1804	2921	404	<20
HTK_ZU01-071001-1	32	319	1504	51	1093	1476	2021	3034	403	21
HTK_ZU01-	32	319	1029	<50	943	1346	1476	2709	256	<20



071004-1										
<b>Anzahl der Messungen</b>	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
<b>Median</b>	40,0	338,5	1593,0	59,5	1119,0	1591,5	1947,5	3106,5	403,5	20,5
<b>90%-Perzentil</b>	61,9	455,4	2155,6	69,9	1511,2	2444,3	3420,2	4582,2	614,3	24,8
<b>10%-Perzentil</b>	22,5	259,5	1218,3	50,0	828,3	1349,9	1013,6	2511,4	345,1	20,0
<b>MW</b>	44,3	352,9	1666,3	59,8	1116,2	1688,1	2150,3	3494,5	453,8	21,8
<b>Stabw</b>	19,2	86,6	447,6	8,7	321,4	638,0	1077,0	1028,4	126,0	2,3
<b>Minimum</b>	20,0	225,0	1029,0	50,0	475,0	178,0	116,0	2024,0	256,0	20,0
<b>Maximum</b>	81,0	521,0	2559,0	71,0	1538,0	2561,0	3482,0	5178,0	674,0	27,0
HTK_MB01-070910-1	33	445	1017	<50	40	99	1456	<50	463	<20
HTK_MB01-070911-1	<20	231	366	<50	22	61	648	<50	192	<20
HTK_MB01-070912-1	<20	348	229	<50	31	77	609	<50	123	<20
HTK_MB01-070913-1	<20	279	153	<50	21	59	489	<50	87	<20
HTK_MB01-070917-1	<20	188	205	<50	12	50	391	<50	113	<20
HTK_MB01-070918-1	<20	257	245	<50	33	61	728	<50	121	<20
HTK_MB01-070919-1	<20	266	219	<50	51	79	608	<50	118	<20
HTK_MB01-070920-1	<20	321	287	<50	56	107	769	<50	151	<20
HTK_MB01-070924-1	31	338	525	<50	44	119	1115	<50	268	<20
HTK_MB01-070925-1	<20	251	367	<50	51	87	875	<50	185	<20
HTK_MB01-070926-1	<20	186	250	<50	38	73	617	<50	132	<20
HTK_MB01-070927-1	<20	244	252	<50	63	73	724	<50	130	<20
HTK_MB01-071001-1	<20	234	326	<50	32	72	733	<50	152	<20
HTK_MB01-071004-1	<20	-1017	76	<50	3	31	263	<50	41	<20
<b>Anzahl der Messungen</b>	14,0	13,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
<b>Median</b>	20,0	257,0	251,0	50,0	35,5	73,0	686,0	50,0	131,0	20,0
<b>90%-Perzentil</b>	27,7	346,0	477,6	50,0	54,5	104,6	1043,0	50,0	245,2	20,0
<b>10%-Perzentil</b>	20,0	196,6	168,6	50,0	14,7	52,7	420,4	50,0	94,8	20,0
<b>MW</b>	21,7	276,0	322,6	50,0	35,5	74,9	716,1	50,0	162,6	20,0
<b>Stabw</b>	4,4	71,5	226,6	0,0	17,1	23,1	295,5	0,0	101,2	0,0
<b>Minimum</b>	20,0	186,0	76,0	50,0	3,0	31,0	263,0	50,0	41,0	20,0
<b>Maximum</b>	33,0	445,0	1017,0	50,0	63,0	119,0	1456,0	50,0	463,0	20,0
<b>Elimination</b>	50,00	24,08	84,24	15,97	96,83	95,41	64,78	98,39	67,53	2,44

Tabelle 12-35: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	FAA [ng/l]	AAA [ng/l]	AMDOPH [ng/l]	AMPH [ng/l]
BG	< 20	< 20	< 20	< 50
HTK_ZU01-070911-1	148	1508	<20	<50
HTK_ZU01-070912-1	120	1701	<20	<50
HTK_ZU01-070917-1	-62	1431	<20	<50
HTK_ZU01-070918-1	115	702	<20	<50
HTK_ZU01-070919-1	< 20	< 20	<20	<50
HTK_ZU01-070920-1	< 20	1450	<20	<67
HTK_ZU01-070924-1	740	1623	<20	<50
HTK_ZU01-070925-1	861	1402	<20	<50
HTK_ZU01-070926-1	1167	1722	<20	<50
HTK_ZU01-070927-1	896	1338	<20	<50
HTK_ZU01-071001-1	905	1189	<20	<50
HTK_ZU01-071004-1	703	1098	<20	<50
<b>Anzahl der Messungen</b>	9,0	11,0	12,0	12,0
<b>Median</b>	740,0	1431,0	20,0	50,0
<b>90%-Perzentil</b>	957,4	1701,0	20,0	50,0
<b>10%-Perzentil</b>	119,0	1098,0	20,0	50,0
<b>MW</b>	628,3	1378,5	20,0	51,4
<b>Stabw</b>	397,4	296,8	0,0	4,9
<b>Minimum</b>	115,0	702,0	20,0	50,0
<b>Maximum</b>	1167,0	1722,0	20,0	67,0
HTK_MB01-070910-1	749	1832	<20	<50
HTK_MB01-070911-1	586	1145	<20	<50
HTK_MB01-070912-1	597	1165	<20	<50
HTK_MB01-070913-1	482	1016	<20	<50
HTK_MB01-070917-1	405	985	<20	<50
HTK_MB01-070918-1	35	818	<20	<50
HTK_MB01-070919-1	510	1004	<20	<50
HTK_MB01-070920-1	568	1184	<20	<50
HTK_MB01-070924-1	1174	1528	<20	<50
HTK_MB01-070925-1	696	1203	<20	<50
HTK_MB01-070926-1	559	1059	<20	<50
HTK_MB01-070927-1	746	1192	<20	<50
HTK_MB01-071001-1	756	1188	<20	<50
HTK_MB01-071004-1	350	553	<20	<50
<b>Anzahl der Messungen</b>	14,0	14,0	14,0	14,0
<b>Median</b>	577,0	1155,0	20,0	50,0
<b>90%-Perzentil</b>	753,9	1430,5	20,0	50,0
<b>10%-Perzentil</b>	366,5	868,1	20,0	50,0
<b>MW</b>	586,6	1133,7	20,0	50,0
<b>Stabw</b>	255,5	297,8	0,0	0,0
<b>Minimum</b>	35,0	553,0	20,0	50,0
<b>Maximum</b>	1174,0	1832,0	20,0	50,0
<b>Elimination</b>	22,03	19,29	0,00	0,00

