



IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für
Wasserforschung gemeinnützige GmbH



Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA)

der RWTH Aachen

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Erprobung einer Biotestbatterie zum Monitoring der Spurenstoffadsorption mit Aktivkohle bei der weitergehenden Abwasserreinigung (BioMon)“

Az.: 17-04.02.01-04b/201

Gefördert durch:

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



Bearbeitung

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH

Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr
www.iww-online.de

Dr. Anne Gottschlich (geb. Simon)
Telefon: 0208 40303-363
a.gottschlich@iww-online.de

Dr. Andreas Nahrstedt (Projektleiter)
Telefon: 0208 40303-330
a.nahrstedt@iww-online.de

Prof. Dr. Elke Dopp (Projektleiter)
Telefon: 0208 40303-362
e.dopp@iww-online.de

Kristina Wencki
Telefon: 0208 40303-341
k.wencki@iww-online.de

Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen

Mies-van-der-Rohe-Str. 1
52074 Aachen
www.isa.rwth-aachen.de

Regina Dolny
Telefon: 0241 80-25158
dolny@isa.rwth-aachen.de

Frank Benstöm
Telefon: 0241 80-28139
benstoem@isa.rwth-aachen.de

Dr. Volker Linnemann
Telefon: 0241 80-91523
linnemann@isa.rwth-aachen.de

gaiac – Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und –bewertung e.V. an der RWTH Aachen

Kackertstr. 10
52072 Aachen
www.gaiac.rwth-aachen.de

Dr. Monika Hammers-Wirtz
Telefon: 0241 80-27601
hammers-wirtz@gaiac.rwth-aachen.de

Dr. Richard Ottermanns
Telefon: 0241 80-26688
ottermanns@bio5.rwth-aachen.de

Bearbeitungszeitraum für den Abschlussbericht: Oktober 2014 bis April 2017

Für das Projektkonsortium:

Mülheim an der Ruhr, den 27.06.2017

i.A.

Prof. Dr. Elke Dopp

Danksagung

Die Projektbeteiligten bedanken sich beim MKULNV für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten und beim LANUV NRW für die fachliche Begleitung und Unterstützung bei der Projektabwicklung.

Für die Unterstützung bei den Probenentnahmen danken wir den Mitarbeitern der Kläranlagen Putzhagen und AOL.

Zitiervorschlag

Gottschlich, A., Dolny, R., Pannekens, H., Benstöm, F., Wencki, K., Rohn, A., Linnemann, V., Dopp, E., Nahrstedt, A. (2017): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Erprobung einer Biotestbatterie zum Monitoring der Spurenstoffadsorption mit Aktivkohle bei der weitergehenden Abwasserreinigung (BioMon)“, gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV), LANUV NRW Az.: 17-04.02.01-04b/2014.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------|
| Abbildungsverzeichnis..... | VII |
| Tabellenverzeichnis..... | XIII |
| Verzeichnis der Anhänge | XV |
| 1 Zusammenfassung | 1 |
| 2 Einleitung..... | 6 |
| 3 Aktueller Stand des Wissens | 8 |
| 4 Zielsetzung | 9 |
| 5 Material und Methoden | 10 |
| 5.1 Untersuchte Adsorber..... | 11 |
| 5.1.1 Kläranlage Rodenkirchen..... | 11 |
| 5.1.2 Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)..... | 15 |
| 5.1.3 Kläranlage Gütersloh-Putzhagen | 17 |
| 5.1.4 Schnellfiltertests..... | 20 |
| 5.2 Analytik für die Spurenstoffelimination (IWW) | 26 |
| 5.3 Analytik für die Spurenstoffelimination (ISA) | 27 |
| 5.3.1 Halbtechnische Adsorber der KA Rodenkirchen | 27 |
| 5.3.2 Schnellfiltertests..... | 28 |
| 5.4 MTT-Test (IWW)..... | 29 |
| 5.5 ER-CALUX (IWW) | 30 |
| 5.6 umuC-Test (IWW)..... | 31 |
| 5.7 Algen - Wachstumshemmtest (ISA) | 32 |
| 5.8 Lemna - Wachstumshemmtest (ISA) | 33 |
| 5.9 Daphnien - Immobilisationstest (ISA)..... | 33 |
| 5.10 Akuter Leuchtbakterientest (ISA) | 33 |
| 5.11 Chronischer Leuchtbakterientest (ISA) | 34 |
| 6 Ergebnisse und Diskussion..... | 34 |
| 6.1 Kläranlage Rodenkirchen..... | 35 |
| 6.1.1 Standardparameter | 36 |



| | | |
|---------|--|----|
| 6.1.2 | Spurenstoffelimination | 39 |
| 6.1.2.1 | Antibiotika und Betablocker | 40 |
| 6.1.2.2 | Andere Humanpharmaka | 41 |
| 6.1.2.3 | Haushalts - und Industriechemikalien | 42 |
| 6.1.3 | Biotestbatterie | 44 |
| 6.1.3.1 | MTT-Test (IWW) | 44 |
| 6.1.3.2 | ER-CALUX (IWW) | 45 |
| 6.1.3.3 | umuC-Test (IWW) | 46 |
| 6.1.3.4 | Algen - Wachstumshemmtest (ISA) | 47 |
| 6.1.3.5 | Lemna - Wachstumshemmtest (ISA) | 49 |
| 6.1.3.6 | Daphnien - Immobilisationstest (ISA) | 50 |
| 6.1.3.7 | Leuchtbakterientests (ISA) | 51 |
| 6.2 | Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) | 53 |
| 6.2.1 | Standardparameter | 53 |
| 6.2.2 | Spurenstoffelimination | 55 |
| 6.2.2.1 | Antibiotika und Betablocker | 56 |
| 6.2.2.2 | Andere Humanpharmaka | 57 |
| 6.2.2.3 | Haushalts- und Industriechemikalien | 58 |
| 6.2.3 | Biotestbatterie | 58 |
| 6.2.3.1 | MTT-Test (IWW) | 58 |
| 6.2.3.2 | ER-CALUX (IWW) | 60 |
| 6.2.3.3 | umuC-Test (IWW) | 60 |
| 6.2.3.4 | Algen - Wachstumshemmtest (ISA) | 62 |
| 6.2.3.5 | Lemna - Wachstumshemmtest (ISA) | 64 |
| 6.2.3.6 | Daphnien - Immobilisationstest (ISA) | 65 |
| 6.2.3.7 | Leuchtbakterientests (ISA) | 65 |
| 6.3 | Kläranlage Gütersloh-Putzhagen | 67 |
| 6.3.1 | Standardparameter | 67 |



| | | |
|---------|---|-----|
| 6.3.2 | Spurenstoffelimination | 69 |
| 6.3.2.1 | Antibiotika und Betablocker | 70 |
| 6.3.2.2 | Andere Humanpharmaka | 72 |
| 6.3.2.3 | Haushalts- und Industriechemikalien..... | 73 |
| 6.3.3 | Biotestbatterie..... | 75 |
| 6.3.3.1 | MTT-Test (IWW) | 75 |
| 6.3.3.2 | ER-CALUX (IWW)..... | 76 |
| 6.3.3.3 | umuC-Test (IWW) | 77 |
| 6.3.3.4 | Algen - Wachstumshemmtest (ISA) | 78 |
| 6.3.3.5 | Lemna - Wachstumshemmtest (ISA)..... | 80 |
| 6.3.3.6 | Daphnien - Immobilisationstest (ISA) | 82 |
| 6.3.3.7 | Leuchtbakterientests (ISA)..... | 82 |
| 6.4 | Schnellfiltertests | 84 |
| 6.4.1 | Auswahl der Modellspurenstoffe | 84 |
| 6.4.2 | Vorversuche mit Modellwasser (MW)..... | 85 |
| 6.4.2.1 | MW-1: Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac und 1H-Benzotriazol aus Modellwasser..... | 86 |
| 6.4.2.2 | MW-2a: Verdrängung von 1H-Benzotriazol durch Diclofenac mit Modellwasser..... | 88 |
| 6.4.2.3 | MW-2b: Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol mit Modellwasser..... | 91 |
| 6.4.3 | Hauptversuch mit realem Abwasser (AW) der KA Gütersloh-Putzhagen..... | 94 |
| 6.4.3.1 | AW-3: Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol mit Abwasser | 95 |
| 6.4.4 | Biologische Untersuchungen | 101 |
| 6.4.4.1 | Versuche mit Modellwasser | 103 |
| 6.4.4.2 | Versuche mit Abwasser der Kläranlage Putzhagen..... | 105 |
| 7 | Statistik..... | 107 |
| 7.1 | Material und Methoden | 109 |
| 7.1.1 | Datenbasis..... | 109 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 7.1.2 | Beschreibung der statistischen Methoden..... | 110 |
| 7.2 | Ergebnisse | 111 |
| 7.2.1 | Absolute Konzentration der Spurenstoffe..... | 111 |
| 7.2.2 | Absolute Elimination (c_0-c) | 113 |
| 7.2.3 | Relative Filtratkonzentration..... | 119 |
| 7.2.3.1 | Transformationsansatz für die Werteskala | 119 |
| 7.2.3.2 | Relative Filtratkonzentration c/c_0 | 120 |
| 7.2.3.3 | Einbuße an Adsorbereffektivität $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ | 122 |
| 7.2.4 | Regressionsmodelle | 124 |
| 7.3 | Fazit der Statistik | 127 |
| 8 | Wirtschaftlichkeitsberechnungen | 129 |
| 8.1 | Betriebskosten der Aktivkohlefiltration | 129 |
| 8.1.1 | Fallstudie 1: Kläranlage Putzhagen..... | 130 |
| 8.1.2 | Fallstudie 2: Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)..... | 134 |
| 8.2 | Monitoring..... | 136 |
| 8.2.1 | Organische Analytik | 136 |
| 8.2.2 | Biotestbatterie..... | 139 |
| 9 | Relevanz der erzielten Ergebnisse für die Wasserversorgung | 141 |
| 10 | Fazit..... | 143 |
| 11 | Literatur | 147 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------------|---|----|
| Abbildung 5-1 | Verfahrensschema der HT-Adsorber auf der Kläranlage Rodenkirchen..... | 13 |
| Abbildung 5-2 | Halbtechnische Adsorber auf der KA Rodenkirchen (hier noch ohne GAK während der Inbetriebnahme) | 14 |
| Abbildung 5-3 | Verfahrensschema für die Versuche im groß- und halbtechnischen Maßstab inklusive der Probenentnahmestellen () und mit den im Mittel realisierten Filtergeschwindigkeiten (Beschickung mit dem Ablauf der Nachklärung, Flockungsfiltration über den Blähton LiaPer®) | 19 |
| Abbildung 5-4 | Aufbau der Versuchsanlage für die Schnellfiltertests (SFT)..... | 22 |
| Abbildung 5-5 | Im Container aufgebaute SFT-Anlage mit vier SF Säulen (links, Nr. 1-4) und Mehrkanalschlauchpumpe (rechts) | 23 |
| Abbildung 5-6 | Sieblinie der Original-GAK und der für die SFT aufgemahlene GAK..... | 25 |
| Abbildung 5-7 | Bestimmung der notwendigen Wellenlängen für die Stoffkonzentrationsberechnung ($c = 4 \text{ ppm}$) | 28 |
| Abbildung 6-1 | Boxplot der Adsorberzuläufe der KA Köln Rodenkirchen, Standardparameter (25 % und 75 % Perzentile, Min-, Max- und Mittelwerte) | 36 |
| Abbildung 6-2 | Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter CSB (gesamt=unfiltriert) vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen | 37 |
| Abbildung 6-3 | Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter TOC vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen | 38 |
| Abbildung 6-4 | Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter DOC vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen | 38 |
| Abbildung 6-5 | Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Adsorber, KA Köln Rodenkirchen (25 % und 75 % Perzentile, Min, Max und Mittelwerte) | 39 |
| Abbildung 6-6 | Elimination von Antibiotika und Betablockern im Adsorber 1 (GAK1), KA Köln-Rodenkirchen..... | 40 |
| Abbildung 6-7 | Elimination von Antibiotika und Betablockern im Adsorber 2 (GAK2), KA Köln-Rodenkirchen..... | 40 |
| Abbildung 6-8 | Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Adsorber 1 der KA Köln-Rodenkirchen..... | 41 |
| Abbildung 6-9 | Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Adsorber 2 der KA Köln-Rodenkirchen..... | 42 |
| Abbildung 6-10 | Elimination von Haushalts- und Industriechemikalien im Adsorber 1 der KA Köln-Rodenkirchen..... | 43 |
| Abbildung 6-11 | Elimination von Haushalts- und Industriechemikalien im Adsorber 2 der KA Köln-Rodenkirchen..... | 43 |
| Abbildung 6-12 | MTT-Test – KA Rodenkirchen Relative Vitalität von T47Dluc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest ($n=3$) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage Rodenkirchen, unterhalb des Effektniveaus von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GAK = granuliert Aktivkohle. | 45 |
| Abbildung 6-13 | umuC-Test ohne S9-Fraktion – KA Rodenkirchen Induktionsrate ($n=3$) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der | |

| | | |
|----------------|--|----|
| | Kläranlage Rodenkirchen, oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GAK = granuliertte Aktivkohle..... | 46 |
| Abbildung 6-14 | umuC-Test mit S9-Fraktion – KA Rodenkirchen Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Rodenkirchen, oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GAK = granuliertte Aktivkohle..... | 47 |
| Abbildung 6-15 | Algen-Wachstumshemmtest in der Kläranlage Rodenkirchen (Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen) Aufgetragen sind nur die G _A 1 Werte. Ab einer Hemmung von 5 % (Effektlevele) der Wachstumsrate gilt die Probe als toxisch. GAK = granuliertte Aktivkohle..... | 48 |
| Abbildung 6-16 | Lemna - Wachstumshemmtest in Rodenkirchen - Ablauf Nachklärung Aufgetragen sind nur die G _{LE} 1 Werte. Beide Endpunkte (Frondzahl und –fläche) sind vergleichend dargestellt. Ab einer Hemmung von 10 % (Effektlevele) gilt die Probe als toxisch. GAK = granuliertte Aktivkohle | 49 |
| Abbildung 6-17 | Daphnien - Immobilisationstest in der Kläranlage Rodenkirchen Aufgetragen sind nur die G _D 1 Werte. Ab 15 % immobilier Daphnien (Effektlevele) gilt die Probe als toxisch. GAK = granuliertte Aktivkohle | 50 |
| Abbildung 6-18 | Leuchtbakterientest in der Kläranlage Rodenkirchen (Hemmung der Lumineszenz) Aufgetragen sind nur die G _L 1 Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevele). GAK = granuliertte Aktivkohle | 51 |
| Abbildung 6-19 | Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der KA Rodenkirchen Aufgetragen sind nur die G _{LV} 1 Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7±1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevele). GAK = granuliertte Aktivkohle | 52 |
| Abbildung 6-20 | Abhängigkeit der auf den Zulauf des Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c ₀ der Adsorber der KA AOL für den Parameter CSB vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen..... | 54 |
| Abbildung 6-21 | Abhängigkeit der auf den Zulauf des Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c ₀ der Adsorber der KA AOL für den Parameter TOC vom durchgesetzten Bettvolumen..... | 55 |
| Abbildung 6-22 | Elimination von Antibiotika und Betablockern in den Großadsorbern GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina | 57 |
| Abbildung 6-23 | Elimination von sonstigen Humanpharmaka in den Großadsorbern GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina..... | 57 |
| Abbildung 6-24 | Elimination von Industriechemikalien in den Großadsorbern GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina..... | 58 |
| Abbildung 6-25 | MTT-Test – KA AOL Relative Vitalität von T47D1uc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest (n= 3) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), unterhalb des Effektleveles von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber. | 59 |
| Abbildung 6-26 | umuC-Test ohne S9-Fraktion KA – AOL Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber. | 61 |
| Abbildung 6-27 | umuC-Test mit S9-Faktion KA – AOL Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage des | |

| | | |
|----------------|--|----|
| | Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA= Großadsorber. | 62 |
| Abbildung 6-28 | Algen-Wachstumshemmtest in der Kläranlage AOL (Hemmung bzw. Förderung der Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen) Aufgetragen sind nur die G_{A1} -Werte. Ab einer Hemmung von 5 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber | 63 |
| Abbildung 6-29 | Lemna-Wachstumshemmtest in der KA AOL Aufgetragen sind nur die G_{LE1} Werte. Beide Endpunkte (Fronzahl und –fläche) sind vergleichend dargestellt. Ab einer Hemmung von 10 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber | 64 |
| Abbildung 6-30 | Leuchtbakterientest in der KA AOL (Hemmung der Lumineszenz) Aufgetragen sind nur die G_{L1} Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber | 66 |
| Abbildung 6-31 | Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der Kläranlage AOL Aufgetragen sind nur die G_{LW1} Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7 ± 1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber | 66 |
| Abbildung 6-32 | Abhängigkeit der auf den Zulauf Adsorber normierten Filtratkonzentrationen c/c_0 der Adsorber für den Parameter CSB vom jeweils durchgesetzten Bettvolumina der Kläranlage Putzhagen. GA = Großadsorber, KA = Kleinadsorber | 68 |
| Abbildung 6-33 | Abhängigkeit der auf den Zulauf der Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber für den Parameter DOC vom durchgesetzten Bettvolumen der Kläranlage Putzhagen | 69 |
| Abbildung 6-34 | Elimination von Antibiotika und Betablockern in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 71 |
| Abbildung 6-35 | Elimination von Antibiotika und Betablockern im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 71 |
| Abbildung 6-36 | Elimination von sonstigen Humanpharmaka in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 72 |
| Abbildung 6-37 | Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 73 |
| Abbildung 6-38 | Elimination von Industriechemikalien in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 74 |
| Abbildung 6-39 | Elimination von Industriechemikalien im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina | 74 |
| Abbildung 6-40 | MTT-Test – KA Putzhagen Relative Vitalität von T47Dluc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest (n= 3) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, unterhalb des Effektleveles von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber. | 76 |
| Abbildung 6-41 | umuC-Test ohne S9-Fraktion KA – Putzhagen Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber | 77 |
| Abbildung 6-42 | umuC-Test mit S9-Fraktion KA – Putzhagen Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit <i>S. typhimurium</i> TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA= Großadsorber | 78 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| Abbildung 6-43 | Algtoxizität in der Kläranlage Putzhagen (Hemmung bzw. Förderung der Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen) Aufgetragen sind nur die G_A 1 Werte. Ab einer Hemmung von 5 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber ... | 79 |
| Abbildung 6-44 | Lemna Wachstumshemmtest der KA Putzhagen Aufgetragen sind nur die G_{LE} 1 Werte. Ab einer Hemmung von 10 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber | 81 |
| Abbildung 6-45 | Leuchtbakterientest in der Kläranlage Putzhagen (Hemmung der Lumineszenz) Aufgetragen sind nur die G_{L1} Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber | 83 |
| Abbildung 6-46 | Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der KA Putzhagen Aufgetragen sind nur die G_{LW} 1 Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7 ± 1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber | 84 |
| Abbildung 6-47 | Mittels UV/VIS Spektroskopie ermittelte Zulaufkonzentrationen der SFT von 1H-Benzotriazol (BTZ) und Diclofenac (DCF) in Modellwasser Die Sollkonzentration je Spurenstoff beträgt 400 mg/L | 85 |
| Abbildung 6-48 | Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac (DCF) und 1H-Benzotriazol (BTZ) aus dotiertem Modellwasser (je 400 mg/L) mit AquaSorb 5000 (MW-1) | 86 |
| Abbildung 6-49 | Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac und 1H-Benzotriazol aus dotiertem Modellwasser (je 400 mg/L) mit Hydraffin AR (MW-1). Senkrechte schwarze Linien stellen den Zeitpunkt des kurzzeitigen Stillstands (keine Förderung von Wasser über SF) dar. | 88 |
| Abbildung 6-50 | Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von AquaSorb 5000 mit dotiertem Modellwasser (MW-2a) | 89 |
| Abbildung 6-51 | Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2a) | 90 |
| Abbildung 6-52 | Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von AquaSorb 5000 mit dotiertem Modellwasser (MW-2b) | 92 |
| Abbildung 6-53 | Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2b) | 93 |
| Abbildung 6-54 | (Vor-)beladung der vier parallelen Adsorber (2 x AquaSorb 5000 und 2 x Hydraffin AR) mit Ablauf der KA Putzhagen (AW-3) | 95 |
| Abbildung 6-55 | Halblogarithmische Darstellung des SAK_{254} im Ablauf der vier parallelen Adsorber (2 x AquaSorb 5000 und 2 x Hydraffin AR) bei der Vorbeladung mit Abwasser und der Dosierung der dotierten Spurenstoffe (AW-3) | 97 |
| Abbildung 6-56 | Beladung von mit Abwasser der KA Putzhagen vorbeladenen Adsorbern (AquaSorb 5000) mit Diclofenac und nach Einstellung des Equilibriums mit 1H-Benzotriazol und Diclofenac (AW-3) | 98 |
| Abbildung 6-57 | Beladung von mit Abwasser der KA Putzhagen vorbeladenen Adsorbern (Hydraffin AR) mit Diclofenac und nach Einstellung des Equilibriums mit 1H-Benzotriazol und Diclofenac (AW-3) | 99 |
| Abbildung 7-1 | PCA Spurenstoffe für absolute Konzentrationen. Abläufe Nachklärung (gefüllte Symbole, mit „Z“ gekennzeichnet), Abläufe Adsorber (offene Symbole), rot: KA Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: KA Putzhagen (PUH), Pfeile: Spurenstoffe, IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol | 112 |
| Abbildung 7-2 | RDA Spurenstoffe absolute Elimination erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und Bettvolumina (offene Symbole: Abläufe Adsorber, | |

rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac..... 114

Abbildung 7-3 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs 4-Methylbenzotriazol der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau)..... 116

Abbildung 7-4 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Ibuprofen der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber. 116

Abbildung 7-5 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Diclofenac der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber. 117

Abbildung 7-6 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Metoprolol der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber. 117

Abbildung 7-7 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Naproxen der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber. 118

Abbildung 7-8 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs 1-H-Benzotriazol der Abläufe der Adsorber der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau)..... 118

Abbildung 7-9 Transformation der c/c_0 -Werte auf $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ 120

Abbildung 7-10 RDA für c/c_0 der Spurenstoffe erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und durchgesetzten Bettvolumina (offene Symbole: Abläufe, rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke, $\log DCA=1,9$). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac 121

Abbildung 7-11 RDA für $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ der Spurenstoffe erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und Bettvolumina (offene Symbole: Abläufe, rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte

| | | |
|----------------|---|-----|
| | Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac..... | 124 |
| Abbildung 7-12 | Generalisierte additive Modelle für Diclofenac (links) und 1H-Benzotriazol (rechts) für Rodenkirchen (oben), Putzhagen (Mitte) und AOL (unten) basierend auf einer RDA Spurenstoffe $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ erklärt mit durchgesetztem Bettvolumen; offene Symbole: Abläufe, Bettvolumina (BV) als roter Pfeil, Aktivkohletypen als graue Dreiecke..... | 126 |
| Abbildung 8-1 | Vergleich der Betriebskosten der Aktivkohlefiltration auf der Kläranlage Putzhagen bei variierender Filteranzahl (Hydraffin AR, 5 m/h, BV = 7000)..... | 131 |
| Abbildung 8-2 | Bestimmung des erzielbaren Bettvolumens (BVT) zum Erreichen des Grenzkriteriums $(c/c_0 = 20 \%)$ für Diclofenac bei versetzter Inbetriebnahme von drei Filtern. GA = Großadsorber..... | 131 |
| Abbildung 8-3 | Bestimmung des erzielbaren Bettvolumens zum Erreichen des Grenzkriteriums $(c/c_0 = 20 \%)$ für Diclofenac bei versetzter Inbetriebnahme von zehn Filtern..... | 132 |
| Abbildung 8-4 | Vergleich der Betriebskosten der Aktivkohlefiltration auf der Kläranlage Putzhagen bei variierender Filteranzahl bei versetzter und gleichzeitiger Inbetriebnahme (Hydraffin AR, 5 m/h, ges. Filterfläche = 126 m ² , BV gemäß Angabe). | 133 |
| Abbildung 8-5 | Betriebskostenvergleich (diskontinuierlicher Betrieb) für GA3 bis GA5 auf der Basis des Einsatzes von Frischkohle oder Reaktivat (in Anlehnung an Burbaum, Alt et al. 2013)..... | 135 |
| Abbildung 8-6 | Vergleich der gemittelten spezifischen Monitoringkosten (brutto) ohne Biotestbatterie..... | 138 |
| Abbildung 8-7 | Kostenbestandteile der Biotestbatterie..... | 140 |
| Abbildung 8-8 | Vergleich der gemittelten spezifischen Monitoringkosten (brutto) mit und ohne Biotestbatterie..... | 141 |
| Abbildung 9-1 | Trinkwasserversorgung, die anteilig Wasser der Ems - nach Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung - nutzt (Sürder 2015)..... | 142 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----|
| Tabelle 1-1 | Übersicht der eingesetzten biologischen Testverfahren und ihre Wirkpotentiale | 3 |
| Tabelle 5-1 | Fließschema der verwendeten Biotests von der zellulären Ebene bis hin zu Destruenten | 10 |
| Tabelle 5-2 | Spezifikationen der halbtechnischen Adsorber und der verwendeten GAK..... | 14 |
| Tabelle 5-3 | Entnommene Proben aus den halbtechnischen Adsorbern auf der KA Rodenkirchen für das Projekt BioMon mit den jeweils durchgesetzten Bettvolumina zum Zeitpunkt der Probenentnahme. | 15 |
| Tabelle 5-4 | Spezifikationen der großtechnischen Adsorber auf der Kläranlage „Obere Lutter“ . | 17 |
| Tabelle 5-5 | Durchgesetzte BV zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenentnahme in den GA der Kläranlage „Obere Lutter“ | 17 |
| Tabelle 5-6 | Spezifikationen der Adsorber auf der Kläranlage Putzhagen..... | 19 |
| Tabelle 5-7 | Durchgesetzte Bettvolumina (BV) zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenentnahme in den Großadsorbern (GA) und im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen | 20 |
| Tabelle 5-8 | Auslegung der Schnellfilter (SF) und Vergleich mit dem dadurch simulierten Realfilter (RF) | 22 |
| Tabelle 5-9 | Versuchsreihen der Schnellfiltertests mit Modellwasser und Abwasser der Kläranlage Putzhagen, Dotierung von Diclofenac (DCF) und 1H-Benzotriazol (BTZ)..... | 26 |
| Tabelle 5-10 | Methoden der Spurenstoffanalytik am IWW | 27 |
| Tabelle 5-11 | Vergleich der mit UV-Zweikomponentenanalyse gemessenen realen Konzentration (Ist) im Modellwasser und der nominalen Konzentration (Soll) im Modellwasser (Rasche 2017). DCF: Diclofenac, BTZ: 1H-Benzotriazol | 29 |
| Tabelle 6-1 | Verdünnungsstufen (G_A -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen-Wachstumshemmtest benötigt wurden | 48 |
| Tabelle 6-2 | Verdünnungsstufen (G -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest benötigt wurden | 50 |
| Tabelle 6-3 | Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber der KA AOL..... | 56 |
| Tabelle 6-4 | Verdünnungsstufen (G_{LE} -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen – Wachstumshemmtest benötigt wurden..... | 63 |
| Tabelle 6-5 | Verdünnungsstufen (G_{LE} -Werte) der Proben der KA AOL, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 10 % im Lemna - Wachstumshemmtest benötigt wurden..... | 65 |
| Tabelle 6-6 | Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber . | 70 |
| Tabelle 6-7 | Verdünnungsstufen (G_A -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen-Wachstumshemmtest benötigt wurden | 80 |
| Tabelle 6-8 | Hemmung im Lemna - Wachstumshemmtest bei Proben (G_{LE1}) der KA Putzhagen. Ab einer Hemmung von 10 % liegt eine toxische Wirkung vor. | 82 |
| Tabelle 6-9 | Massenbilanzen bei der Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von AquaSorb 5000 und Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2a)..... | 91 |
| Tabelle 6-10 | Massenbilanzen bei der Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von AquaSorb 5000 und Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2b)..... | 93 |



| | | |
|--------------|--|-----|
| Tabelle 6-11 | Massenbilanzen bei der Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von mit Abwasser vorbelasteter AquaSorb 5000 und Hydraffin AR (AW-3)..... | 100 |
| Tabelle 6-12 | Literaturdaten zu mittleren Effektkonzentrationen bzw. inhibitorischen Konzentrationen in biologischen Testsystemen für Diclofenac und 1H-Benzotriazol | 102 |
| Tabelle 6-13 | Biotests zur Prüfung der Sensitivität Rot markiert das empfindlichste Testsystem | 102 |
| Tabelle 6-14 | Abstufung der eingesetzten Verdünnungsstufen pro Leuchtbakterientest wurden 7 Verdünnungen, pro Daphnientest wurden 4 oder 7 Verdünnungen getestet..... | 103 |
| Tabelle 6-15 | Verdünnungsstufen (G_D -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit Modellwasser, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest benötigt wurden..... | 104 |
| Tabelle 6-16 | Verdünnungsstufen (G_L -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit Modellwasser, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 20 % im Leuchtbakterientest benötigt wurden..... | 104 |
| Tabelle 6-17 | Verdünnungsstufen (G_D -Werte) der Proben aus Untersuchungen u.a. mit dotiertem Abwasser der KA Putzhagen, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 15 % im Daphnien - Immobilisationstest benötigt wurden..... | 106 |
| Tabelle 6-18 | Verdünnungsstufen (G_L -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit dotiertem Abwasser aus der Kläranlage Putzhagen, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 20 % im Leuchtbakterientest benötigt wurden..... | 107 |
| Tabelle 7-1 | Abkürzungsverzeichnis der unterschiedlichen Aktivkohlen..... | 109 |
| Tabelle 8-1 | Übersicht Monitoring-Szenarien | 137 |



Verzeichnis der Anhänge

| | | |
|----------|--|-----|
| Anhang 1 | Inhaltliche Abweichungen zum Zuwendungsbescheid | 151 |
| Anhang 2 | Personelle Änderungen zum Zuwendungsbescheid | 152 |
| Anhang 3 | Anorganische Analytik Die anorganische Analytik erfolgte lediglich zur Ausschließung von toxischen Effekten auf die eingesetzten Zellen der <i>in vitro</i> Untersuchungen. | 153 |
| Anhang 4 | Details zur Probenvorbereitung und Analytik für die Spurenstoffe (ISA) | 165 |
| Anhang 5 | Statistik | 166 |
| Anhang 6 | Wirtschaftlichkeitsberechnungen | 171 |

1 Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, bei der weitergehenden Abwasserreinigung nachzuweisen oder auszuschließen, dass neben dem zeitlich voranschreitenden Durchbruch einzelner organischer Spurenstoffe durch Aktivkohlefilter (Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle) weitere Stoffe unentdeckt bis zu einer Überschreitung toxischer Wirkschwellen im Filtrat durchbrechen. Dieser Durchbruch von Spurenstoffgemischen durch Aktivkohlefilter sollte durch die Etablierung einer Biotestbatterie auf biologischer Ebene untersucht werden. Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung sollte dann die Effektivität des Einsatzes der Biotestbatterie zum Monitoring derartiger Filter zusammenfassend bewerten. Abschließend galt es aus den erzielten Ergebnissen der Einzelstoffanalytik und der summarischen Erfassung der Wirkpotentiale eine kombinierte Monitoringstrategie zur Bewertung der Standzeit der Aktivkohlefilter, auch für den Vollzug, zu entwickeln.