Tabelle 12-36: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	TCP	TiBP	TnBP	TCEP	TDCP	TPP	TBEP
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-070911-1	5,014	0,543	0,169	0,742	0,231	0,102	5,054
HTK_ZU01-070912-1	5,302	0,777	0,333	0,864	0,163	0,055	4,408
HTK_ZU01-070917-1	7,229	0,959	0,479	0,879	0,573	0,389	11,751
HTK_ZU01-070918-1	3,028	0,657	0,287	0,527	0,325	0,112	7,510
HTK_ZU01-070919-1	4,463	1,004	0,360	0,518	0,291	0,140	8,721
HTK_ZU01-070920-1	2,443	0,573	0,193	0,476	0,239	0,078	4,602
HTK_ZU01-070924-1	1,509	0,148	0,082	0,308	0,064	0,029	1,570
HTK_ZU01-070925-1	1,317	0,179	0,082	0,300	0,081	0,027	1,402
HTK_ZU01-070926-1	2,174	0,400	0,143	1,198	0,096	0,042	3,483
HTK_ZU01-070927-1	1,039	0,124	0,048	1,134	0,062	0,022	1,326
HTK_ZU01-071001-1	1,380	0,307	0,051	0,832	0,098	0,037	2,565
HTK_ZU01-071004-1	0,676	0,125	0,031	1,046	0,048	0,015	1,986
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	2,31	0,47	0,16	0,79	0,13	0,05	3,95
<b>90%-Perzentil</b>	5,27	0,94	0,36	1,13	0,32	0,14	8,60
<b>10%-Perzentil</b>	1,07	0,13	0,05	0,32	0,06	0,02	1,42
<b>MW</b>	2,96	0,48	0,19	0,74	0,19	0,09	4,53
<b>Stabw</b>	2,07	0,32	0,15	0,31	0,15	0,10	3,29
<b>Minimum</b>	0,68	0,12	0,03	0,30	0,05	0,02	1,33
<b>Maximum</b>	7,23	1,00	0,48	1,20	0,57	0,39	11,75
HTK_MB01-070910-1	1,995	0,321	0,058	0,438	0,142	0,035	0,160
HTK_MB01-070911-1	1,121	0,276	0,039	0,278	0,108	0,044	0,095
HTK_MB01-070912-1	0,841	0,137	0,025	0,152	0,052	0,031	0,079
HTK_MB01-070913-1	0,701	0,134	0,019	0,151	0,036	0,032	0,089
HTK_MB01-070917-1	0,851	0,119	0,034	0,195	0,050	0,044	0,034
HTK_MB01-070918-1	1,464	0,185	0,054	0,296	0,091	0,053	0,075
HTK_MB01-070919-1	0,922	0,166	0,037	0,184	0,068	0,044	0,050
HTK_MB01-070920-1	1,075	0,203	0,039	0,215	0,087	0,055	0,083
HTK_MB01-070924-1	0,795	0,119	0,038	0,156	0,047	0,052	0,015
HTK_MB01-070925-1	0,969	0,160	0,039	0,136	0,049	0,039	0,015
HTK_MB01-070926-1	0,996	0,187	0,039	0,200	0,061	0,040	0,020
HTK_MB01-070927-1	0,786	0,087	0,039	0,395	0,045	0,038	0,019
HTK_MB01-071001-1	0,329	0,094	<0,01	0,119	0,011	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071004-1	0,149	0,172	<0,01	0,082	0,011	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	14	14	14	14	14	14	14
<b>Median</b>	0,89	0,16	0,04	0,19	0,05	0,04	0,04
<b>90%-Perzentil</b>	1,36	0,25	0,05	0,37	0,10	0,05	0,09
<b>10%-Perzentil</b>	0,44	0,10	0,01	0,12	0,02	0,02	0,01
<b>MW</b>	0,93	0,17	0,03	0,21	0,06	0,04	0,05
<b>Stabw</b>	0,44	0,07	0,01	0,10	0,04	0,01	0,04
<b>Minimum</b>	0,15	0,09	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	2,00	0,32	0,06	0,44	0,14	0,06	0,16
<b>Elimination</b>	61,59	65,48	75,44	75,90	60,48	19,06	98,94

Tabelle 12-37: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	HHCB: Galaxolide	AHTN: Tonalide	Moschus- Xylol	Moschus- Keton	DCPA	Triclosan
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-070911-1	6,021	1,034	0,030	0,136	0,178	0,464
HTK_ZU01-070912-1	7,705	1,746	0,039	0,148	0,192	0,372
HTK_ZU01-070917-1	3,634	0,702	0,030	0,077	0,018	1,133
HTK_ZU01-070918-1	2,213	0,369	0,026	0,055	0,069	0,471
HTK_ZU01-070919-1	5,147	0,954	0,039	0,100	0,144	0,764
HTK_ZU01-070920-1	3,131	0,617	0,030	0,067	0,182	0,688
HTK_ZU01-070924-1	0,402	0,168	0,016	0,020	0,144	0,286
HTK_ZU01-070925-1	0,531	0,207	0,017	0,021	0,323	0,333
HTK_ZU01-070926-1	0,987	0,351	0,021	0,032	0,224	0,470
HTK_ZU01-070927-1	0,403	0,159	0,017	0,020	0,131	0,299
HTK_ZU01-071001-1	0,725	0,120	<0,01	0,019	0,038	0,064
HTK_ZU01-071004-1	0,334	0,052	<0,01	0,008	0,029	0,199
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	1,60	0,36	0,02	0,04	0,14	0,42
<b>90%-Perzentil</b>	5,93	1,03	0,04	0,13	0,22	0,76
<b>10%-Perzentil</b>	0,40	0,12	0,01	0,02	0,03	0,21
<b>MW</b>	2,60	0,54	0,02	0,06	0,14	0,46
<b>Stabw</b>	2,54	0,50	0,01	0,05	0,09	0,29
<b>Minimum</b>	0,33	0,05	0,01	0,01	0,02	0,06
<b>Maximum</b>	7,71	1,75	0,04	0,15	0,32	1,13
HTK_MB01-070910-1	0,305	0,034	<0,01	<0,01	0,256	0,046
HTK_MB01-070911-1	0,417	0,044	<0,01	<0,01	<0,01	0,046
HTK_MB01-070912-1	0,345	0,040	<0,01	<0,01	<0,01	0,031
HTK_MB01-070913-1	0,332	0,040	<0,01	<0,01	<0,01	0,028
HTK_MB01-070917-1	0,205	0,033	<0,01	0,015	<0,01	0,011
HTK_MB01-070918-1	0,322	0,042	<0,01	0,016	<0,01	0,016
HTK_MB01-070919-1	0,289	0,039	<0,01	0,016	<0,01	0,013
HTK_MB01-070920-1	0,326	0,043	<0,01	0,016	<0,01	0,023
HTK_MB01-070924-1	0,153	0,027	<0,01	0,013	<0,01	<0,01
HTK_MB01-070925-1	0,203	0,032	<0,01	0,015	<0,01	<0,01
HTK_MB01-070926-1	0,291	0,041	<0,01	0,017	<0,01	<0,01
HTK_MB01-070927-1	0,186	0,030	<0,01	0,014	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071001-1	0,097	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	0,028
HTK_MB01-071004-1	0,104	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	0,026
<b>Anzahl der Messungen</b>	14	14	14	14	11	14
<b>Median</b>	0,29	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
<b>90%-Perzentil</b>	0,34	0,04	0,01	0,02	0,01	0,04
<b>10%-Perzentil</b>	0,12	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,26	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02
<b>Stabw</b>	0,10	0,01	0,00	0,00	0,07	0,01
<b>Minimum</b>	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	0,42	0,04	0,01	0,02	0,26	0,05
<b>Elimination</b>	81,87	89,86	57,04	68,55	93,04	95,30

Tabelle 12-38: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe A vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	17β-Estradiol	17α-Estradiol	Estron	Estriol	17α-Ethinylestradiol	Iopamidol	Iopromid	Iomeprol	Iohexol	Amidotrizoesäure
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-070924-1	<1,00	<1,00	<1,00	7,00	<1,00	0,25	7,2	1,8	<0,05	1,3
HTK_ZU01-070926-1	<1,00	<1,00	<1,00	3,00	<1,00	3,4	5,7	5,4	3,0	8,4
HTK_ZU01-071001-1	<1,00	<1,00	2,000	6,00	<1,00	0,77	1,6	0,94	8,60	1,40
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	1,00	6,00	1,00	0,77	5,70	1,80	3,00	1,40
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,80	6,80	1,00	2,87	6,90	4,68	7,48	7,00
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	3,60	1,00	0,35	2,42	1,11	0,64	1,32
<b>MW</b>	1,00	1,00	1,33	5,33	1,00	1,47	4,83	2,71	3,88	3,70
<b>Stabw</b>	0,00	0,00	0,58	2,08	0,00	1,69	2,90	2,37	4,34	4,07
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	3,00	1,00	0,25	1,60	0,94	0,05	1,30
<b>Maximum</b>	1,00	1,00	2,00	7,00	1,00	3,40	7,20	5,40	8,60	8,40
HTK_MB01-070924-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,30	0,5	<0,05	<0,05	2,7
HTK_MB01-070926-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	0,6	1,4	0,4	0,2	4,0
HTK_MB01-071001-1	<1,00	<1,00	-10-	<1,00	<1,00	0,58	<0,05	<0,05	0,8	2,2
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60	0,54	0,05	0,22	2,70
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,16	1,23	0,34	0,68	3,74
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,58	0,15	0,05	0,08	2,30
<b>MW</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,83	0,66	0,17	0,36	2,97
<b>Stabw</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,68	0,21	0,39	0,93
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,58	0,05	0,05	0,05	2,20
<b>Maximum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,30	1,40	0,41	0,80	4,00
<b>Elimination</b>	0,00	0,00	0,00	83,33	0,00	22,08	90,53	97,22	92,67	92,86