Mit allen in den Kläranlagen eingesetzten Aufbereitungsverfahren, die granuliert Aktivkohle (GAK) als Adsorbens nutzen, war eine sehr effektive Verminderung von organischen Spurenstoffen möglich.

Auf der Kläranlage Rodenkirchen wurden zwei halbtechnische Adsorber parallel betrieben, um die beiden unterschiedlichen GAK, AquaSorb 5000 und Hydriffin AR, gleichzeitig auf deren Eignung zu untersuchen. Zur Spurenstoffanalytik wurden Stichproben entnommen. Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien zeigte Adsorber 1, (AquaSorb 5000), die bessere Eliminationsleistung vergleichend zur GAK Hydriffin AR. Eine verminderte Elimination mit fortschreitenden Bettvolumina konnte nur für einzelne Spurenstoffe wie z.B. Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Metoprolol nachgewiesen werden. Eine negative Elimination konnte nur für Ibuprofen gegen Ende der Laufzeit beider Adsorber bei ca. 16.000 Bettvolumina festgestellt werden und insgesamt nur bei 2 von 12 Proben über die gesamte Laufzeit. Bei Ibuprofen zeigten sich jedoch keine konsistenten Werte, da die Konzentrationen im Zulauf des Adsorbers bereits auf einem sehr niedrigen Niveau lagen. Zudem ist Ibuprofen gut biologisch abbaubar, wodurch vermutlich die rechnerisch negativen Eliminationen durch Rückbildung der Substanz im Filter zu Stande kommen. Die Ursache dieses Effekts lässt sich nicht abschließend klären. Im Allgemeinen erzielte AquaSorb 5000 die besseren Eliminationsleistungen.

Auf der KA AOL waren Unterschiede bezüglich der Eliminationsleistung der einzelnen Adsorber (AquaSorb 5000) aufgrund gleicher Zulauf- und Betriebsbedingungen nicht zu

erwarten. Für die organische Spurenstoffanalytik wurden 24-h-Mischproben entnommen. Besonders hoch, im Vergleich zu Befunden von anderen Klärwerken, waren die Konzentrationen der Industrie- und Haushaltschemikalien (1H-Benzotriazol und seines Metaboliten 4-Methylbenzotriazol). Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien nahm mit fortschreitenden Bettvolumina die Elimination kontinuierlich ab. Eine Desorption konnte für die Substanzen N4-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen aufgezeigt werden.

Auf der Kläranlage Putzhagen wurden in regelmäßigen Abständen 72-h-Mischproben (zur Kompensation von Tagesganglinien) für die Spurenstoffanalytik entnommen. Bezüglich der Spurenstoffelimination konnten keine Unterschiede zwischen reaktivierter und frischer Kohle des Typs Hydrffin AR in beiden Großadsorbern festgestellt werden. Im Unterschied zu den beiden anderen KA Rodenkirchen und AOL wurde in Putzhagen zudem ein Kleinadsorber mit Frischkohle des gleichen GAK-Typs betrieben, um den Einfluss einer höheren Filtergeschwindigkeit bzw. geringerer Leerbettkontaktzeiten untersuchen zu können. Für Sulfamethoxazol war die Elimination mit fortschreitenden BV beider Großadsorber rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol und Clarithromycin war sie schon von Beginn an nur mäßig gut. Die Elimination von Diclofenac und Naproxen war in den beiden Großadsorbern bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes mit mehr als 20.000 BV sehr gut und langzeitstabil. 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol sind gut wasserlöslich und schwer abbaubar. Dennoch gelang ein effektiver Rückhalt dieser beiden Spurenstoffe bis zu einem durchgesetzten Bettvolumen von ca. 17.000 m³ Wasser / m³ Aktivkohle in beiden Großadsorbern. Erst danach ist eine leicht abnehmende Tendenz zu erkennen. Die Eliminationsergebnisse für alle untersuchten Leitsubstanzen fallen im Kleinadsorber im Vergleich zu den Großadsorbern deutlich schlechter aus.

Neben der chemischen Analytik wurden biologische Wirktests durchgeführt, um die durch die chemische Analytik nachgewiesene, abnehmende Eliminationsleistung für Spurenstoffe sowie mögliche Chromatographieeffekte, verursacht durch Desorption, nachzuweisen.

Insgesamt wurden in den Zuläufen und Filtraten 108 Wasserproben mittels 9 unterschiedlicher biologischer Prüfverfahren untersucht. Dabei konnten biologische Wirkpotentiale nur in 12 Proben detektiert werden. Zum Nachweis von Wirkpotentialen in Umweltproben, die unterschiedliche Wirkmechanismen abbilden, wurden verschiedene Biotestverfahren eingesetzt, die entweder *in vitro*, d.h. ohne lebende Testorganismen, oder aber *in vivo*, also mit lebenden Tieren oder Pflanzen, durchgeführt wurden. Um das Filtrat verschiedener

Kläranlagen auf den Durchbruch von Spurenstoffen durch Aktivkohle-Festbettadsorber zu überprüfen wurden Testmethoden ausgewählt, die sowohl human- als auch ökotoxikologische Wirkpotentiale abdecken (Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1 Übersicht der eingesetzten biologischen Testverfahren und ihre Wirkpotentiale

| Testsystem | Detektiertes Wirkpotential |
|---|--|
| MTT-Test mit humanen Brustkrebszellen (T47Dluc) | Allgemeine Zellschädigung |
| ER-CALUX mit humanen Brustkrebszellen (T47Dluc) | Östrogenität |
| umuC-Test mit <i>Salmonella typhimurium</i> TA1535/pSK1002 | Gentoxizität |
| Algen-Wachstumshemmtest mit der Grünalge <i>Desmodesmus subspicatus</i> | Wachstumshemmung |
| Wachstumsinhibitionstest mit <i>Lemna minor</i> | Wachstumshemmung |
| Daphnientest (akut) | Hemmung der Beweglichkeit von <i>Daphnia magna</i> |
| Leuchtbakterientest (akut) | Erfassung der bakteriellen Leuchtintensität von <i>Aliivibrio fischeri</i> (ehemals <i>Vibrio fischeri</i>) |
| Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest (chronisch) | Hemmung der Zellvermehrung von <i>Aliivibrio fischeri</i> |

Zur Ermittlung der allgemeinen Zellschädigung wurde der MTT-Test durchgeführt, zur Ermittlung der östrogenen Wirkung der ER-CALUX und zur Detektion des gentoxischen Potentials der umuC-Test.

Für das aquatische Kompartiment wurden im Rahmen des Projekts neben den empfohlenen standardisierten Testverfahren für die Abwasserbewertung nach DIN und ISO (Bakterien-, Algen- und Daphnientoxizität) chronische Bakterientests und optional Wasserlinsentests durchgeführt. Die untersuchten Testorganismen decken dabei verschiedene trophische Ebenen in der Umwelt ab (Primärproduzenten – Destruenten – Primärkonsumenten).

In den umfangreichen Testreihen an verschiedenen GAK-Adsorbentien mit unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen konnte im Ablauf der Adsorber nur selten ein ökotoxikologischer Effekt nachgewiesen werden. Die Überschreitungen der Wirkschwellen für einzellige Primärproduzenten (Algen), Süßwasserkrebse (Daphnien) und Primärproduzenten (Wasserlinsen) erwiesen sich jedoch als Einzelbefunde und führten nicht zu einer verschlechterten Einstufung der Wasserqualität an den jeweiligen Kläranlagenabläufen. Obschon einzelne Spurenstoffe eine deutliche Verringerung der Elimination zu verzeichnen hatten, so lagen die gefundenen Konzentrationen weit von den ökotoxikologisch relevanten Wirkkonzentrationen entfernt. Trotz der geringfügig detektierten Wirkungen in den Biotests

kann die aufgeführte Biotestbatterie zur Überwachung des Abwassers als Summenparameter eingesetzt bzw. ergänzend zur chemischen Einzelstoffanalytik hinzugezogen werden.

Zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts wurden Schnellfiltertests (SFT) mit einem Modellwasser (Trinkwasser) und einem kommunalen Abwasser mit dotierten Konzentrationen von 1H-Benzotriazol und Diclofenac (je $c_0 = 400 \text{ mg/L}$) durchgeführt. Die Spurenstoffe wurden gleichzeitig und nacheinander in den Zulauf der Schnellfiltersäulen dotiert, um einen Chromatographieeffekt zu erkennen.

Bei den Versuchen mit Modellwasser konnte bei gleichzeitiger Dotierung von 1H-Benzotriazol und Diclofenac keine Desorption von einem der Stoffe gemessen werden. Bei einer aufeinanderfolgenden Dosierung der beiden Stoffe war es hingegen möglich den jeweils anderen Stoff, abhängig von der GAK und dem Stoff, anteilmäßig zu verdrängen. Für die ökotoxikologischen Tests, die bei den Schnellfiltertests verwendet wurden, konnte anhand der Wirkpotentiale kein Unterschied bezüglich des Rückhaltevermögens beider Aktivkohlen festgestellt werden. Der in der chemischen Analytik beobachtete Chromatographieeffekt konnte trotz der hochkonzentrierten und biologisch wirksamen Substanzen anhand der Ergebnisse der beiden Biotests wider Erwarten nicht dargestellt werden.

Bei den durchgeführten SFT mit biologisch gereinigtem Abwasser mit zwei verschiedenen GAK und jeweils doppelter Versuchsdurchführung konnte im Betrachtungszeitraum – anders als beim Modellwasser – keine Desorption von Diclofenac (1H-Benzotriazol wurde nicht untersucht) beobachtet werden. Bei den mit Abwasser vorbeladenen Säulen wurde – im Vergleich zu den Versuchen mit Modellwasser – nur etwa 1/3 der Masse des Diclofenac an die GAK adsorbiert, was sich durch eine vorherige Beladung mit gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) des realen Abwassers erklären lässt. Jedoch war selbst eine geringfügige Desorption des Diclofenac von den Säulen mit realem Abwasser nicht messbar. Bei den SFT mit Abwasser konnte kein Chromatographieeffekt mit den Biotests detektiert werden. Auch ein Trend zu steigender Toxizität mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen. Die Biotests sind somit nicht als Monitoringinstrument für die gewählten Leitsubstanzen einsetzbar.

Mit Hilfe verschiedener statistischer Analysen konnten die mittels chemischer Analytik beobachteten Unterschiede in der Spurenstoffelimination bestätigt werden. Zunächst konnte aufgezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Spurenstoffbelastung in den Abläufen der Nachklärung der Kläranlage (KA) Gütersloh-Putzhagen und der KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) ähnlich ist, sich aber deutlich von der KA Rodenkirchen abgrenzt. Zudem konnte bis zu den jeweils maximal erreichten Durchsätzen für einige Spurenstoffe eine deutliche Abhängigkeit der Eliminationsleistung vom durchgesetzten Bettvolumen aufgezeigt

werden. Dies gilt vor allem für Diclofenac und Sulfamethoxazol, aber auch für 1H-Benzotriazol, Sotalol, Metoprolol, Carbamazepin und Naproxen. Für andere Spurenstoffe zeigte sich diese Abhängigkeit nicht.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Einfach- und Zweifach-Reaktivat der granulierten Aktivkohle (GAK) AquaSorb 5000 (KA AOL) tendenziell deutlich schlechtere Eliminationsleistungen erbrachte als die anderen Aktivkohletypen (gleicher Aktivkohletyp, frisch; anderer Aktivkohletyp, frisch; anderer Aktivkohletyp, reaktiviert), wobei alle GAK-Produkte mit etwa gleicher Korngrößenverteilung gewählt wurden. Da insgesamt in nur wenigen Proben signifikante Wirkungen in den durchgeführten biologischen Testverfahren auftraten, war der erhobene Datensatz nicht aussagekräftig genug, um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den biologischen und chemischen Messdaten zu ermitteln.

Die spezifischen Betriebskosten der Aktivkohlefiltration der Kläranlage Putzhagen belaufen sich in Summe auf etwa 8-10 Cent/m³ Wasser. Der Großteil der spezifischen Kosten wird dabei von den Kosten zur Beschaffung bzw. Reaktivierung der Aktivkohle verursacht. Werden die einzelnen Filter jedoch nicht gleichzeitig, sondern versetzt in Betrieb genommen, so dass Verschneidungseffekte der Einzelfiltrate im Sammelfiltrat genutzt werden können, lassen sich die individuellen Filterlaufzeiten deutlich erhöhen. Auf die spezifischen Betriebskosten wirkt dies unmittelbar kostensenkend.

Aus vorangegangenen Projekten zur Kläranlage AOL ist bekannt, dass die Betriebskosten der Adsorptionsstufe und unter diesen die GAK-Reaktivierung vor dem Hintergrund der relativ kleinen Investitionskosten zum Umbau der Filterzellen und dem damit verbundenen geringen Kapitaldienst eine dominante Rolle spielen. Die spezifischen Kostensätze wurden sowohl für einen kontinuierlichen Betrieb, an sieben Tagen in der Woche, als auch einen intermittierenden Betrieb, ohne die beiden Wochenendtage, kalkuliert. Diese beiden unterschiedlichen Betriebsarten wurden gewählt, um speziell das industriell hoch belastete Wasser (CSB, DOC und organische Mikroverunreinigungen) aufzubereiten. Im Ergebnis liegen die spezifischen Betriebskosten sowohl im kontinuierlichen als auch im intermittierenden Betrieb bei 9-10 Cent/m³ Wasser.