Tabelle 12-39: Messdaten der Pthalate und Phenole zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	DBP	BBzP	DEHP	DOP	tBP	tOP	Nonylphenol	Pentachlorphenol	Bisphenol A
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-071015-1	0,585	0,782	6,348	0,113	1,261	0,101	3,169	0,052	8,330
HTK_ZU01-071016-1	1,168	0,517	16,858	0,062	2,945	0,107	4,738	0,066	9,642
HTK_ZU01-071017-1	0,708	0,512	9,623	0,057	2,702	0,078	4,038	0,069	8,818
HTK_ZU01-071018-1	0,601	0,275	8,064	0,043	2,519	0,054	2,012	0,026	6,645

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3

HTK_ZU01-071022-1	0,170	0,076	1,439	0,014	0,473	0,018	0,742	0,028	2,427
HTK_ZU01-071023-1	0,205	0,103	2,167	0,021	0,599	0,017	1,465	0,030	3,127
HTK_ZU01-071024-1	0,153	0,070	1,206	0,011	0,538	0,015	0,566	0,028	1,865
HTK_ZU01-071025-1	0,312	0,151	3,284	0,049	0,912	0,024	0,959	0,026	4,078
HTK_ZU01_071105_1	0,218	0,080	1,950	0,035	0,018	0,000	0,150	<0,010	0,143
HTK_ZU01_071106_1	0,194	0,071	1,953	0,024	0,451	0,015	0,737	0,033	2,546
HTK_ZU01_071107_1	0,148	0,069	1,749	0,025	0,324	0,021	0,812	0,032	3,746
HTK_ZU01_071108_1	0,177	0,074	2,146	0,025	0,324	0,021	1,269	0,036	2,643
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,21	0,09	2,16	0,03	0,57	0,02	1,11	0,03	3,44
<b>90%-Perzentil</b>	0,70	0,52	9,47	0,06	2,68	0,10	3,95	0,06	8,77
<b>10%-Perzentil</b>	0,15	0,07	1,47	0,01	0,32	0,01	0,58	0,03	1,92
<b>MW</b>	0,39	0,23	4,73	0,04	1,09	0,04	1,72	0,04	4,50
<b>Stabw</b>	0,32	0,24	4,75	0,03	1,04	0,04	1,48	0,02	3,08
<b>Minimum</b>	0,15	0,07	1,21	0,01	0,02	0,00	0,15	0,01	0,14
<b>Maximum</b>	1,17	0,78	16,86	0,11	2,94	0,11	4,74	0,07	9,64
HTK_MB01-071015-1	0,056	<0,01	4,480	<0,01	0,113	0,026	0,161	<0,01	0,143
HTK_MB01-071016-1	0,045	<0,01	2,608	<0,01	0,056	0,017	0,116	<0,01	0,079
HTK_MB01-071017-1	0,045	<0,01	1,906	<0,01	0,039	0,013	0,159	<0,01	0,076
HTK_MB01-071018-1	0,042	<0,01	0,940	<0,01	0,086	0,019	0,202	<0,01	0,054
HTK_MB01-071022-1	0,041	<0,01	0,880	0,015	0,020	0,012	0,075	<0,01	0,071
HTK_MB01-071023-1	0,020	<0,01	0,915	0,015	0,022	0,013	0,066	<0,01	0,064
HTK_MB01-071024-1	0,020	<0,01	0,493	0,019	0,031	0,019	0,092	<0,01	0,106
HTK_MB01-071025-1	0,042	<0,01	0,337	0,013	0,021	0,013	0,083	<0,01	0,100
HTK_MB01-071105-1	0,051	<0,01	0,161	0,023	0,014	<0,01	0,057	<0,01	0,047
HTK_MB01-071106-1	0,065	<0,01	0,117	0,023	0,021	<0,01	0,065	<0,01	0,055
HTK_MB01-071107-1	0,037	<0,01	0,079	0,021	<0,01	<0,01	0,040	<0,01	0,009
HTK_MB01-071108-1	0,050	<0,01	0,134	0,020	0,012	<0,01	0,086	<0,01	0,021
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,04	0,01	0,69	0,01	0,021	0,01	0,08	0,01	0,07
<b>90%-Perzentil</b>	0,06	0,01	2,54	0,02	0,083	0,02	0,16	0,01	0,11
<b>10%-Perzentil</b>	0,02	0,01	0,12	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,02
<b>MW</b>	0,04	0,01	1,09	0,02	0,037	0,01	0,10	0,01	0,07
<b>Stabw</b>	0,01	0,00	1,32	0,01	0,032	0,01	0,05	0,00	0,04
<b>Minimum</b>	0,02	0,01	0,08	0,01	0,010	0,01	0,04	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	0,06	0,01	4,48	0,02	0,113	0,03	0,20	0,01	0,14
<b>Elimination</b>	79,26	89,07	68,17	50,20	96,22	38,67	92,38	67,68	98,02

Tabelle 12-40: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	Phenazon	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Bezafibrat	Naproxen	Diclofenac	Ibuprofen	Tramadol	Propyphenazon
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
BG	< 20	< 40	< 20	< 50	< 20	< 20	< 20	< 50	< 20	< 20
HTK_ZU01-071015-1	29	406	1838	64	1336	1879	2801	4085	383	54
HTK_ZU01-071016-1	24	477	1652	62	1392	2446	3161	5067	446	<20,00
HTK_ZU01-071017-1	65	332	1074	69	581	1005	819	1917	225	20
HTK_ZU01-071018-1	49	415	1279	63	1060	2149	3365	4403	445	20
HTK_ZU01-071022-1	32	1012	1405	58	1434	2367	3553	4250	399	<20,00
HTK_ZU01-071023-1	63	1084	1634	63	1598	2549	3649	5165	845	<20,00
HTK_ZU01-071024-1	23	908	1589	63	1453	2451	3173	4660	455	<20,00
HTK_ZU01-071025-1	29	1038	1848	64	1575	2405	3373	4908	499	<20,00
HTK_ZU01_071105_1	31	347	1129	69	438	697	991	2763	217	27
HTK_ZU01_071106_1	35	841	1609	113	711	1333	2027	4581	403	<20,00
HTK_ZU01_071107_1	26	447	1195	71	315	495	619	2168	173	35
HTK_ZU01_071108_1	24	406	1045	66	437	734	1090	2703	219	<20,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	29,9	462,0	1497,0	64,0	1198,0	2014,0	2981,0	4326,5	401,2	20,0
<b>90%-Perzentil</b>	61,6	1035,4	1819,4	70,5	1562,8	2450,5	3535,0	5051,1	494,6	34,3
<b>10%-Perzentil</b>	24,0	352,9	1079,5	62,1	436,8	700,5	836,2	2221,9	216,9	20,0
<b>MW</b>	35,8	642,7	1441,4	68,8	1027,5	1709,1	2385,1	3889,2	392,5	24,7
<b>Stabw</b>	14,9	303,1	291,1	14,4	495,8	799,2	1191,4	1171,0	181,6	10,3
<b>Minimum</b>	23,0	332,0	1044,8	58,0	315,0	494,6	618,8	1917,0	173,5	20,0
<b>Maximum</b>	65,0	1084,0	1848,0	112,9	1598,0	2549,0	3649,0	5165,0	845,0	54,0
HTK_MB01-071015-1	53	-822-	1719	<50	190	133	2112	<50	784	<20
HTK_MB01-071016-1	57	-719-	1738	<50	226	186	1964	<50	733	<20
HTK_MB01-071017-1	<20	415	231	<50	42	122	776	<50	131	<20
HTK_MB01-071018-1	<20	365	173	<50	25	103	719	<50	106	<20
HTK_MB01-071022-1	<20	528	145	<50	42	111	567	<50	98	<20
HTK_MB01-071023-1	<20	590	153	<50	81	138	689	<50	101	<20
HTK_MB01-071024-1	<20	611	207	<50	110	204	867	<50	150	<20
HTK_MB01-071025-1	<20	640	242	<50	105	216	988	<50	149	<20
HTK_MB01-071105-1	<20	231	41	52	<20	49	182	<50	23	<20
HTK_MB01-071106-1	<20	207	20	<50	<20	38	122	<50	<20	<20
HTK_MB01-	<20	191	24	<50	<20	42	129	<50	<20	<20

071107-1										
HTK_MB01-071108-1	<20	210	29	54	<20	40	138	<50	<20	<20
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	10	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	20,0	390,0	163,0	50,0	42,0	116,5	704,0	50,0	103,5	20,0
<b>90%-Perzentil</b>	49,7	613,9	1571,3	51,9	182,0	202,2	1866,4	50,0	674,7	20,0
<b>10%-Perzentil</b>	20,0	205,3	24,1	50,0	20,0	40,4	129,8	50,0	20,0	20,0
<b>MW</b>	25,8	398,8	393,4	50,5	75,1	115,2	771,1	50,0	194,6	20,0
<b>Stabw</b>	13,7	183,1	628,9	1,3	70,7	64,2	668,1	0,0	268,4	0,0
<b>Minimum</b>	20,0	191,2	20,3	50,0	20,0	37,8	121,9	50,0	20,0	20,0
<b>Maximum</b>	57,0	640,0	1738,0	54,1	226,0	216,0	2112,0	50,0	784,0	20,0
<b>Elimination</b>	33,17	15,59	89,11	21,88	96,49	94,22	76,38	98,84	74,20	0,00

Tabelle 12-41: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	FAA [ng/l]	AAA [ng/l]	AMDOPH [ng/l]	AMPH [ng/l]
BG	< 20	< 20	< 20	<50
HTK_ZU01-071015-1	675	1934	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071016-1	1237	2053	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071017-1	2576	3087	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071018-1	1456	1856	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071022-1	1424	1979	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071023-1	953	1679	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071024-1	1094	1815	<20,00	<50,00
HTK_ZU01-071025-1	1226	1921	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071105_1	517	1157	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071106_1	751	995	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071107_1	496	939	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071108_1	406	671	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12
<b>Median</b>	1023,50	1835,50	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	1452,80	2045,60	20,00	50,00
<b>10%-Perzentil</b>	497,64	944,28	20,00	50,00
<b>MW</b>	1067,47	1673,80	20,00	50,00
<b>Stabw</b>	598,80	652,95	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	405,73	671,31	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	2576,00	3087,00	20,00	50,00
HTK_MB01-071015-1	2062	2129	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071016-1	1869	2014	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071017-1	812	1305	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071018-1	769	1147	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071022-1	635	1145	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071023-1	817	1236	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071024-1	843	1388	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071025-1	1080	1592	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071105-1	251	451	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071106-1	46	338	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071107-1	210	395	<20,00	<50,00



HTK_MB01-071108-1	243	460	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12
<b>Median</b>	790,50	1191,50	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	1790,10	1971,80	20,00	50,00
<b>10%-Perzentil</b>	212,82	401,05	20,00	50,00
<b>MW</b>	803,06	1133,38	20,00	50,00
<b>Stabw</b>	630,49	616,32	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	46,42	337,91	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	2062,00	2129,00	20,00	50,00
<b>Elimination</b>	22,77	35,09	0,00	0,00

Tabelle 12-42: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	TCP	TiBP	TnBP	TCEP	TDCP	TPP	TBEP
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-071015-1	2,651	0,297	0,103	2,937	0,116	0,080	9,921
HTK_ZU01-071016-1	2,562	0,293	0,141	1,492	0,113	0,052	8,318
HTK_ZU01-071017-1	2,825	0,311	0,125	3,886	0,083	0,043	6,179
HTK_ZU01-071018-1	1,922	0,199	0,084	1,896	0,078	0,027	8,560
HTK_ZU01-071022-1	1,668	0,254	0,063	1,745	0,076	0,030	6,502
HTK_ZU01-071023-1	2,038	0,182	0,066	0,908	0,076	0,037	6,558
HTK_ZU01-071024-1	1,593	0,170	0,048	1,683	0,048	0,021	3,463
HTK_ZU01-071025-1	3,568	0,355	0,101	2,726	0,074	0,029	6,409
HTK_ZU01_071105_1	1,149	0,143	0,080	1,523	0,110	0,048	2,105
HTK_ZU01_071106_1	1,483	0,211	0,056	1,640	0,070	0,022	3,907
HTK_ZU01_071107_1	0,995	0,176	0,073	0,434	0,088	0,028	3,325
HTK_ZU01_071108_1	1,127	0,159	0,064	1,197	0,101	0,029	2,907
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	1,80	0,21	0,08	1,66	0,08	0,03	6,29
<b>90%-Perzentil</b>	2,81	0,31	0,12	2,92	0,11	0,05	8,54
<b>10%-Perzentil</b>	1,13	0,16	0,06	0,94	0,07	0,02	2,95
<b>MW</b>	1,97	0,23	0,08	1,84	0,09	0,04	5,68
<b>Stabw</b>	0,79	0,07	0,03	0,94	0,02	0,02	2,51
<b>Minimum</b>	1,00	0,14	0,05	0,43	0,05	0,02	2,11
<b>Maximum</b>	3,57	0,35	0,14	3,89	0,12	0,08	9,92
HTK_MB01-071015-1	0,869	0,056	0,016	0,415	0,017	0,018	<0,01
HTK_MB01-071016-1	0,327	0,027	0,013	0,338	0,013	0,013	<0,01
HTK_MB01-071017-1	0,235	0,017	0,011	0,261	<0,01	0,011	<0,01
HTK_MB01-071018-1	0,315	0,018	0,010	0,344	0,010	0,010	<0,01
HTK_MB01-071022-1	0,378	0,062	0,014	0,149	0,015	0,014	0,027
HTK_MB01-071023-1	0,531	0,053	0,015	0,227	0,014	0,013	0,040
HTK_MB01-071024-1	0,762	0,064	0,019	0,296	0,022	0,016	0,051
HTK_MB01-071025-1	0,681	0,069	0,017	0,452	0,017	0,013	0,034
HTK_MB01-071105-1	0,098	0,069	<0,01	0,040	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071106-1	0,072	0,013	<0,01	0,044	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071107-1	0,055	0,034	<0,01	0,019	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071108-1	0,072	0,017	<0,01	0,041	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,32	0,04	0,01	0,24	0,01	0,01	0,01

<b>90%-Perzentil</b>	0,75	0,07	0,02	0,41	0,02	0,02	0,04
<b>10%-Perzentil</b>	0,07	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,37	0,04	0,01	0,22	0,01	0,01	0,02
<b>Stabw</b>	0,29	0,02	0,00	0,16	0,00	0,00	0,01
<b>Minimum</b>	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	0,87	0,07	0,02	0,45	0,02	0,02	0,05
<b>Elimination</b>	82,13	78,77	84,48	85,34	85,74	59,89	99,84