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Biotestbatterie zur Gewährleistung einer effizienten Datenerhebung nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“ erstellt. Das bedeutet, dass der YES-Assay erst durchgeführt wird, wenn östrogene Aktivitäten im ER-CALUX ermittelt werden. Der p53-CALUX kommt erst zum Einsatz, wenn mittels umuC-Test genotoxische Effekte ermittelt werden. Der Wasserlinsen-Wachstumshemmtest wird nur durchgeführt, wenn Effekte im Algen-Wachstumshemmtest auftreten und der Fischeitest wird erst durchgeführt, wenn

positive Effekte sowohl im Algen-Wachstumshemmtest als auch im Daphnien-Immobilisationstest und Leuchtbakterientest auftreten. Auf Basis realer Angebotspreise der im Projekt mit den jeweiligen Messungen beauftragten Anbieter IWW und ISA, können die Kosten für die vorgeschlagene Biotestbatterie (Tabelle 1-1) insgesamt auf 1.874-2.005 € je Probe beziffert werden. Der Lemna-Wachstumstest verursacht dabei bereits die Hälfte der Gesamtkosten der Biotestbatterie. Überträgt man die ermittelten Kosten der Biotestbatterie auf die beiden Fallstudien Kläranlage Putzhagen und AOL so erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie um weitere 4,4 bis 4,7 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und 0,5 bis 1,4 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen. Wird der kostenintensive Lemna-Wachstumshemmtest im Rahmen des Monitoring gar nicht benötigt, lassen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie für beide Fallstudien halbieren (2,0 bis 2,3 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und 0,2 bis 0,7 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen).

Aufgrund der geringen Überschreitungen weniger öko-toxikologischer Effektniveaus war es nicht möglich eine beispielhafte Monitoringstrategie zu entwickeln. Dies verdeutlicht einmal mehr die Komplexität der Auswahlmöglichkeiten an biologischen Prüfverfahren. Zudem verdeutlichen die hier vorliegenden Ergebnisse, dass die 3 untersuchten Kläranlagen bereits eine sehr gute Reinigung des Abwassers vorweisen können und durch den Einsatz der Aktivkohle als weiterführende Reinigungsstufe die geringe Spurenstoffkonzentration weiter verringert werden konnte. Somit ist der Eintrag der Spurenstoffkonzentrationen an diesen 3 Standorten als unschädlich für die Umwelt anzusehen.

2 Einleitung

In den letzten Jahren ist das Auftreten von Spurenstoffen im Wasserkreislauf verstärkt ins Zentrum des wissenschaftlichen, politischen sowie des öffentlichen Interesses gerückt. Im Fokus stehen dabei Spurenstoffe wie z.B. Wirkstoffe von Pharmazeutika, Inhaltsstoffe von Haushaltschemikalien, Bioziden, Pflanzenschutzmitteln oder Industriechemikalien, welche auch ubiquitär in der aquatischen Umwelt nachgewiesen werden (Bergmann, Fohrmann et al. 2011; Triebkorn 2015). Es ist davon auszugehen, dass von den heutzutage über 120 Millionen in der CAS-Datenbank (www.cas.org) registrierten chemischen Stoffe mehrere Tausend im Wasserkreislauf in Konzentrationen von wenigen ng/L bis µg/L nachgewiesen werden können. Es bleibt jedoch unbekannt, wie viele Stoffe tatsächlich vorhanden sind. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es nur schwer möglich dieses Stoffgemisch zuverlässig aus dem Abwasser zu entfernen (Loos, Carvalho et al. 2013). Daher wurde durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und

Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) eine ganze Reihe von Forschungsprojekten gestartet, welche die Erprobung von weitergehenden Aufbereitungsverfahren (Adsorption mittels Aktivkohle, Ozonierung, Advanced Oxidation Processes) zur Spurenstoffelimination zum Ziel haben. Dies soll gemäß der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) zum Erhalt oder der Herstellung eines ökologisch und chemisch guten Zustandes von Gewässern beitragen. Unter anderem wird angestrebt, die öko- und humantoxikologischen Eigenschaften von gereinigtem Abwasser deutlich zu verbessern (www.masterplan-wasser.nrw.de; Wasserrahmenrichtlinie der EU (WRRL), 2013) und die Relevanz von Spurenstoffen für Mensch und Umwelt näher zu beleuchten. Nicht für alle Spurenstoffe existieren Umweltqualitätsnormen (UQN), die zur Einschätzung des Risikos für aquatische Organismen beitragen. Genauso verhält es sich mit GOW-Werten (gesundheitliche Orientierungswerte), die zur Abschätzung eines möglichen Risikos für den Menschen nach Aufnahme dieser Stoffe über das Trinkwasser herangezogen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass Spurenstoffe sowohl im Wasser als auch im Organismus um- und abgebaut werden können, wodurch unbekannte Metabolite entstehen. Über ihre Wirkung, sei es alleine, miteinander oder auch zusammen mit den Muttersubstanzen, ist so gut wie gar nichts bekannt.

In industrialisierten Ländern gelten kommunale Kläranlagen (KA) als bedeutender Eintragspfad für Spurenstoffe in den Wasserkreislauf. Um dem entgegenzuwirken, wurde in den letzten Jahren viel geforscht, so dass gerade im Bereich der weitergehenden Abwasserreinigung neue Technologien und/oder Kombinationen von Techniken erfolgreich erprobt wurden. Eine Verringerung u.a. der endokrinen Aktivität der gereinigten Abwässer durch Ozonung und Aktivkohlebehandlung konnten u.a. Stalter, Magdeburg et al. (2011) in Abwasserproben aus volltechnischen Kläranlagen nachweisen. Die Ozonung stellt hierbei eine sehr effiziente Methode zur Entfernung von Spurenstoffen dar, benötigt aber meistens eine nachgeschaltete Filtration aufgrund der Bildung möglicher Transformationsprodukte. Aufgrund des potentiellen toxikologischen Potentials dieser Transformationsprodukte stellen Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle (AK) als 4. Reinigungsstufe eine sehr gute Alternative zur Ozonung dar. Während hierbei Pulveraktivkohle in einer Reihe verschiedener Verfahrensvarianten Anwendung findet, die vor allem in Baden-Württemberg bevorzugt eingesetzt werden, wird granuliert Aktivkohle nur in Filtern mit Festbett oder Wanderbett genutzt. Im Gegensatz zur Pulveraktivkohle, die i. d. R. in relativ kurzen Zeiträumen oder sogar kontinuierlich dem Prozess zugeführt und entnommen wird, erreichen GAK-Schüttungen Standzeiten von mehr als einem Jahr. Hierbei ist zunächst nicht auszuschließen, dass sich das toxikologische Potential des gereinigten Wassers mit steigender Laufzeit nachteilig

verändern kann, wenn Verdrängungseffekte zwischen organischen Einzelstoffen auftreten und nicht erkannt werden, bzw. wenn die Aktivkohle nicht rechtzeitig ausgetauscht oder reaktiviert wird. Aus diesem Grund fokussiert das vorliegende Forschungsvorhaben ausschließlich die Effektivität und Filtratqualität von GAK-Festbettadsorbern.

Durch den Einsatz einer Biotestbatterie als Monitoringinstrument ergibt sich neben der rein chemischen Analytik organischer Einzelstoffe die Möglichkeit einer ganzheitlichen Betrachtung der Wasserqualität, analog zu einem Summenparameter. Des Weiteren sind die Kosten für diese Art der Überwachung vermutlich geringer als die umfassende chemische Spurenstoffanalytik, und zwar vor allem dann, wenn man eine große Palette an Stoffen analysieren möchte oder muss.

Mit diesem Projekt soll ein Beitrag geleistet werden, die Qualitätsziele, die aus der WRRL (2013) ableitbar sind, zu erreichen und die Belastung der gereinigten Abwässer - und damit auch der Oberflächenwässer - mit Spurenstoffen weitergehend zu reduzieren.

3 Aktueller Stand des Wissens

Die Bewertung der Eliminationsleistung von Verfahrensstufen zur Entfernung von Spurenstoffen erfolgt in der Schweiz durch zwei Verordnungen. Zum einen gibt es die Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 mit Stand vom 1. Mai 2017 und zum anderen die Verordnung des Eidgenössischen Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen vom 3. November 2016 mit Stand vom 1. Dezember 2016. Beide Verordnungen stützen sich auf die Messwerte ausgewählter Leitsubstanzen, die zwei Substanzkategorien zuzuordnen sind: sehr gut entfernbar und gut entfernbar.

Für Nordrhein-Westfalen wurde ein ähnlicher Ansatz in der Broschüre "Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination" vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2. Auflage vom Stand 26.08.2016) empfohlen. Zur Aufnahme von organischen Spurenstoffen in die Listen der Leitsubstanzen wurden folgende Eignungskriterien berücksichtigt:

- die Relevanz der Stoffe für Kläranlagenabläufe,
- unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften mit der Folge einer entsprechend unterschiedlichen Eliminierbarkeit,
- eine variierende Umweltrelevanz sowie

- die Vermeidung von Problemen beim analytischen Nachweis und bei der Bilanzierung von Stoffmengen.

Als Zielwert definieren beide Ansätze eine (unterschiedlich) gemittelte Elimination (bei der Ozonung auch Transformation) dieser Stoffe von mindestens 80 %.

Filter zur Spurenstoffadsorption mit granulierter Aktivkohle im Festbett zeigen für diese Stoffe eine mit dem durchgesetzten Volumen voranschreitende Konzentrationszunahme im Filtrat (Durchbruchverhalten). Ihre Adsorptionskapazität wird infolge der Stoffaufnahme kontinuierlich vermindert, weshalb nach bestimmten Filterlaufzeiten die Einhaltung der geforderten 80 %-Marge nicht mehr möglich ist und die Aktivkohle reaktiviert oder ersetzt werden muss. Auch vor dem Erreichen dieser Marge finden im Filter Prozesse statt, bei denen schlechter adsorbierbare Stoffe durch besser adsorbierbare ins Filtrat verdrängt werden.

Neben den zuvor beschriebenen standardisierten Ansätzen einer Leistungsbewertung für granuliert Aktivkohle (GAK) anhand definiert ausgewählter wasserchemischer Parameter besteht schon aufgrund der in großen Teilen unbekannt Stoffvielfalt der Bedarf und Wunsch nach einem integralen Ansatz für eine Leistungsbewertung. Diese integralen Ansätze verfolgen Toxizitätstest, welche für den Nachweis einer summarischen und ggf. auch synergistischen Wirkung aller jeweils vorliegenden Wasserinhaltsstoffe konzipiert wurden. Daher liegt es nahe, mit einer Reihe unterschiedlicher Toxizitätstests (Biotestbatterie) für unterschiedliche toxische Wirkungen das Durchbruchverhalten von Wasserinhaltsstoffen in das Filtrat von Aktivkohle-Festbettadsorbern zu untersuchen.

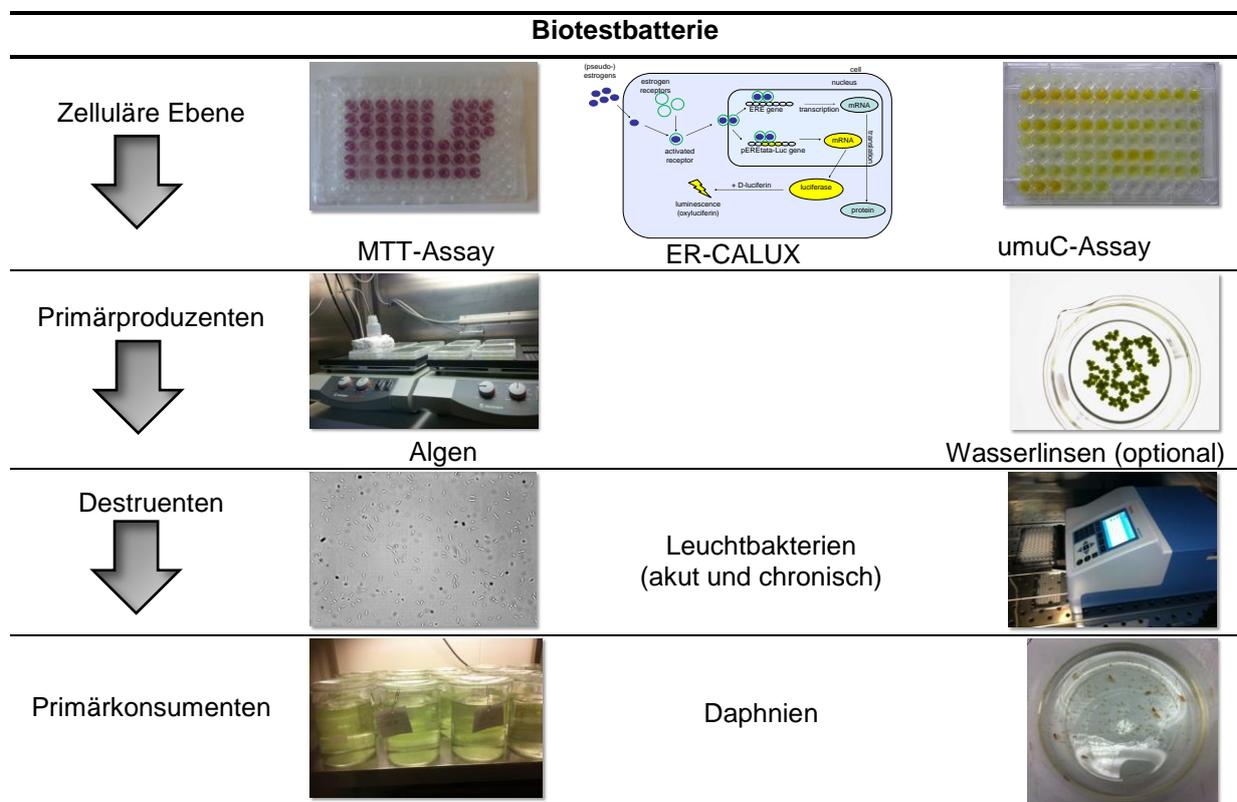
4 Zielsetzung

Ziel des Projektes war es, bei der weitergehenden Abwasserreinigung einen Durchbruch von Spurenstoffgemischen durch Aktivkohlefilter (Festbettadsorber mit granuliert Aktivkohle, GAK) nachzuweisen, wobei der Durchbruch nicht auf der Basis von Einzelstoffkonzentrationen, sondern auf Basis einer Überschreitung toxischer Wirkschwellen für das Filtrat definiert wird. Dadurch soll eine schnelle Aussage über das toxische Verhalten des Filtrats möglich sein, so dass zeitnah auf Veränderungen der Wasserqualität im Ablauf einer 4. Reinigungsstufe reagiert werden kann. Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung sollte dann die Effektivität des Einsatzes der Biotestbatterie zum Monitoring derartiger Filter zusammenfassend bewerten. Außerdem sollte betrachtet werden, inwiefern die Ergebnisse der chemischen und biologischen Analytik eine Auswirkung auf die maximale Lauf- bzw. Standzeit von GAK-Chargen in Filtern haben und somit Rückwirkung auf die Kosten derartiger Verfahrensstufen haben können.

5 Material und Methoden

Die Auswahl geeigneter wirkungsbezogener Prüfverfahren stellt eine große Herausforderung dar und sollte unter anderem in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Wassers erfolgen. Dabei ist eine verlässliche Abschätzung des ökotoxikologischen Potentials von zu untersuchenden Umweltproben alleine aufgrund eines Toxizitätstest an nur einem einzelnen Organismus nicht möglich. Dafür ist immer eine Kombination mehrerer Biotests, eine sogenannte Biotestbatterie, notwendig und empfehlenswert (Brack, Ait-Aissa et al. 2016). In einer Biotestbatterie ist es zudem sinnvoll, akute und chronische Testsysteme zu untersuchen. Chronische Testsysteme spiegeln die Realität besser wider, da sie nicht nur den Organismus, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit einer Population (mehrere Generationen) betrachten. Aus diesem Grund wurden in dem vorliegenden Forschungsvorhaben Möglichkeiten für und Nutzen aus dem Einsatz einer breit aufgestellten Biotestbatterie (Tabelle 5-1) zur Bewertung des öko- und humantoxikologischen Potentials sowohl kommunal als auch industriell geprägter Kläranlagenabläufe getestet.

Tabelle 5-1 Fließschema der verwendeten Biotests von der zellulären Ebene bis hin zu Destruenten



Zum Nachweis phytotoxischer Wirkpotentiale in Umweltproben wurden der Algen-Wachstumshemmtest und der Wachstumsinhibitionstest mit der Wasserlinse *Lemna minor* durchgeführt. Die Alge hat als Primärproduzent eine wichtige Stellung im limnischen Nahrungsnetz und dient vielen Organismen als Nahrung. Wasserlinsen vermehren sich unter mitteleuropäischen Bedingungen vorwiegend vegetativ, wobei das Wachstum unter optimalen Bedingungen exponentiell verläuft. Schadstoffe können sich negativ auf das Wachstum auswirken. Die Wasserlinse *Lemna minor* dient als Modellorganismus für höhere Wasserpflanzen.

Zur Beurteilung der Umweltrelevanz eines Schadstoffs in Gewässern wurde der Daphnientest durchgeführt. *Daphnia magna* als Primärkonsument stellt ebenfalls eine wichtige Rolle im limnischen Nahrungsnetz dar, da nur schwimmende Daphnien in der Nahrungskette von Wassertieren zur Verfügung stehen.

Aliivibrio fischeri dient als Modellorganismus für die Biolumineszenz und repräsentiert die Destruenten (Zersetzer organischen Materials). In Kombination mit dem akuten Leuchtbakterientest erlaubt der Zellvermehrungshemmtest einen direkten Vergleich zwischen akuter und chronischer Toxizität bei Betrachtung verschiedener Endpunkte (Biolumineszenz und Wachstumshemmung).

Zusätzlich zu den biologischen Testverfahren erfolgten eine Untersuchung einzelner anorganischer Parameter (zur Ausschließung toxischer Effekte auf die Zelllinien) sowie eine begleitende Analytik der Standardparameter für Kläranlagen. Um diese Untersuchungen auf eine möglichst breite Basis zu stellen, wurden dazu Aktivkohle-Festbettadsorber im groß- und pilotechnischen Maßstab ausgewählt, die aktuell Gegenstand weiterer Forschungs- und Entwicklungsvorhaben für die Aufbereitungspraxis auf Kläranlagen sind.

5.1 Untersuchte Adsorber

5.1.1 Kläranlage Rodenkirchen

Das Einzugsgebiet der Kläranlage Rodenkirchen umfasst die Stadtteile Rodenkirchen, Godorf, Meschenich, Konraderhöhe, Rondorf, Hahnwald, Sürth und Weiß. Die Kläranlage Rodenkirchen liegt im linksrheinischen Kölner Süden und ist mit einer Ausbaugröße lt. Planungsunterlagen aus dem Jahr 1989 von 88.000 EW (ELWAS-WEB) die zweitkleinste der fünf Kölner Kläranlagen. Die Kläranlage ist als Belebungsstufe mit Vor- und Nachklärung und anschließender Filtration ausgeführt.

Die Abwasserfiltration erfolgt in einem aufwärtsdurchströmten Filter mit sechs Filterzellen mit jeweils 40 m² Filterfläche. Im Zuge der Filtration erfolgten eine Restnitrifikation, ein Feststoffrückhalt, eine Oxidation des Rest-CSB sowie eine Phosphor-Fällung durch die Zugabe von Eisen(III)-chloridsulfat. Das gereinigte Abwasser wird abschließend in den Rhein eingeleitet.

Bei dem aufwärtsdurchströmten Filter handelt es sich um einen BIOFOR-Filter. Der BIOFOR-Filter wurde 1991 seitens der Fa. Degrémont, Rueil-Malmaison, die später in Suez Environment S.A., Paris aufging, zum europäischen Patent angemeldet (Patent DE000069207322T2 (1991)). Weltweit wird dieser Typ bis heute über die Infilco Degrémont Inc. (Richmond, USA) vertrieben. In Deutschland wurde dieser Filtertyp durch die Fa. Philipp Müller GmbH, Stuttgart vertrieben, die als solche heute nicht mehr existiert.

Im Projekt „AdOx Köln - Umrüstung der Kölner BIOFOR Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination“ werden derzeit die Möglichkeiten zum Umbau von Flockungsfiltern als Ozonreaktor oder als GAK-Adsorber eruiert. Dazu sind neben labortechnischen Versuchen (Ozonzehrungstests und Adsorberschnelltests) auch halbtechnische (HT) Versuche (GAK-Adsorber) und großtechnische Versuche (Umbau je einer Filterzelle als Ozonreaktor mit Nachbehandlung und GAK-Adsorber) vorgesehen. Die HT-Adsorber wurden so konstruiert, dass sie hinsichtlich der GAK-Betthöhe und der Filtrationsrichtung mit dem im weiteren Verlauf aus dem BIOFOR-Filter zu erstellenden großtechnischen GAK-Adsorber übereinstimmen. Die halbtechnischen Adsorber wurden im Zuge des Projekts BioMon verwendet, um Proben für die Untersuchung der Biotestbatterie zu gewinnen. In Abbildung 5-1 ist der Verfahrensplan der halbtechnischen Adsorber dargestellt.

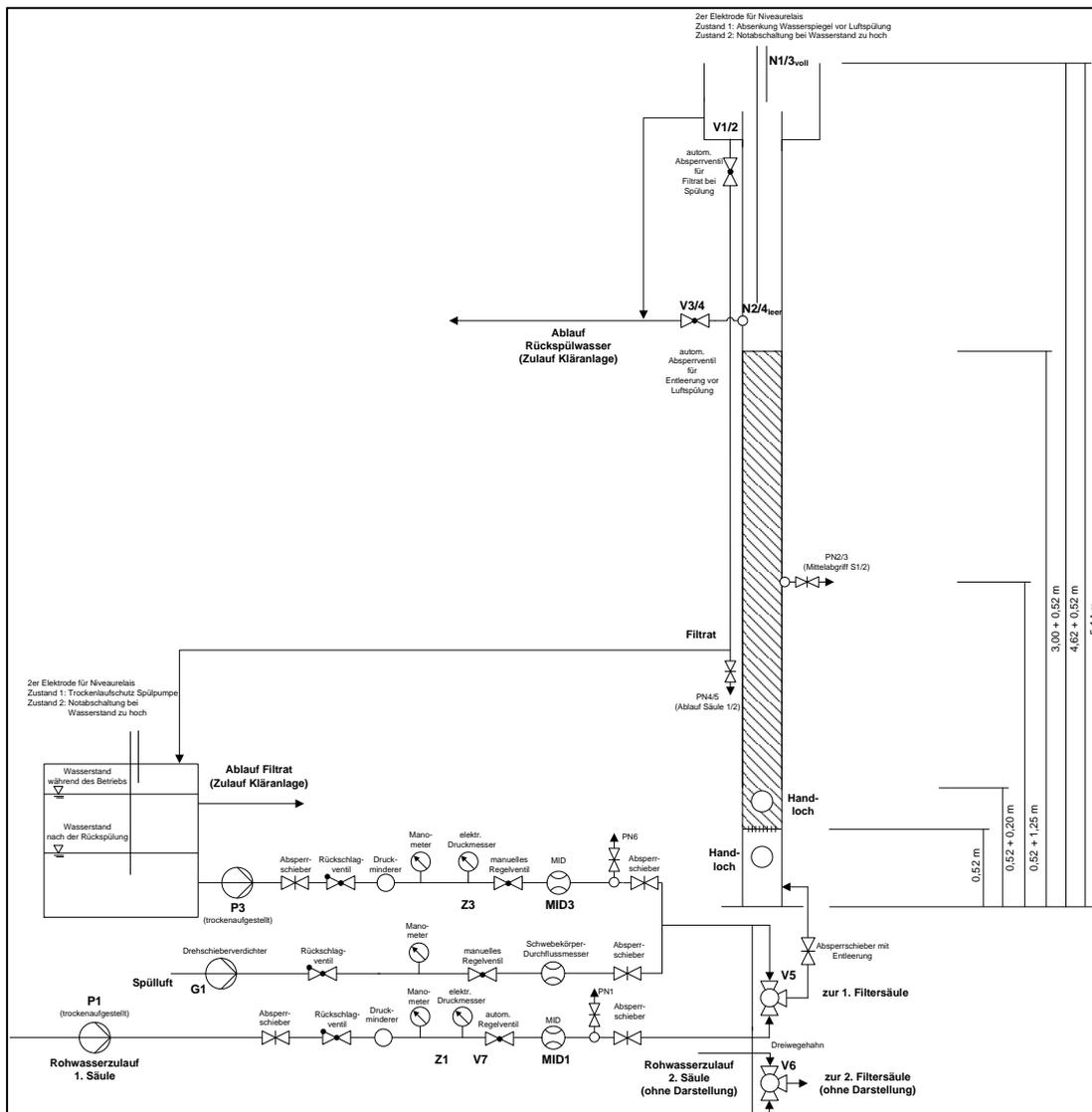


Abbildung 5-1 Verfahrensschema der HT-Adsorber auf der Kläranlage Rodenkirchen

Es wurden zwei Adsorber parallel betrieben, um zwei unterschiedliche GAK gleichzeitig auf deren Eignung zu untersuchen. Dabei wurden Proben im gemeinsamen Zulauf der Adsorber (Probenentnahmestelle „Ablauf Nachklärung“), an den Mittelabgriffen (Probenentnahmestellen: „Mittelabgriff GAK1“ und „Mittelabgriff GAK2“) und an den Abläufen der Adsorber (Probenentnahmestellen: „Ablauf GAK1“ und „Ablauf GAK2“) entnommen.

Die Adsorber vor der Inbetriebnahme und die technischen Spezifikationen sind in Abbildung 5-2 und Tabelle 5-2 dargestellt. Auf die Angabe von Jodzahl und BET-Oberfläche als traditionell verwendeten Kennzahlen wurde verzichtet, da sie keine gute Korrelation mit der Adsorption von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser zeigen (Benstoem and Pinnekamp 2017).



Abbildung 5-2 Halbtechnische Adsorber auf der KA Rodenkirchen
(hier noch ohne GAK während der Inbetriebnahme)

Tabelle 5-2 Spezifikationen der halbtechnischen Adsorber und der verwendeten GAK

| | Adsorber 1 | Adsorber 2 |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| Verwendete Wassermatrix | Ablauf Nachklärung Klärwerk Rodenkirchen | |
| Filtrationsfläche | 0,064 m ² | |
| Material der Adsorber | Acrylglas | |
| Verwendete GAK | AquaSorb 5000, Fa. Jacobi Carbon | Hydraffin AR, Fa. Donau Carbon |
| Rohstoff der GAK | Braunkohle | Braun- und/oder Steinkohle |
| Körnung der GAK | 8x30 mesh | |
| Betthöhe GAK | 2,5 m (Mittelabgriff bei 1,25 m) | |
| Filtrationsrichtung | aufwärts | |
| Filtrationsgeschwindigkeit | konstant 5 m/h | |
| Durchsatz | 0,32 m ³ /h | |
| Kontaktzeit EBCT Mittelabgriff | 14 min | 14 min |
| Kontaktzeit EBCT Ablauf | 31 min | 31 min |

In Tabelle 5-3 sind die aus den halbtechnischen Adsorbern entnommenen Proben mit den jeweils durchgesetzten Bettvolumina dargestellt. Analog zu den hier dargestellten Proben erfolgt jeweils eine Probenentnahme aus dem gemeinsamen Zulauf der Adsorber (Ablauf Nachklärung). Am 25.11.2014 und am 02.12.2014 wurden noch an beiden Mittelabgriffen und an den Abläufen der Adsorber Proben entnommen. Alle weiteren Proben bis einschließlich 29.09.2015 wurden nur an den Mittelabgriffen entnommen, da hier aufgrund der kurzen Kontaktzeit (14 min) ein schnellerer Durchbruch durch das GAK-Bett erwartet werden kann. Insgesamt wurden bei beiden Adsorbern Bettvolumina (BV) von etwas über 20.000 [m³Wasser/m³GAK] durchgesetzt.

Tabelle 5-3 Entnommene Proben aus den halbtechnischen Adsorbern auf der KA Rodenkirchen für das Projekt BioMon mit den jeweils durchgesetzten Bettvolumina zum Zeitpunkt der Probenentnahme.

| Entnahmedatum | Adsorber 1 (Mittelabgriff GAK1) [m ³ Wasser/m ³ GAK] | Adsorber 2 (Mittelabgriff GAK2) [m ³ Wasser/m ³ GAK] | Adsorber 1 (Ablauf GAK1) [m ³ Wasser/m ³ GAK] | Adsorber 2 (Ablauf GAK2) [m ³ Wasser/m ³ GAK] |
|---------------|--|--|---|---|
| 25.11.2014 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 02.12.2014 | 537 | 537 | 268 | 269 |
| 13.01.2015 | 2.504 | 2.508 | | |
| 10.02.2015 | 4.066 | 4.076 | | |
| 17.03.2015 | 6.923 | 6.949 | | |
| 07.04.2015 | 8.786 | 8.823 | | |
| 26.05.2015 | 10.596 | 10.644 | | |
| 16.06.2015 | 12.517 | 12.578 | | |
| 14.07.2015 | 14.805 | 14.880 | | |
| 04.08.2015 | 16.138 | 16.220 | | |
| 01.09.2015 | 18.243 | 18.337 | | |
| 29.09.2015 | 20.418 | 20.522 | | |

5.1.2 Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)

Die Kläranlage „AOL“ wird vom ostwestfälischen Abwasserverband Obere Lutter (AOL) betrieben und reinigt die Abwässer der Stadt Bielefeld (86 %) und der Stadt Gütersloh (14 %). Sie hat eine Ausbaugröße von 380.000 EW und eine Anschlussgröße von ca. 75.000 Einwohnern und 110.000 Einwohnergleichwerten. Bei Trockenwetter wird eine Abwassermenge von ca. 18.000 m³/Tag gereinigt. Das kommunale Klärwerk weist einen hohen industriellen Abwasseranteil von 65 % auf. Es ist eine zweistufige, mechanisch biologische Abwasserreinigungsanlage mit einer nachgeschalteten Festbett-denitrifikation und einer Flockungsfiltration (Typ BIOFOR). Die Flockungsfiltration besteht aus 10 Kammern mit

jeweils 40 m² Filtrationsfläche. Das gereinigte Abwasser wird in die Obere Lutter, einem Nebenfluss der Ems, eingeleitet.