Tabelle 12-43: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	HHCB: Galaxolide [µg/l]	AHTN: Tonalide [µg/l]	Moschus- Xylol [µg/l]	Moschus- Keton [µg/l]	DCPA [µg/l]	Triclosan [µg/l]
HTK_ZU01-071015-1	2,614	0,552	0,018	0,046	0,164	0,341
HTK_ZU01-071016-1	2,967	0,508	0,023	0,059	0,114	0,409
HTK_ZU01-071017-1	1,994	0,365	0,019	0,042	0,098	0,432
HTK_ZU01-071018-1	1,302	0,219	0,016	0,033	0,111	0,454
HTK_ZU01-071022-1	0,395	0,069	<0,010	0,014	0,022	0,282
HTK_ZU01-071023-1	0,573	0,150	0,010	0,023	0,023	0,300
HTK_ZU01-071024-1	0,446	0,079	0,010	0,013	0,037	0,235
HTK_ZU01-071025-1	0,736	0,127	0,011	0,018	0,033	0,449
HTK_ZU01_071105_1	0,725	0,118	<0,010	0,013	0,000	0,014
HTK_ZU01_071106_1	0,642	0,105	<0,010	0,014	0,053	0,271
HTK_ZU01_071107_1	0,626	0,102	<0,010	0,013	0,031	0,265
HTK_ZU01_071108_1	0,593	0,104	<0,010	0,014	0,043	0,244
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,68	0,12	0,01	0,02	0,04	0,29
<b>90%-Perzentil</b>	2,55	0,49	0,02	0,05	0,11	0,45
<b>10%-Perzentil</b>	0,46	0,08	0,01	0,01	0,02	0,24
<b>MW</b>	1,13	0,21	0,01	0,03	0,06	0,31
<b>Stabw</b>	0,89	0,17	0,00	0,02	0,05	0,12
<b>Minimum</b>	0,40	0,07	0,01	0,01	0,00	0,01
<b>Maximum</b>	2,97	0,55	0,02	0,06	0,16	0,45
HTK_MB01-071015-1	0,254	0,028	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071016-1	0,157	0,018	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071017-1	0,103	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071018-1	0,129	0,016	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071022-1	0,161	0,019	<0,01	<0,01	<0,01	0,018
HTK_MB01-071023-1	0,179	0,020	<0,01	<0,01	<0,01	0,021
HTK_MB01-071024-1	0,238	0,025	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071025-1	0,251	0,026	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071105-1	0,111	0,011	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071106-1	0,120	0,012	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071107-1	0,089	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071108-1	0,077	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,14	0,02	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>90%-Perzentil</b>	0,25	0,03	0,01	0,01	0,010	0,02
<b>10%-Perzentil</b>	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,16	0,02	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>Stabw</b>	0,06	0,01	0,00	0,00	0,000	0,00

<b>Minimum</b>	0,08	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>Maximum</b>	0,25	0,03	0,01	0,01	0,010	0,02
<b>Elimination</b>	79,10	86,24	3,04	38,57	75,10	96,57

Tabelle 12-44: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	17β-Estradiol	17α-Estradiol	Estron	Estriol	17α-Ethinylestradiol	Iopamidol	Iopromid	Iomeprol	Iohexol	Amidotrizoessäure
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01-071023-1	<1,00	<1,00	13,0	<1,00	<1,00	4,0	4,3	6,0	4,9	13
HTK_ZU01-071024-1	<1,00	<1,00	14,0	1,0	<1,00	5,1	6,6	7,8	6,9	19
HTK_ZU01-071029-1	2,0	<1,00	<1,00	7,0	<1,00	1,1	2,4	0,7	0,4	3
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	13,00	1,00	1,00	4,00	4,33	5,96	4,91	13,09
<b>90%-Perzentil</b>	1,80	1,00	13,80	5,80	1,00	4,92	6,12	7,41	6,51	18,21
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	3,40	1,00	1,00	1,66	2,78	1,77	1,31	5,31
<b>MW</b>	1,33	1,00	9,33	3,00	1,00	3,40	4,43	4,82	4,07	11,98
<b>Stabw</b>	0,58	0,00	7,23	3,46	0,00	2,10	2,09	3,66	3,33	8,12
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,07	2,39	0,72	0,41	3,36
<b>Maximum</b>	2,00	1,00	14,00	7,00	1,00	5,15	6,57	7,78	6,91	19,49
HTK_MB01-071023-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	3,7	2,3	1,2	0,6	2
HTK_MB01-071024-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	4,3	4,4	1,7	1,2	4
HTK_MB01-071029-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,2	4,2	0,4	<0,05	1
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	3,68	4,20	1,20	0,61	1,80
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	4,17	4,34	1,61	1,06	3,53
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,68	2,66	0,53	0,16	1,03
<b>MW</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	3,05	3,62	1,09	0,61	2,20
<b>Stabw</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,65	1,16	0,68	0,56	1,60
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,18	2,28	0,36	0,05	0,84
<b>Maximum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	4,29	4,37	1,71	1,18	3,96
<b>Elimination</b>	0,00	0,00	92,31	0,00	0,00	7,90	3,00	79,86	87,64	86,25

Tabelle 12-45: Messdaten der perfluorierte Tenside zur Versuchsreihe B vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	PFOA [ng/l]	PFOS [ng/l]
HTK_ZU01-071022-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071023-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071024-1	<10,00	<10,00
HTK_ZU01-071025-1	<10,00	<10,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	4	4
<b>Median</b>	10,00	10,00
<b>90%-Perzentil</b>	10,00	10,00

<b>10%-Perzentil</b>	10,00	10,00
<b>MW</b>	10,00	10,00
<b>Stabw</b>	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	10,00	10,00
<b>Maximum</b>	10,00	10,00
HTK_MB01-071022-1	<10,00	<10,00
HTK_MB01-071023-1	12,000	<10,00
HTK_MB01-071024-1	12,000	<10,00
HTK_MB01-071025-1	13,00	<10,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	4	4
<b>Median</b>	12,000	10,000
<b>90%-Perzentil</b>	12,700	10,000
<b>10%-Perzentil</b>	10,60	10,00
<b>MW</b>	11,750	10,000
<b>Stabw</b>	1,258	0,000
<b>Minimum</b>	10,000	10,000
<b>Maximum</b>	13,000	10,000
<b>Elimination</b>	-20,00	0,00

Tabelle 12-46: Messdaten der Phthalate und Phenole zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	DBP	BBzP	DEHP	DOP	tBP	tOP	No-nylphenol	Pentachlorphenol	Bisphenol A
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
HTK_ZU01_071112_1	0,518	0,191	4,409	0,030	0,751	0,042	2,317	0,022	2,865
HTK_ZU01_071113_1	0,238	0,099	3,216	0,028	0,405	0,026	1,198	0,010	3,056
HTK_ZU01_071114_1	0,204	0,116	2,415	0,030	0,336	0,018	1,012	0,010	2,822
HTK_ZU01_071115_1	0,275	0,126	3,410	0,027	0,757	0,015	1,120	0,010	4,107
HTK_ZU01_071119_1	0,221	0,095	2,035	0,016	0,342	0,020	0,623	0,034	2,073
HTK_ZU01_071120_1	0,382	0,179	4,654	0,016	0,459	0,013	0,669	0,037	2,569
HTK_ZU01_071121_1	0,102	0,056	0,985	0,011	0,167	0,010	0,271	0,033	0,608
HTK_ZU01_071122_1	0,102	0,045	0,894	<0,01	0,090	<0,01	0,218	0,034	0,726
HTK_ZU01_071126_1	0,595	0,279	7,114	0,029	0,781	0,036	1,532	0,025	5,014
HTK_ZU01_071127_1	0,570	0,306	10,503	0,048	1,349	0,033	1,381	0,032	4,952
HTK_ZU01_071128_1	0,286	0,216	4,698	0,022	0,699	<0,01	0,830	0,026	2,837
HTK_ZU01_071129_1	0,208	0,142	2,638	0,024	0,619	0,020	0,675	0,024	3,762
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12,000	12,000	12,000
<b>Median</b>	0,26	0,13	3,31	0,03	0,54	0,02	0,921	0,026	2,851
<b>90%-Perzentil</b>	0,56	0,27	6,87	0,03	0,78	0,04	1,517	0,034	4,867
<b>10%-Perzentil</b>	0,11	0,06	1,09	0,01	0,18	0,01	0,31	0,01	0,86
<b>MW</b>	0,31	0,15	3,91	0,02	0,56	0,02	0,987	0,025	2,949