Im Rahmen eines Projektes zur "CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett" (2011 bis 2014) wurden insgesamt 3 Filterkammern zu Aktivkohleadsorbern umgerüstet. Das Projekt wurde vom MKULNV gefördert. In einer ersten Projektphase (2011 bis 2012) erfolgte zunächst der Umbau einer Kammer (Filterzelle 5 = GA5). Nach 14,5 Monaten sehr erfolgreichen Betriebes wurde im Rahmen einer zweiten Projektphase der Ausbaugrad der Adsorptionsstufe auf drei Adsorber erweitert (Umrüstung der Filterzellen 3 und 4 zu GA3 und GA4). Die erschöpfte GAK aus GA5 wurde ausgebaut, reaktiviert und wieder in den Filter eingebracht. In der zweiten Projektphase wurden die drei Großadsorber (GA) parallel über einen Zeitraum von ca. 16 Monaten betrieben. Danach erfolgte nacheinander die Reaktivierung der Aktivkohle aus allen drei Adsorbern. Der nachfolgende großtechnische Betrieb der Adsorptionsstufe mit der reaktivierten Aktivkohle wurde anfangs vom IWW noch analytisch begleitet, so dass zu Beginn des Projektes BioMon die drei Adsorber für die toxikologischen Untersuchungen verwendet werden konnten. Die technischen Spezifikationen der drei Adsorber sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Die durchgesetzten Bettvolumina (BV) bis zur jeweiligen Probenentnahme können Tabelle 5-5 entnommen werden. Zwischenzeitlich wurde eine zweite Erweiterung der Adsorberanzahl auf aktuell 5 vorgenommen.

Ab Januar 2015 wurde nur noch die Beprobung von GA4 und GA5 durchgeführt. Im September 2015 erfolgte die Außerbetriebnahme von GA5, da die Aktivkohle reaktiviert werden musste. Im Dezember folgte GA4. Nach Neubefüllung mit Reaktivat wurde keiner der GA mehr beprobt, da von keinem öko-toxikologischen Effekt ausgegangen wurde. Der Adsorptionsprozess des Filters beginnt von vorne und die Adsorptionsfronten werden wieder neu aufgebaut und durchlaufen den Filter von unten nach oben. Erfahrungsgemäß sind die Filtrate in den ersten Betriebsmonaten frei von Spurenstoffen.

Tabelle 5-4 Spezifikationen der großtechnischen Adsorber auf der Kläranlage „Obere Lutter“

| | GA3 | GA4 | GA5 |
|-------------------------------------|---|--|-----|
| Verwendete Wassermatrix | Ablauf Festbettdenitrifikation | | |
| Filtrationsfläche [m ²] | 40,5 | | |
| Material der Adsorber | Beton | | |
| Verwendete GAK | reaktivierte AquaSorb 5000, Fa. Jacobi Carbons | 2x reaktivierte AquaSorb 5000, Fa. Jacobi Carbons | |
| Rohstoff der GAK | Braunkohle bzw. Lignite | | |
| Körnung der GAK [mesh] | 8x30 | | |
| Betthöhe GAK [m] | 2,5 | | |
| Filtrationsrichtung | aufwärts | | |
| Filtrationsgeschwindigkeit [m/h] | dynamisch 2 – 8 (im Mittel 3,6) | | |
| Durchsatz [m ³ /h] | 81 - 324 | | |
| Kontaktzeit EBCT [min] | 75 - 19 | | |

Tabelle 5-5 Durchgesetzte BV zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenentnahme in den GA der Kläranlage „Obere Lutter“

| Entnahmedatum | GA3 | GA4 | GA5 |
|---------------|--|--|--|
| | [m ³ Wasser/m ³ GAK] | [m ³ Wasser/m ³ GAK] | [m ³ Wasser/m ³ GAK] |
| 10.12.2014 | 1.736 | 4.475 | 6.536 |
| 11.06.2015 | | 8.445 | 10.735 |
| 20.10.2015 | | 12.460 | Außer Betrieb am 16.09.2015 |
| 10.11.2015 | | 13.053 | |
| 01.12.2015 | | 13.745 | |
| | | Außer Betrieb am 04.12.2015 | |

5.1.3 Kläranlage Gütersloh-Putzhagen

Das Hauptklärwerk Putzhagen der Stadt Gütersloh liegt am westlichen Stadtrand, hat eine Ausbaugröße von 150.600 EW und eine Anschlussgröße von 145.000 EW. Die Kläranlage besteht aus den üblichen Reinigungsstufen Vorklärung, Belebung, Nachklärung. Das biologisch gereinigte und in den Nachklärbecken weitgehend von Feststoffen befreite Abwasser fließt in die Flockungsfiltration, wo die restlichen Phosphorverbindungen entfernt

werden. Das so gereinigte Abwasser wird in den Vorfluter „Dalke“, einen Nebenfluss der Ems eingeleitet.

Die insgesamt 9 Flockungsfilter vom Typ „BIOFOR“ werden von unten nach oben durchströmt und haben eine Filterfläche von insgesamt ca. 370 m². Im Rahmen des Projektes „Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle im Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen“ wurden zwei der Filterkammern zu GAK-Adsorbern umgerüstet und die damit erreichbare Spurenstoffelimination großtechnisch untersucht. Das Projekt wurde vom MKULNV gefördert. Nachdem sich in einer ersten Versuchsphase die Festbettadsorption mit GAK als ein effizientes und für den Praxisbetrieb geeignetes d.h. robustes Reinigungsverfahren erwiesen hatte, wurde eine zweite Phase angeschlossen (2015 bis 2016), bei der die Auswirkung des Reaktivierungsprozesses auf die Leistungsfähigkeit der GAK im Fokus stand: Ein Adsorber wurde daher mit Frischkohle und der andere mit Reaktivat des gleichen GAK-Typs befüllt. Beide wurden der Flockungsfiltration nachgeschaltet.

Parallel zu den beiden Großadsorbern (GA) wurde ein Kleinadsorber mit Frischkohle des gleichen GAK-Typs betrieben (Filtersäule mit einem Innendurchmesser von $d_i = 190$ mm und einer Filterfläche von $A_i = 0,0283$ m²), um den Einfluss einer höheren Filtergeschwindigkeit bzw. geringerer Leerbettkontaktzeiten untersuchen zu können. Die Betttiefe des Kleinadsorbers beträgt wie bei den GA 2,75 m und entspricht somit dem großtechnischen Maßstab.

Sowohl die Prozesse der beiden GA als auch des Kleinadsorbers wurden im Projekt BioMon genutzt, um Proben für die Untersuchungen mit der Biotestbatterie zu gewinnen. Das Verfahrensschema für alle Versuche inklusive der Kleinfiltersäule und der genutzten Probenentnahmestellen ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Tabelle 5-6 enthält die technischen Daten der drei Adsorber.

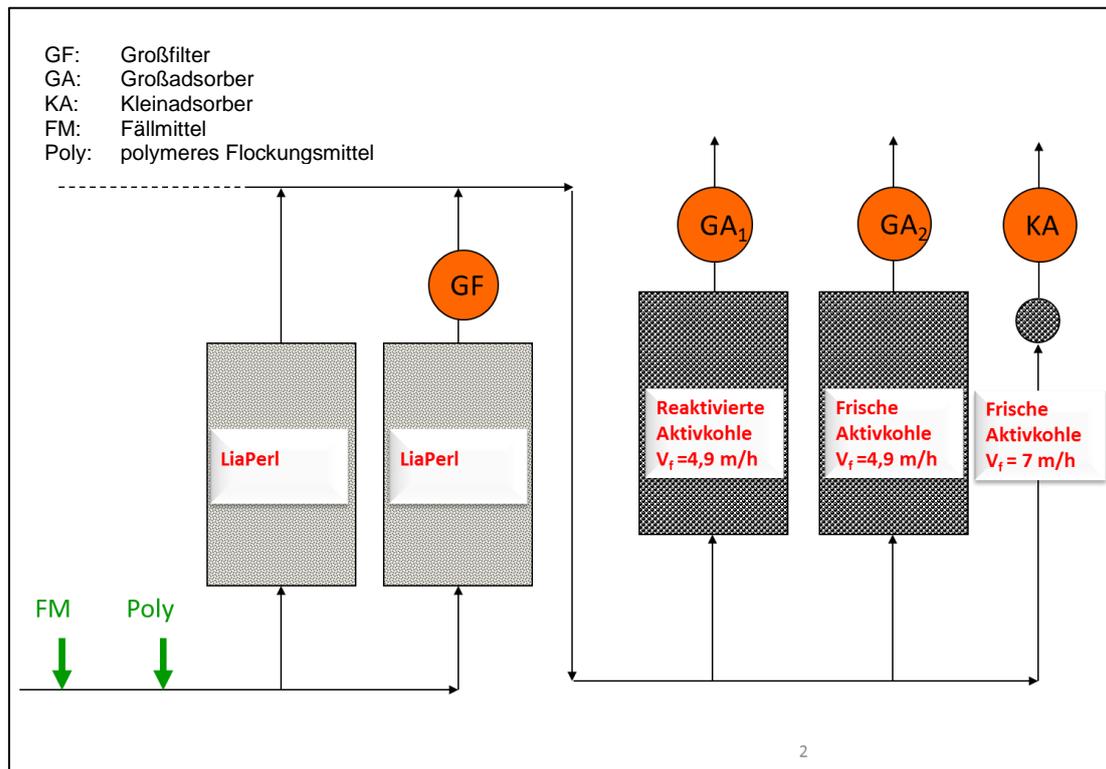


Abbildung 5-3 Verfahrensschema für die Versuche im groß- und halbtechnischen Maßstab inklusive der Probenentnahmestellen (●) und mit den im Mittel realisierten Filtergeschwindigkeiten (Beschickung mit dem Ablauf der Nachklärung, Flockungsfiltration über den Blähton LiaPerl®)

Tabelle 5-6 Spezifikationen der Adsorber auf der Kläranlage Putzhagen

| | GA 1 | GA 2 | Kleinadsorber |
|-------------------------------------|--|---|---------------|
| Verwendete Wassermatrix | Ablauf Flockungsfiltration | | |
| Filtrationsfläche [m ²] | 41 | | 0,028 |
| Material der Adsorber | Beton | | Klarsicht-PVC |
| Verwendete GAK | Reaktivierte Hydrarffin AR, Fa. Donau Carbon | Frische Hydrarffin AR, Fa. Donau Carbon | |
| Rohstoff der GAK | Braun- und Steinkohle | | |
| Körnung der GAK [mesh] | 8x30 | | |
| Bethöhe GAK [m] | 2,75 | | |
| Filtrationsrichtung | aufwärts | | |
| Filtrationsgeschwindigkeit [m/h] | konstant mit überwiegend 5 m/h, zwischenzeitlich für vier Monate 2,5 m/h | | 3,5-12 |
| Durchsatz [m ³ /h] | 200 und 100 | | 0,08-0,33 |
| Kontaktzeit EBCT [min] | 33 und 66 | | 14-47 |

An den in Abbildung 5-3 orange dargestellten Entnahmestellen wurden in regelmäßigen Abständen Proben für die Analytik entnommen. Die durchgesetzten BV bis zum jeweiligen Probenentnahmedatum können Tabelle 5-7 entnommen werden. Insgesamt wurden in den beiden GA jeweils rund 20.000 BV und im Kleinadsorber rund 25.000 BV durchgesetzt.

Tabelle 5-7 Durchgesetzte Bettvolumina (BV) zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenentnahme in den Großadsorbern (GA) und im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen

| Entnahmedatum | GA 1 | GA 2 | Kleinadsorber |
|---------------|--|--------|------------------------------|
| | [m ³ Wasser/m ³ GAK] | | |
| 16.01.2015 | 486 | 492 | 362 |
| 13.02.2015 | 1.688 | 1.691 | 1.444 |
| 10.04.2015 | 4.050 | 4.052 | 4.339 |
| 05.06.2015 | 5.688 | 5.687 | 7.235 |
| 03.07.2015 | 6.242 | 6.241 | 8.683 |
| 29.07.2015 | 6.798 | 6.789 | 10.028 |
| 02.09.2015 | 7.526 | 7.510 | 12.975 |
| 30.09.2015 | 8.598 | 8.564 | 15.389 |
| 22.10.2015 | 9.509 | 9.461 | 17.664 |
| 18.11.2015 | 10.602 | 10.543 | 20.456 |
| 09.12.2015 | 11.486 | 11.414 | 22.473 |
| 06.01.2016 | 12.668 | 12.604 | 24.809 |
| 02.03.2016 | 14.959 | 14.891 | Außer Betrieb am 5.2.2016 |
| 27.04.2016 | 17.224 | 17.156 | |
| 06.07.2016 | 20.124 | 20.023 | |

5.1.4 Schnellfiltertests

Die erforderliche Zeit zur Durchführung von halb- und großtechnischen Adsorptionsversuchen, die je nach Fragestellung bzw. gewähltem Grenzkriterium bis über einem Jahr liegen kann, lässt sich nur durch Verringerung der GAK-Filterbetthöhe L_F und/oder durch Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit v_F beschleunigen. Damit würde jedoch zwangsläufig die Kontaktzeit (EBCT, englisch für empty bed contact time) verringert und damit ein wesentlicher kinetischer Einflussfaktor verändert werden, so dass die so erzielten Ergebnisse nicht mehr der Realität entsprechen.

Um die aus der Verringerung der EBCT resultierende ungünstigere Kinetik wieder auf ein höheres oder – im besten Fall – auf das gleiche Niveau zu bringen, wurden bereits in den frühen 80er Jahren Versuche durchgeführt, um dies durch Verwendung eines geringeren Korndurchmessers zu erreichen (Bilello and Beaudet 1983). Erst Berrigan (1985) konnte

jedoch mit Hilfe einer Dimensionsanalyse die entscheidende Größe – den GAK-Korndurchmesser – theoretisch ableiten und damit Bemessungsmodelle formulieren, die unter bestimmten Annahmen die Auslegung von sogenannten Schnellfiltern (RSSC, englisch für Rapid Small Scale Columns) im Labormaßstab zur Simulation von Realfiltern (halb- oder großtechnischen GAK-Filtern) ermöglichen. Die Modelle sollen die Voraussetzung dafür schaffen, einen Schnellfilter (SF) unter Verwendung einer GAK mit geringerem Korndurchmesser auszulegen, der in der Lage ist, den zu simulierenden Realfilter (RF = halb- oder großtechnischer GAK-Filter) hinsichtlich der zu erwartenden Durchbruchkurven abzubilden.

Die Kontaktzeit EBCT steht nach Berrigan (1985) beim CD-Modell (Modell Constant Diffusivity) im quadratischen Zusammenhang zum GAK-Durchmesser von SF und RF, so dass sich schreiben lässt:

$$EBCT_{SF} = EBCT_{RF} \cdot \left[\frac{d_{GAK,RF}}{d_{GAK,SF}} \right]^2 \quad [h] \quad \text{Gleichung 1}$$

$EBCT_{RF}$ = Kontaktzeit EBCT im GAK-Bett des RF [h]

$EBCT_{SF}$ = Kontaktzeit EBCT im GAK-Bett des SF [h]

$d_{GAK,RF}$ = Korndurchmesser der GAK im RF [m]

$d_{GAK,SF}$ = Korndurchmesser der GAK im SF [m]

Die Leerbettgeschwindigkeit, mit dem der SF zu betreiben ist, um den RF abzubilden, ergibt sich aus dem Verhältnis der GAK-Durchmesser zueinander wie folgt:

$$v_{SF} = v_{RF} \cdot \frac{d_{GAK,RF}}{d_{GAK,SF}} \quad [m/h] \quad \text{Gleichung 2}$$

v_{RF} = Leerrohrgeschwindigkeit im RF [m/h]

v_{SF} = Leerrohrgeschwindigkeit im SF [m/h]

Die GAK-Betthöhe im Schnellfilter ergibt sich dann wie folgt:

$$h_{SF} = EBCT_{SF} \cdot v_{SF} \quad [m] \quad \text{Gleichung 3}$$

Die Schnellfiltertests (SFT) im Projekt BioMon wurden entsprechend der nachfolgenden Tabelle 5-8 bemessen.

Tabelle 5-8 Auslegung der Schnellfilter (SF) und Vergleich mit dem dadurch simulierten Realfilter (RF)

| Parameter | Einheit | RF | Einheit | SF |
|---------------------------------|---------------------|-------|--------------------|--------|
| Filterdurchmesser d_F | [m] | | [mm] | 7,60 |
| Filterhöhe h_F | [m] | 1,25 | [mm] | 249,00 |
| Volumenstrom Q_F | [m ³ /h] | 52,50 | [l/h] | 0,73 |
| mittlerer Korndurchmesser d_p | [mm] | 1,50 | [mm] | 0,19 |
| Filterfläche A_F | [m ²] | 26,25 | [mm ²] | 45,37 |
| Filtervolumen V_F | [m ³] | 32,81 | [mm ³] | 11,31 |
| Filtergeschwindigkeit v_F | [m/h] | 2,00 | [m/h] | 16,04 |
| Leerbettverweilzeit EBCT | [min] | 60,00 | [min] | 0,93 |

Für die Schnellfiltertests im Projekt BioMon wurde die Anlage in einen Anlagencontainer mit einem integrierten Vorlagenbehälter platziert. Der Aufbau und die Steuerung der Kleinsäulenschnellfiltertestanlage werden in der folgenden Abbildung 5-4 veranschaulicht.

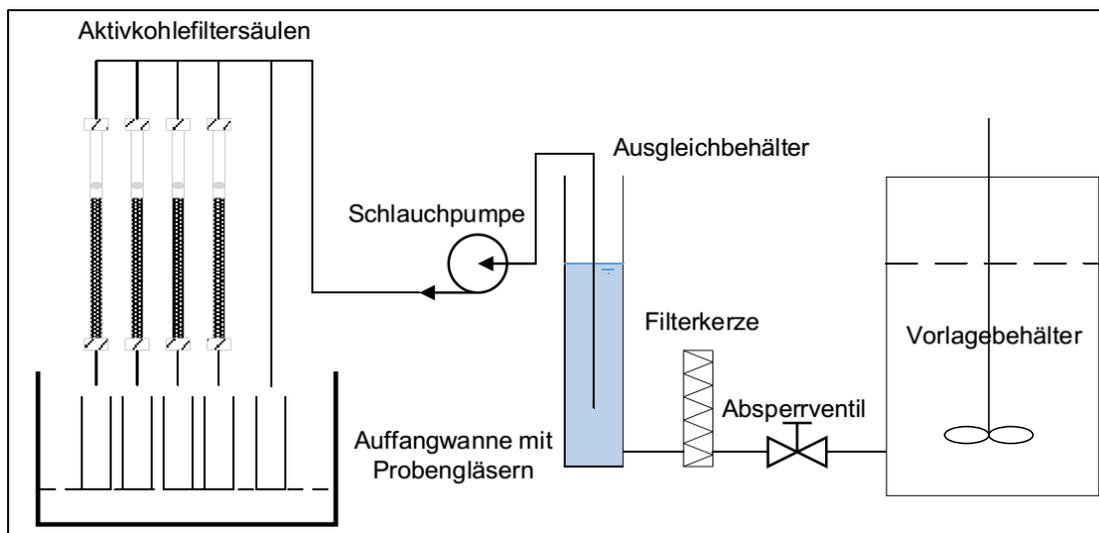


Abbildung 5-4 Aufbau der Versuchsanlage für die Schnellfiltertests (SFT)

Für die einzelnen Versuche wurden drei Behältnisse verwendet. Der festinstallierte Vorlagebehälter neben der Filteranlage wurde für das Gemisch aus 400 mg/L 1H-Benzotriazol (BTZ) und 400 mg/L Diclofenac (DCF) mit 1 m³ Aachener Trinkwasser (Modellwasser) genutzt und während der Versuche nicht verändert. Durch die Benutzung des Rührwerkes konnte eine vollständige Durchmischung während der Versuchsabläufe erreicht werden.

Bei den nicht dargestellten Behältnissen handelt es sich um 110 Liter Tanks aus Kunststoff, die zur Mischung der verschiedenen Gemische von jeweils 400 mg/L DCF sowie 400 mg/L BTZ mit sowohl Trink- als auch Abwasser und einem Gemisch mit der doppelten Stoffbeladung aus je 400 mg/L DCF und BTZ mit Abwasser gemischt wurden. Die jeweiligen verwendeten Stofflösungsmengen beliefen sich auf je maximal 100 Liter pro Versuch. Das Stoffgemisch aus Modellwasser, Benzotriazol und Diclofenac, welches in dem Vorlagebehälter gemischt wurde, floss im freien Gefälle durch einen Glasfaserkerzenfilter in das Ausgleichsrohr, um ein konstantes Druckniveau aufrecht zu erhalten. Gleichermäßen galt dies für das in der zweiten Versuchsreihe verwendete Abwasser, welches sich in einem Intermediate Bulk Container (IBC) außerhalb des Containers befand.



Abbildung 5-5 Im Container aufgebaute SFT-Anlage mit vier SF Säulen (links, Nr. 1-4) und Mehrkanalschlauchpumpe (rechts)

Die angeschlossene Watson-Marlow 205 S Schlauchpumpe förderte über die Schläuche (Tygon-Pumpenschläuche, ID = 2,79 mm, Wandstärke WD = 0,86 mm) das Gemisch in die Filtersäulen (Abbildung 5-5). Die Zulaufschläuche vom Vorlagebehälter zur Pumpe und von der Pumpe zur Säule (ID = 3,18 mm, WD = 1,59 mm) sind aus PTFE gefertigt und wurden zur Vermeidung von Biofilmen durch Lichteinwirkung mit Aluminiumfolie lichtdicht eingewickelt. An die Schläuche waren die parallel an dem Stativ hängenden Glassäulen (ID = 7,9 mm) mit den Filtereinheiten angeschraubt. Dort durchströmte das Gemisch die einzelnen Filter vertikal von oben nach unten und wurde nach dem Austritt in einer Auffangwanne gesammelt und in den Kanal abgeleitet.

Für den Betrieb der Schnellfiltertests wurden die GAK AquaSorb 5000 und Hydriffin AR nach den Arbeitsabläufen aus der Norm DIN EN 12915-1 aufbereitet und bei 105 °C im Ofen getrocknet. Der Prozess der Aufmahlung wurde mit Hilfe der Kugelmühle Retsch (Typ S1) durchgeführt, worauf die Aktivkohlen anschließend in einer Vibrationssiebmaschine der Fa. Retsch (Typ Vibro) gesiebt wurde. Zur Herstellung des für die Modellbildung erforderlichen Kornspektrums wurden die GAK durch die Lochweiten 125 µm, 140 µm, 150 µm, 160 µm, 200 µm und 250 µm klassiert. Der Anteil der GAK mit Durchmessern < 125 µm und > 250 µm kann nicht für die Schnellfiltertests verwendet werden und wurde daher verworfen. Die einzelnen Größenfraktionen wurden eingewogen und die Sieblinie der beiden Kohlen ermittelt, welche in der Abbildung 5-6 dargestellt sind. Mit Hilfe der Sieblinien der aufbereiteten Aktivkohlen konnte der mittlere Korndurchmesser von 0,168 mm für AquaSorb 5000 und 0,162 mm für Hydriffin AR ermittelt werden. Die Berechnung erfolgte, indem der Prozentsatz der einzelnen Kornfraktionen bzw. Lochweiten mit der Korngröße aufsummiert wurden.

Die bei dem Aufmahlungsprozess entstandene Pulveraktivkohle, die noch an den GAK-Körnern haftet (< 125 µm) ist für den Prozess der Schnellfiltertests zwingend aus der aufbereiteten Aktivkohle zu entfernen, weil die feinen Kohlenanteile schnell aus den Aktivkohlefiltersäulen ausgespült werden und den späteren Analyseprozess stören können. Gleichzeitig müssen die aufschwimmenden Aktivkohlepartikel aus dem aufgemahlene Gut entfernt werden. Deshalb wurde die Aktivkohle durch einen in Reinstwasser durchgeführten Waschvorgang gereinigt. Für den Reinigungsprozess wurden 400 ml entionisiertes Wasser und 150 ml der aufgemahlene GAK in einem Becherglas vermischt und mit einem Glasstab verrührt. Nach einigen Sekunden wurde das Überstandwasser oberhalb der abgesetzten Aktivkohle vorsichtig abgegossen. Der Waschprozess wurde solange wiederholt, bis keine Trübung des Reinstwassers mehr erkennbar war. Anschließend musste die Aktivkohle im Ofen bei 105 °C für 24 h getrocknet und später in Glasflaschen zur Aufbewahrung abgefüllt werden.

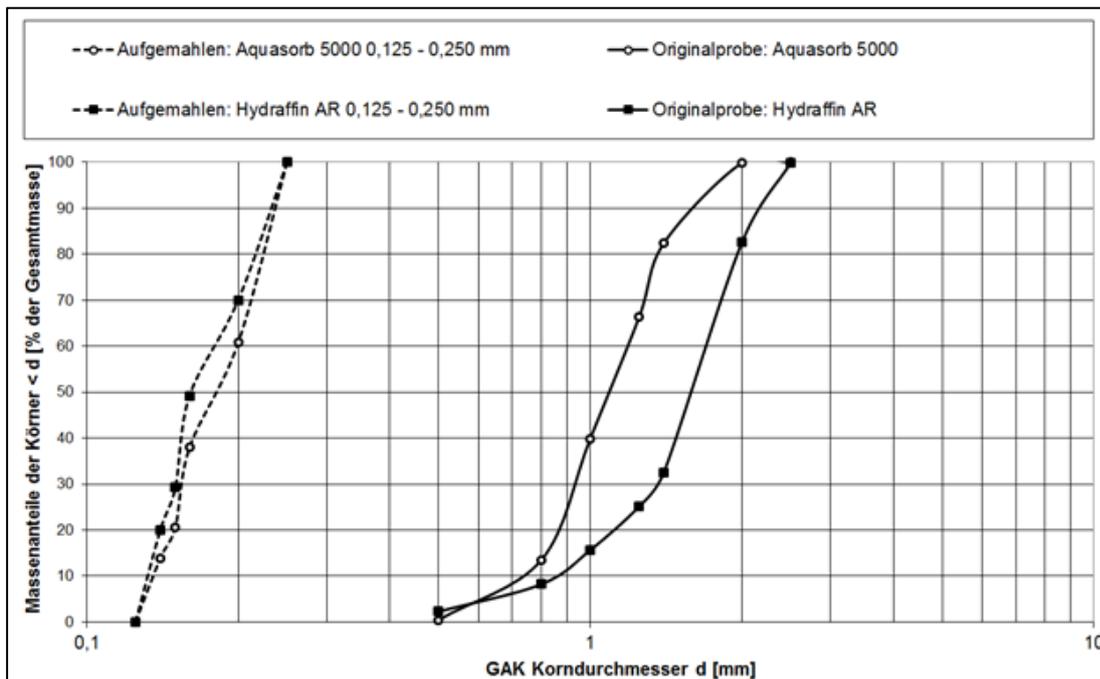


Abbildung 5-6 Sieblinie der Original-GAK und der für die SFT aufgemahlenen GAK

Eine Filterhöhe von 249 mm wird für die Durchführung der Filtration im Labormaßstab benötigt (Tabelle 5-8). Für jeden Versuch wurden für jede Aktivkohlesorte separat die 50 cm langen Glasfiltersäulen nach dem folgenden Schema aufgebaut und konditioniert:

1. Glaswolle in den unteren Teil der Glassäule einführen. Diese dient als Rückhalt für die Aktivkohle, sodass sie nicht ausgewaschen werden kann.
2. Die trockene Aktivkohle bis auf die gewünschte Füllhöhe mit einem Trichter in die Säule einfüllen (249 mm).
3. Die Säule vorsichtig auf eine Gummimatte klopfen, damit sich die Kohle setzen kann. Dabei immer wieder Aktivkohle nachfüllen, bis die notwendige Filtersäulenhöhe erreicht und konstant bleibt.
4. Glaswolle auf die Oberseite des Aktivkohlefilters ausstopfen. Diese bewirkt, dass das Wasser gleichmäßig über den Filter verteilt wird.
5. Vor dem Anfahren der Anlage sollte die Filtersäule mehrere Stunden (24 h) mit Reinstwasser benetzt werden, sodass die Lufteinschlüsse zwischen und innerhalb der Kohle verdrängt werden und die Kohle praktisch vollständig benetzt ist.

In Tabelle 5-9 sind die mit den Schnellfiltertests durchgeführten Versuchsreihen dargestellt. Alle Versuchsreihen wurden mit GAK1 und GAK2 (AquaSorb 5000 und Hydraffin AR) durchgeführt. Das Modellwasser wurde durch Dotierung der Spurenstoffe Diclofenac (400 mg/L) und 1H-Benzotriazol (400 mg/L) in Aachener Trinkwasser hergestellt.