<b>Stabw</b>	0,17	0,08	2,71	0,01	0,34	0,01	0,583	<0,01	1,403
<b>Minimum</b>	0,10	0,05	0,89	0,01	0,09	0,01	0,218	<0,01	0,608
<b>Maximum</b>	0,59	0,31	10,50	0,05	1,35	0,04	2,317	0,037	5,014
HTK_MB01-071112-1	0,026	0,012	0,068	0,018	<0,01	<0,01	0,048	0,010	0,169
HTK_MB01-071113-1	0,044	0,012	0,060	0,017	0,011	<0,01	0,030	0,010	0,135
HTK_MB01-071114-1	0,032	0,012	0,060	0,017	0,010	<0,01	0,023	0,010	0,000
HTK_MB01-071115-1	0,017	0,012	0,124	0,018	<0,01	<0,01	0,029	0,010	0,008
HTK_MB01-071119-1	0,060	0,020	0,044	<0,01	<0,01	<0,01	0,020	0,010	0,016
HTK_MB01-071120-1	0,058	0,018	0,077	<0,01	<0,01	<0,01	0,064	0,010	0,166
HTK_MB01-071121-1	0,033	0,017	0,055	<0,01	<0,01	<0,01	0,052	0,010	0,057
HTK_MB01-071122-1	0,043	0,018	0,054	<0,01	0,011	<0,01	0,051	0,010	0,048
HTK_MB01-071126-1	0,032	0,017	0,061	<0,01	<0,01	<0,01	0,074	0,010	0,030
HTK_MB01-071127-1	0,023	0,020	0,042	<0,01	0,010	<0,01	0,058	0,010	0,010
HTK_MB01-071128-1	0,020	0,020	0,046	<0,01	0,011	<0,01	0,049	0,010	0,016
HTK_MB01-071129-1	0,022	0,020	0,034	<0,01	0,012	<0,01	0,051	0,010	0,010
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12,000	12,000	12,000
<b>Median</b>	0,03	0,02	0,06	0,01	0,010	0,01	0,050	0,010	0,023
<b>90%-Perzentil</b>	0,06	0,02	0,08	0,02	0,011	0,01	0,063	<0,010	0,163
<b>10%-Perzentil</b>	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,03	0,02	0,06	0,01	0,010	0,01	0,046	0,010	0,055
<b>Stabw</b>	0,01	0,00	0,02	0,00	0,001	0,00	0,017	0,000	0,064
<b>Minimum</b>	0,02	0,01	0,03	0,01	0,010	0,01	0,020	0,010	0,000
<b>Maximum</b>	0,06	0,02	0,12	0,02	0,012	0,01	0,074	0,010	0,169
<b>Elimination</b>	87,44	86,84	98,27	60,83	98,14	47,87	94,57	61,40	99,20

Tabelle 12-47: Messdaten der Pharmaka zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	Phenazon	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Bezafibrat	Naproxen	Diclofenac	Ibuprofen	Tramadol	Propyphenanzon
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
BG	< 20	< 40	< 20	< 50	< 20	< 20	< 20	< 50	< 20	< 20
HTK_ZU01_071112_1	36	571	1370	130	721	1552	2154	4263	444	<20,00
HTK_ZU01_071113_1	<20,00	-296-	708	71	325	576	822	2293	171	<20,00
HTK_ZU01_071114_1	35	715	1372	98	556	1244	1451	3927	347	<20,00
HTK_ZU01_071115_1	33	747	1418	100	482	1061	1237	3446	291	<20,00
HTK_ZU01_071119_1	37	826	1409	89	577	1041	1836	4165	336	<20,00
HTK_ZU01_071120_1	31	678	1529	104	628	1172	1933	4164	395	<20,00

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3

HTK_ZU01_07 1121_1	33	819	1349	89	506	942	1161	3279	288	<20,00
HTK_ZU01_07 1122_1	69	1008	1612	95	794	1357	1898	4580	428	<20,00
HTK_ZU01_07 1126_1	33	787	1249	123	608	1032	1852	3535	375	<20,00
HTK_ZU01_07 1127_1	25	977	1474	163	804	1878	2218	4761	513	<20,00
HTK_ZU01_07 1128_1	32	800	1574	121	966	2036	2577	5021	558	<20,00
HTK_ZU01_07 1129_1	22	569	1114	82	538	955	1279	2960	297	<20,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	11	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	33,05	786,53	1390,7	98,86	592,70	1116,8	1843,8	4045,4	361,18	20,00
<b>90%-Perzentil</b>	36,82	977,14	1569,3	129,44	803,26	1845,6	2211,2	4743,1	506,14	20,00
<b>10%-Perzentil</b>	22,69	571,04	1127,5	82,33	484,13	943,49	1169,1	2992,2	288,25	20,00
<b>MW</b>	33,95	772,36	1348,1	105,41	625,49	1237,1	1701,5	3866,3	370,32	20,00
<b>Stabw</b>	12,30	140,87	243,70	25,27	172,10	413,60	512,79	792,68	106,48	0,00
<b>Minimum</b>	20,00	568,62	707,78	70,94	325,05	576,28	822,20	2292,7	170,98	20,00
<b>Maximum</b>	69,09	1008,1	1611,6	163,47	965,88	2036,0	2577,0	5021,3	557,53	20,00
HTK_MB01- 071112-1	<20	145	47	<50	<20	36	218	<50	27	<20
HTK_MB01- 071113-1	<20	201	26	<50	<20	52	164	50	<20	<20
HTK_MB01- 071114-1	<20	-96 -	<20	<50	<20	<20	61	<50	<20	<20
HTK_MB01- 071115-1	<20	126	<20	<50	<20	26	58	<50	<20	<20
HTK_MB01- 071119-1	<20	277	30	71	21	47	174	91	<20	<20
HTK_MB01- 071120-1	<20	246	30	57	<20	53	179	75	<20	<20
HTK_MB01- 071121-1	<20	240	27	68	<20	44	140	62	<20	<20
HTK_MB01- 071122-1	<20	322	32	85	<20	61	170	70	<20	<20
HTK_MB01- 071126-1	<20	177	<20	<50	<20	39	100	<50	<20	<20
HTK_MB01- 071127-1	<20	178	<20	<50	<20	21	85	<50	<20	<20
HTK_MB01- 071128-1	<20	263	20	59	<20	41	104	64	<20	<20
HTK_MB01- 071129-1	<20	254	<20	70	<20	49	122	59	<20	<20
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	11	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	20,00	239,56	23,16	53,57	20,00	42,27	130,78	54,54	20,00	20,00
<b>90%-Perzentil</b>	20,00	277,48	31,77	71,09	20,00	53,30	178,77	74,61	20,00	20,00
<b>10%-Perzentil</b>	20,00	145,25	20,00	50,00	20,00	21,91	63,09	50,00	20,00	20,00
<b>MW</b>	20,00	220,86	25,97	59,23	20,11	40,71	131,21	60,15	20,55	20,00
<b>Stabw</b>	0,00	60,06	8,07	11,76	0,36	12,91	50,93	13,22	1,89	0,00
<b>Minimum</b>	20,00	126,40	19,65	50,00	20,00	20,00	57,76	50,00	20,00	20,00
<b>Maximum</b>	20,00	321,90	46,67	85,10	21,26	60,90	217,78	91,17	26,55	20,00
<b>Elimination</b>	39,49	69,54	98,33	45,81	96,63	96,21	92,91	98,65	94,46	0,00

Tabelle 12-48: Messdaten der Metabolite des Dimethylaminophenazon (DMAA) zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	FAA [ng/l]	AAA [ng/l]	AMDOPH [ng/l]	AMPH [ng/l]
BG	< 20	< 20	< 50	<50,00
HTK_ZU01_071112_1	706	1033	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071113_1	446	642	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071114_1	653	959	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071115_1	1123	1382	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071119_1	1257	1091	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071120_1	960	1074	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071121_1	1936	1615	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071122_1	1539	1359	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071126_1	1079	892	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071127_1	1529	1172	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071128_1	1519	1157	<20,00	<50,00
HTK_ZU01_071129_1	1094	827	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12
<b>Median</b>	1108,32	1082,83	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	1538,27	1379,76	20,00	50,00
<b>10%-Perzentil</b>	658,53	833,78	20,00	50,00
<b>MW</b>	1153,37	1100,32	20,00	50,00
<b>Stabw</b>	431,24	265,05	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	445,80	641,86	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	1936,43	1614,84	20,00	50,00
HTK_MB01-071112-1	372	572	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071113-1	226	427	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071114-1	113	225	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071115-1	131	255	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071119-1	356	552	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071120-1	383	626	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071121-1	346	523	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071122-1	365	576	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071126-1	262	398	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071127-1	246	392	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071128-1	327	488	<20,00	<50,00
HTK_MB01-071129-1	337	492	<20,00	<50,00
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12
<b>Median</b>	331,67	489,93	20,00	50,00
<b>90%-Perzentil</b>	371,03	575,82	20,00	50,00
<b>10%-Perzentil</b>	140,65	268,29	20,00	50,00
<b>MW</b>	288,63	460,50	20,00	50,00
<b>Stabw</b>	93,19	126,08	0,00	0,00
<b>Minimum</b>	112,62	224,67	20,00	50,00
<b>Maximum</b>	383,47	626,00	20,00	50,00
<b>Elimination</b>	70,07	54,76	0,00	0,00

Tabelle 12-49: Messdaten der Organophosphate zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	T CPP [µg/l]	T iBP [µg/l]	T nBP [µg/l]	T CEP [µg/l]	T DCP [µg/l]	T PP [µg/l]	T BEP [µg/l]
BG	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_ZU01_071112_1	2,593	0,147	0,083	2,383	0,110	0,056	5,501
HTK_ZU01_071113_1	1,255	0,103	0,058	0,785	0,089	0,041	3,532
HTK_ZU01_071114_1	1,500	0,308	0,138	1,122	0,152	0,039	5,920
HTK_ZU01_071115_1	1,710	0,247	0,103	0,772	0,135	0,045	8,220
HTK_ZU01_071119_1	1,326	0,169	0,078	0,672	0,115	0,042	4,724
HTK_ZU01_071120_1	2,802	0,310	0,097	2,499	0,119	0,057	5,385
HTK_ZU01_071121_1	0,631	0,037	0,041	0,840	0,044	0,024	1,672
HTK_ZU01_071122_1	0,284	0,023	0,024	0,262	0,030	0,041	0,821
HTK_ZU01_071126_1	2,840	0,325	0,168	0,812	0,325	0,107	11,179
HTK_ZU01_071127_1	3,797	0,293	0,132	3,840	0,186	0,059	6,105
HTK_ZU01_071128_1	2,278	0,233	0,085	1,852	0,104	0,031	4,480
HTK_ZU01_071129_1	1,408	0,178	0,076	0,645	0,107	0,037	3,584
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	1,61	0,21	0,08	0,83	0,11	0,04	5,05
<b>90%-Perzentil</b>	2,84	0,31	0,14	2,49	0,18	0,06	8,01
<b>10%-Perzentil</b>	0,69	0,04	0,04	0,65	0,05	0,03	1,86
<b>MW</b>	1,87	0,20	0,09	1,37	0,13	0,05	5,09
<b>Stabw</b>	1,01	0,11	0,04	1,05	0,08	0,02	2,76
<b>Minimum</b>	0,28	0,02	0,02	0,26	0,03	0,02	0,82
<b>Maximum</b>	3,80	0,32	0,17	3,84	0,33	0,11	11,18
HTK_MB01-071112-1	0,074	0,034	<0,01	<0,01	<0,01	0,028	<0,01
HTK_MB01-071113-1	0,059	0,007	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071114-1	0,028	0,025	<0,01	<0,01	<0,01	0,016	<0,01
HTK_MB01-071115-1	0,189	0,023	<0,01	0,088	0,014	0,016	<0,01
HTK_MB01-071119-1	0,037	0,093	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071120-1	0,077	0,083	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071121-1	0,052	0,034	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071122-1	0,071	0,050	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071126-1	0,077	0,032	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071127-1	0,029	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071128-1	0,051	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071129-1	0,067	0,016	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	10	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,06	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>90%-Perzentil</b>	0,08	0,08	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
<b>10%-Perzentil</b>	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,07	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
<b>Stabw</b>	0,04	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
<b>Minimum</b>	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Maximum</b>	0,19	0,09	0,01	0,09	0,01	0,03	0,01
<b>Elimination</b>	96,09	84,01	88,11	98,79	91,10	75,81	99,80



Tabelle 12-50: Messdaten der Moschusduftstoffe, DCPA und Triclosan zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Probennummer DPU	HHCB: Galaxolide [µg/l]	AHTN: Tonalide [µg/l]	Moschus- Xylol [µg/l]	Moschus- Keton [µg/l]	DCPA [µg/l]	Triclosan [µg/l]
BG	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_ZU01_071112_1	0,814	0,137	0,013	0,032	0,073	0,515
HTK_ZU01_071113_1	0,481	0,088	<0,010	0,024	0,056	0,348
HTK_ZU01_071114_1	0,589	0,104	0,011	0,016	0,075	0,304
HTK_ZU01_071115_1	1,028	0,175	0,019	0,028	0,094	0,358
HTK_ZU01_071119_1	0,628	0,097	0,010	0,023	0,053	0,289
HTK_ZU01_071120_1	1,284	0,191	0,032	0,036	0,048	0,320
HTK_ZU01_071121_1	0,271	0,051	<0,010	0,013	0,033	0,143
HTK_ZU01_071122_1	0,231	0,045	<0,010	0,012	0,034	0,110
HTK_ZU01_071126_1	1,665	0,266	0,010	0,046	0,088	0,472
HTK_ZU01_071127_1	2,825	0,458	0,020	0,062	0,077	0,371
HTK_ZU01_071128_1	1,161	0,172	0,011	0,032	0,035	0,228
HTK_ZU01_071129_1	0,871	0,141	<0,010	0,024	0,059	0,230
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,84	0,14	0,01	0,03	0,06	0,31
<b>90%-Perzentil</b>	1,63	0,26	0,02	0,05	0,09	0,46
<b>10%-Perzentil</b>	0,29	0,05	0,01	0,01	0,03	0,15
<b>MW</b>	0,99	0,16	0,01	0,03	0,06	0,31
<b>Stabw</b>	0,72	0,11	0,01	0,01	0,02	0,12
<b>Minimum</b>	0,23	0,05	0,01	0,01	0,03	0,11
<b>Maximum</b>	2,83	0,46	0,03	0,06	0,09	0,51
HTK_MB01-071112-1	0,043	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071113-1	0,055	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071114-1	0,034	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071115-1	0,071	0,013	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071119-1	0,039	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071120-1	0,076	0,012	<0,01	0,011	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071121-1	0,051	0,011	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071122-1	0,056	0,011	<0,01	0,010	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071126-1	0,055	0,011	<0,01	0,011	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071127-1	0,039	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071128-1	0,056	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HTK_MB01-071129-1	0,069	0,011	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Anzahl der Messungen</b>	12	12	12	12	12	12
<b>Median</b>	0,05	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>90%-Perzentil</b>	0,07	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>10%-Perzentil</b>	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MW</b>	0,05	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>Stabw</b>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
<b>Minimum</b>	0,03	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>Maximum</b>	0,08	0,01	0,01	0,01	0,010	0,01
<b>Elimination</b>	93,47	92,34	5,90	61,47	82,58	96,80

Tabelle 12-51: Messdaten der Estrogene und Röntgenkontrastmittel zur Versuchsreihe C vom Zu- und Ablauf der MBR

Proben-Nr.	17 $\beta$ -Estradiol	17 $\alpha$ -Estradiol	Estron	Estriol	17 $\alpha$ -Ethinyloestradiol	Iopamidol	Iopromid	Iomeprol	Iohexol	Amidotrizoensäure
	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]
HTK_ZU01_071121_1	1,0	<1,00	43,0	2,0	<1,00	0,81	9,6	5,8	1,9	4,5
HTK_ZU01_071122_1	<1,00	<1,00	22,0	2,0	<1,00	0,65	31	13	4,4	8,9
HTK_ZU01_071126_1	2,0	<1,00	31,0	10,0	<1,00	4,99	13,7	8,0	2,7	1,7
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	31,00	2,00	1,00	0,81	13,73	7,96	2,69	4,49
<b>90%-Perzentil</b>	1,80	1,00	40,60	8,40	1,00	4,16	27,40	12,11	4,02	8,00
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	23,80	2,00	1,00	0,68	10,45	6,25	2,09	2,25
<b>MW</b>	1,33	1,00	32,00	4,67	1,00	2,15	18,06	8,98	3,00	5,02
<b>Stabw</b>	0,58	0,00	10,54	4,62	0,00	2,46	11,24	3,77	1,23	3,62
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	22,00	2,00	1,00	0,65	9,64	5,82	1,95	1,69
<b>Maximum</b>	2,00	1,00	43,00	10,00	1,00	4,99	30,82	13,15	4,36	8,88
HTK_MB01-071121-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	0,79	3,4	1,3	1,1	5,2
HTK_MB01-071122-1	<1,00	<1,00	<1,00	1,0	<1,00	0,56	3,0	1,9	0,6	4,7
HTK_MB01-071126-1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	0,74	1,2	0,8	0,3	2,2
<b>Anzahl der Messungen</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Median</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,74	3,05	1,25	0,56	4,68
<b>90%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,78	3,37	1,74	1,03	5,11
<b>10%-Perzentil</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60	1,54	0,86	0,35	2,68
<b>MW</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,70	2,55	1,29	0,67	4,03
<b>Stabw</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	1,22	0,56	0,44	1,62
<b>Minimum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,56	1,16	0,76	0,29	2,18
<b>Maximum</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,79	3,45	1,87	1,15	5,22
<b>Elimination</b>	0,00	0,00	96,77	50,00	0,00	7,76	77,80	84,26	78,98	-4,30

 Tabelle 12-52: Messwerte von Carbamazepin mit  $c_0 = 5173$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [day]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	0,48	820	0,16
0,11	10,11	3172	0,61
0,11	15,78	4240	0,82
0,11	22,80	5173	1,00
0,2	0,86	261	0,05
0,2	10,64	1786	0,35
0,2	16,83	3339	0,65
0,2	23,80	4638	0,90
0,35	11,20	1445	0,28
0,35	17,87	2109	0,41
0,35	24,84	2453	0,47

0,52	7,89	575	0,11
0,52	12,15	657	0,13
0,52	18,87	869	0,17
0,52	25,33	1161	0,22

Tabelle 12-53: Messwerte von Tramadol mit  $c_0 = 693$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [day]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	0,48	86	0,12
0,11	3,91	323	0,47
0,11	10,11	370	0,53
0,11	15,79	419	0,61
0,11	22,8	539	0,78
0,2	10,64	211	0,30
0,2	16,83	307	0,44
0,2	23,8	419	0,61
0,2	36,33	607	0,88
0,2	43,31	627	0,91
0,35	11,19	174	0,25
0,35	17,87	200	0,29
0,35	24,84	225	0,32
0,35	44,31	325	0,47

Tabelle 12-54: Messwerte von AHTN mit  $c_0 = 0,18$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [day]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	0,48	0,018	0,10
0,11	3,91	0,053	0,30
0,11	10,11	0,103	0,57
0,11	15,78	0,166	0,92
0,2	0,86	0,017	0,09
0,2	6,30	0,061	0,34
0,2	10,64	0,072	0,40
0,2	16,83	0,101	0,56
0,2	23,80	0,145	0,81
0,2	36,33	0,180	1,00

Tabelle 12-55: Messwerte von Phenazon mit  $c_0 = 93$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	3,91	37	0,40
0,11	15,79	71	0,76
0,11	22,80	76	0,82

0,2	10,64	29	0,31
0,2	16,83	61	0,65
0,2	23,80	69	0,74
0,35	11,20	24	0,26
0,35	17,87	36	0,39
0,35	24,84	37	0,40
0,35	30,33	42	0,45

Tabelle 12-56: Messwerte von FAA mit  $c_0 = 4442$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [day]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	0,48	731	0,16
0,11	10,11	1934	0,44
0,11	15,79	2836	0,64
0,11	22,79	4442	0,99
0,2	0,86	342	0,08
0,2	10,64	1162	0,26
0,2	16,83	2424	0,54
0,2	29,82	3163	0,71
0,35	11,19	1137	0,26
0,35	17,87	1988	0,45
0,35	24,84	2305	0,52
0,35	30,33	2282	0,51

Tabelle 12-57: Messwerte von AAA mit  $c_0 = 13,5$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,11	0,48	373	0,18
0,11	3,91	689	0,32
0,11	15,78	1260	0,59
0,11	22,80	1500	0,71
0,2	0,86	199	0,09
0,2	16,83	1156	0,54
0,2	23,80	1289	0,61
0,2	29,82	1444	0,68
0,35	11,20	666	0,31
0,35	17,87	922	0,43
0,35	30,33	1305	0,61

Tabelle 12-58: Messwerte von Sulfamethoxazol mit  $c_0 = 5,34$  ng/l

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ng/l]	$c/c_0$
0,35	11,20	274	0,24

0,35	24,84	685	0,61
0,35	30,33	819	0,73

Tabelle 12-59: Messwerte von TCEP mit  $c_0 = 6,33 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,2	0,86	0,10	0,04
0,2	6,30	0,44	0,17
0,2	10,64	0,73	0,29
0,2	23,80	1,57	0,63
0,2	36,33	1,87	0,75
0,52	7,89	0,47	0,19
0,52	12,15	0,52	0,21
0,52	25,33	0,70	0,28

Tabelle 12-60: Messwerte von HHCB mit  $c_0 = 8,88 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,11	0,48	0,08	0,07
0,11	3,91	0,35	0,33
0,11	10,11	0,58	0,55
0,11	15,78	0,89	0,84
0,2	0,86	0,08	0,08
0,2	6,30	0,43	0,40
0,2	16,83	0,57	0,54
0,2	23,80	0,84	0,79
0,2	36,33	1,03	0,97

Tabelle 12-61: Messwerte von TDCP mit  $c_0 = 0,79 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,35	7,30	0,03	0,11
0,35	11,20	0,07	0,22
0,35	17,87	0,08	0,25
0,35	37,32	0,15	0,49

Tabelle 12-62: Messwerte von TBP mit  $c_0 = 1,59 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,2	0,86	0,07	0,13
0,2	6,30	0,11	0,25
0,2	10,64	0,12	0,36

0,2	23,80	0,15	0,41
0,2	36,33	0,06	0,52
0,35	7,30	0,06	0,21
0,35	11,20	0,11	0,22
0,35	17,87	0,13	0,39
0,35	24,84	0,16	0,44
0,35	37,32	0,07	0,54

Tabelle 12-63: Messwerte von Nonylphenol mit  $c_0 = 2,47 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,11	0,48	0,03	0,11
0,11	3,91	0,06	0,19
0,11	10,11	0,15	0,50
0,11	15,78	0,16	0,54
0,11	22,80	0,16	0,53
0,2	0,86	0,03	0,11
0,2	10,64	0,11	0,38
0,2	23,80	0,16	0,52
0,2	36,33	0,18	0,59

Tabelle 12-64: Messwerte von TBEP mit  $c_0 = 8,99 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,2	6,30	0,05	0,03
0,2	10,64	0,14	0,09
0,2	23,80	0,43	0,26
0,2	36,33	0,50	0,30
0,35	7,30	0,07	0,04
0,35	17,87	0,20	0,12
0,35	37,32	0,35	0,21

Tabelle 12-65: Messwerte von Iohexol mit  $c_0 = 3,89 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,61	1,95	0,19	0,13
0,61	7,95	0,35	0,25
0,61	14,96	0,39	0,28
0,61	21,88	0,49	0,35

Tabelle 12-66: Messwerte von lomeprol mit  $c_0 = 19,18 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,61	1,95	0,59	0,08
0,61	14,96	0,99	0,14
0,61	21,88	1,20	0,16
0,61	28,96	1,77	0,24

Tabelle 12-67: Messwerte von lopromid mit  $c_0 = 6,83 \mu\text{g/l}$

$H_F$ [m]	$t$ [d]	$c$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c/c_0$
0,61	1,95	0,61	0,24
0,61	7,95	1,61	0,64
0,61	21,88	2,46	0,98

Tabelle 12-68: Stoffdaten für die Korrelationen

Stoff	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Molmasse [ $\text{g/mol}$ ]	Löslichkeit [ $\text{g/l}$ ]	Quelle
AHTN	-	258,40	0,00125	[DSI02]
HHCb	-	258,40	0,00175	[DSI02]
NP	0,937	220,36	0,00300	[SIC05] [WIK07]
Naproxen	-	230,26	0,01590	[KUC03]
Carbamazepin	-	236,27	0,01770	[KUC03]
TDCP	-	430,90	0,10000	[MEY07]
TCEP	1,24	285,49	0,90000	[MET07] [LUC07]
Tributylphosphat	-	266,32	1,00000	[DSI02]
TBEP	1,02	398,47	2,00000	[CAE07] [MET07]
Phenazon	1,19	188,23	14,00000	[KUC03] [WIK07]
Tramadol	-	263,40	806,00000	[KIN07]