Tabelle 5-9 Versuchsreihen der Schnellfiltertests mit Modellwasser und Abwasser der Kläranlage Putzhagen, Dotierung von Diclofenac (DCF) und 1H-Benzotriazol (BTZ)

| Versuchsreihe | Versuch | Matrix |
|---------------|---|--------------|
| MW-1 | Zeitgleiche Adsorption von DCF und BTZ | Modellwasser |
| MW-2a | Verdrängung von BTZ durch DCF | Modellwasser |
| MW-2b | Verdrängung von DCF durch BTZ | Modellwasser |
| AW-3 | Verdrängung von DCF durch BTZ von einem bereits mit Abwasser beladenen Adsorber | Abwasser |

5.2 Analytik für die Spurenstoffelimination (IWW)

Die Bestimmung der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe, Haushalts- und Industriechemikalien erfolgte am IWW mittels moderner Analysengeräte nach genormten Verfahren in der Wasserphase. Die für die einzelnen Spurenstoffe angewandten Normmethoden (einschließlich der hierin beschriebenen Probenvorbereitung und Anreicherungsschritte) sind in Tabelle 5-10 aufgeführt. Die Proben wurden bis zur weiteren Probenvorbereitung und Analyse in Glasflaschen kühl und dunkel bei $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ gelagert.

Die Normmethoden, einschließlich der Probenlagerung, wurden ebenfalls für die Proben der Schnellfiltertests angewandt.

Tabelle 5-10 Methoden der Spurenstoffanalytik am IWW

| Stoff | Stoffgruppe | Analytische Methode | Norm | Bestimmungsgrenze (µg/L) |
|--------------------------|------------------------|---|----------------------------|--------------------------|
| Clarithromycin | Antibiotika | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,05 |
| Sulfamethoxazol | Antibiotika | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,01 |
| N4-Acetylsulfamethoxazol | Metabolit | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,05 |
| Atenolol | Betablocker | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,01 |
| Metoprolol | Betablocker | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,01 |
| Sotalol | Betablocker | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,01 |
| Diclofenac | Analgetikum | GC-MS ² | DIN EN ISO 15913 (DEV-F20) | 0,01 |
| Ibuprofen | Analgetikum | GC-MS ² | DIN EN ISO 15913 (DEV-F20) | 0,01 |
| Naproxen | Analgetikum | GC-MS ² | DIN EN ISO 15913 (DEV-F20) | 0,01 |
| Carbamazepin | Antikonvulsivum | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | DIN 38407-F47 | 0,01 |
| 1H-Benzotriazol | Korrosionsschutzmittel | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | analog DIN 38407-F47 | 0,002 |
| 4-Methylbenzotriazole | Korrosionsschutzmittel | LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion | analog DIN 38407-F47 | 0,002 |

¹ Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrische Detektion

² Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

5.3 Analytik für die Spurenstoffelimination (ISA)

5.3.1 Halbtechnische Adsorber der KA Rodenkirchen

Für die Untersuchung der Spurenstoffe wurden die Proben bis zur Analyse in Glasflaschen kühl und dunkel bei 4 °C ± 2 °C bis zur weiteren Probenvorbereitung gelagert. Für die Bestimmung der verschiedenen Mikroschadstoffe wurde nach Anreicherung (Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific) und Clean-up die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HPLC-MSⁿ, LTQ Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Fisher Scientific) angewandt. Die Ionisierung erfolgte je nach Untersuchungsgruppe mit negativer oder positiver APC Ionisierung (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck). Die Probenvorbereitung und analytischen Details sind dem Anhang zu entnehmen. Die Analytik umfasste ebenfalls die in Tabelle 5-10 gelisteten Spurenstoffe.

5.3.2 Schnellfiltertests

Für die Ermittlung der Diclofenac und 1H-Benzotriazol Stoffkonzentrationen wurde eine simultane UV-Zweikomponentenanalyse angewandt (Ruhl, Zietzschmann et al. 2014). Die Methode eignet sich für eine schnelle Konzentrationsbestimmung von organischen Stoffen wie Pharmaka in großen Versuchsreihen im ppm-Bereich. Für die Analyse der photometrischen Daten wurde ein UV-1650 PC Photometer mit einer 1 cm Küvette der Firma Shimadzu verwendet. Da sich bei Mehrstoffgemischen die Extinktionen bei den ausgewählten Wellenlängen additiv verhalten, wurden zunächst nach der Ermittlung der optimalen Wellenlängen, die Extinktionsanteile von Diclofenac und 1H-Benzotriazol bei 220 und 250 nm bestimmt (Abbildung 5-7) und damit dann Konzentrationen der Stoffe nach Lehmann (1997-2009) ermittelt.

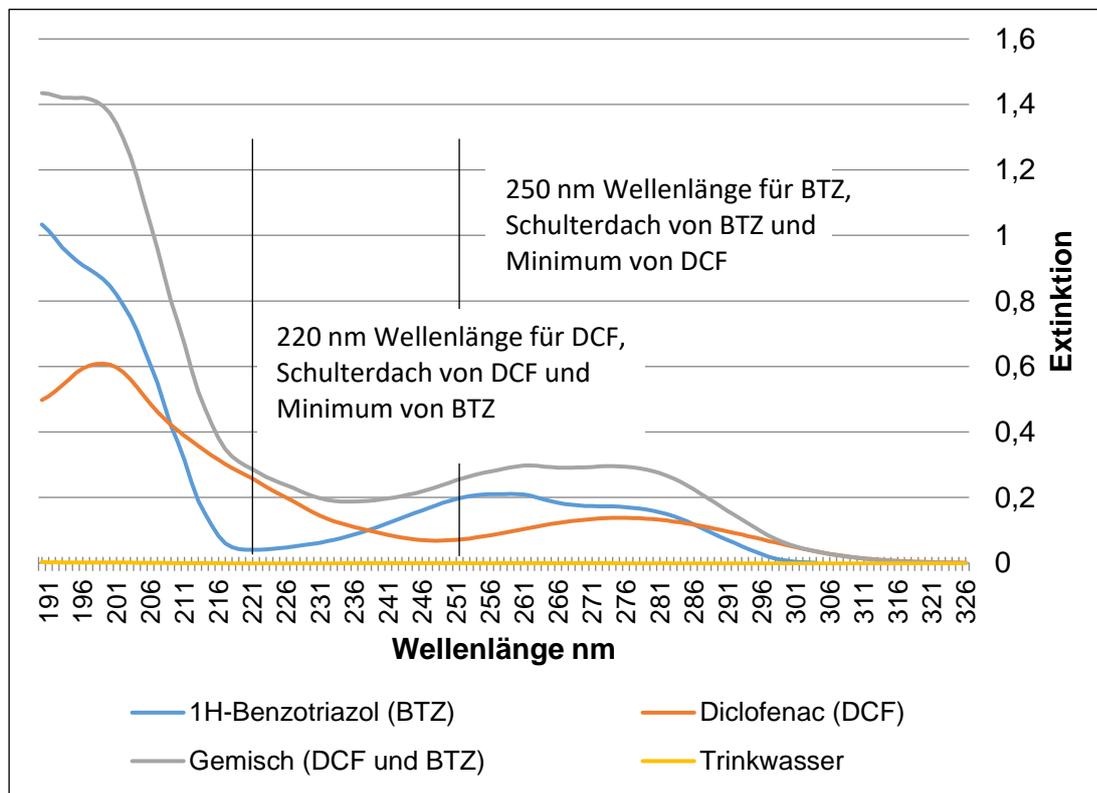


Abbildung 5-7 Bestimmung der notwendigen Wellenlängen für die Stoffkonzentrationsberechnung ($c = 4 \text{ ppm}$)

Durch Messungen der Reinstoffe und des Stoffgemisches in verschiedenen Mischungsverhältnissen und Konzentrationen (4, 40 und 400 ppm) bei 220 und 250 nm wurden nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz die spezifischen Werte der Extinktionskoeffizienten ermittelt und für die Konzentrationsberechnungen verwendet. Tabelle 5-11 zeigt die gute Übereinstimmung der nominalen Konzentration (Soll) zur realen Konzentrationen (Ist).

Tabelle 5-11 Vergleich der mit UV-Zweikomponentenanalyse gemessenen realen Konzentration (Ist) im Modellwasser und der nominalen Konzentration (Soll) im Modellwasser (Rasche 2017). DCF: Diclofenac, BTZ: 1H-Benzotriazol

| DCF 10 % BTZ 90 % | | | | |
|-------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Konzentration [mg/L] | Ist-BTZ [mg/L] | Soll-BTZ [mg/L] | Ist-DCF [mg/L] | Soll-DCF [mg/L] |
| 2 | 1,838 | 1,8 | 0,243 | 0,2 |
| 4 | 3,625 | 3,6 | 0,386 | 0,4 |
| 10 | 8,977 | 9,0 | 0,954 | 1,0 |
| 20 | 18,118 | 18,0 | 1,945 | 2,0 |
| 30 | 26,888 | 27,0 | 3,039 | 3,0 |
| 40 | 37,285 | 36,0 | 3,930 | 4,0 |
| DCF 70% BTZ 30% | | | | |
| Konzentration [mg/L] | Ist-BTZ [mg/L] | Soll-BTZ [mg/L] | Ist-DCF [mg/L] | Soll-DCF [mg/L] |
| 2 | 0,578 | 0,6 | 1,356 | 1,4 |
| 4 | 1,229 | 1,2 | 2,993 | 2,8 |
| 10 | 3,023 | 3,0 | 7,021 | 7,0 |
| 20 | 6,120 | 6,0 | 14,200 | 14,0 |
| 30 | 9,090 | 9,0 | 21,244 | 21,0 |
| 40 | 12,597 | 12,0 | 28,100 | 28,0 |

5.4 MTT-Test (IWW)

Zur Bestimmung der allgemeinen Zellschädigung (MTT) und zur östrogenen Aktivität (ER-CALUX) wurden T47Dluc-Zellen (humane Brustkrebszellen) verwendet. Die Zelllinie wurde in Dulbecco's Modified Eagle Medium: Nutrient Mixture F-12 (DMEM F12) mit 41 mL fötalem Kälberserum (FKS), 3 mL Gentamycin und 5 mL nicht-essenziellen Aminosäuren (MEM-NEAA) bei 37 °C, 5 % CO₂ und 95 % Luftfeuchte kultiviert.

Es wurden 1 x 10⁴ T47Dluc-Zellen in 200 µL DMEM F12 Medium pro Kavität einer 96-Well Mikrotiterplatte für 24 h im Brutschrank bei 37 °C und 5 % CO₂ inkubiert. Anschließend wurde das Medium aus allen Kavitäten entfernt und durch 180 µL frisches Medium mit 20 µL

Prüfsubstanz, 50 µL DMSO in 150 µL Medium (Positivkontrolle) bzw. 200 µL Medium mit (Negativkontrolle) und ohne Zellen (Blank) je Kavität ersetzt. Nach einer Expositionszeit von 24 h wurde das Medium erneut entnommen und durch Zugabe von 100 µL frischem Medium und 10 µL MTT-Stammlösung (0,125 g MTT in 25 mL phosphatgepufferter Salzlösung (PBS)) ersetzt, für 5 Minuten auf einem Horizontalschüttler (350 rpm) gemischt und anschließend für weitere 2 h bei 37 °C, 5 % CO₂ und 95 % Luftfeuchte inkubiert. Abschließend wurde der Überstand entnommen und die Zellen mit 100 µL Lyselösung (99,4 mL Dimethylsulfoxid; 0,6 mL 100 %-Essigsäure; 10 g Natriumdodecylsulfat) lysiert. Mit dem TECAN Spark 10M Multifunktionslesegerät wurde die Absorption bei 595 nm gemessen.

Die Auswertung der Methoden zur Bestimmung der Zytotoxizität erfolgte nach DIN EN ISO 10993-5. Zytotoxische Effekte lagen ab einer Vitalität < 70 % bezogen auf die Negativkontrolle vor.

5.5 ER-CALUX (IWW)

T47Dluc Zellen sind humane Brustkrebszellen, die ein pERetata-Luc Reporter gen enthalten, und so sensitiv auf das Auftreten von östrogen-aktiven Substanzen, nach entsprechender Rezeptorbindung an den östrogen Rezeptor α und östrogen Rezeptor β , reagieren.

Für diesen Test wurden 1×10^4 T47Dluc-Zellen in 100 µL Assay Medium (DMEM F12 Medium, ohne Phenolrot) pro Kavität einer 96-Well Mikrotiterplatte für 24 h im Brutschrank bei 37 °C und 5 % CO₂ und 95 % Luftfeuchte inkubiert. Im Anschluss wurde das Assay Medium abgenommen und durch 100 µL Expositionsmedium ersetzt. Das Expositionsmedium der Proben setzt sich aus 89,9 % Assay Medium, 10 % der Probe und 0,1 % DMSO zusammen. Das Expositionsmedium der Standardreihe setzt sich aus 89,9 % Assay Medium, 0,1 % der jeweiligen 17 β -Estradiol (E2) Konzentration (welche in DMSO gelöst vorliegt) und 10 % sterilem Zellkulturwasser zusammen.

Die Herstellung des Expositionsmediums für das CALUX-Testverfahren ist notwendig, da die finale DMSO-Konzentration der Standardreihe bei 0,1 % liegt. Zur Bestimmung der Östrogenität wurde eine E2-Standardreihe (0 - 8,16 ng/L im Well) auf jeder Mikrotiterplatte angesetzt. Eine DMSO-Kontrolle wurde in jeder Testung ebenfalls gemessen, um die Eigentoxizität des Lösungsmittels auszuschließen. Zusätzlich wurde steriles Zellkulturwasser über einen 0,2 µm Filter filtriert und wie die Proben im Test eingesetzt (Prozesskontrolle), da alle Proben nach Ankunft am IWW über einen 0,2 µm Filter sterilfiltriert wurden.

Nach einer Expositionszeit von 24 h bei 37 °C wurde das Medium aus allen Kavitäten entfernt und durch 50 µL Lyselösung pro Well ersetzt und für 15 Minuten bei Raumtemperatur auf dem

Schüttler inkubiert. Abschließend wurden 30 µL des Lysats in eine weiße 96-Well Platte überführt und 30 µL Glow-Mix hinzugefügt. Von dieser Platte wurde die Lumineszenz am TECAN Spark 10M Multifunktionslesegerät gemessen.

Die Proben der SFT wurden nicht gegenüber T47Dluc-Zellen exponiert. Hierfür wurden ER α -Zellen verwendet. ER α -Zellen exprimieren nur den humanen Östrogenrezeptor alpha in menschlichen osteoblastischen Osteosarkom U2-OS Zellen. Die Exposition erfolgte in Anlehnung an den Normentwurf ISO/DIS 19040-3:2017 (E). Da es sich hierbei um die direkte Exposition der Zellen gegenüber Wasserproben handelt, war eine testspezifische Verdünnung von 1:1,5 möglich. Dies ist ein positiver Aspekt im Vergleich zu den T47Dluc-Zellen, die im Verhältnis 1:10 im Testmedium verdünnt werden mussten. Ein weiterer Vorteil ist die Verhinderung des cross-talk bei den ER α -Zellen. Dadurch werden keine Glucocorticoide als falsch positives östrogenes Wirkpotential erfasst, wie dies bei den T47Dluc-Zellen der Fall sein kann. Der größte Vorteil bei der direkten Exposition gegenüber Wasserproben ist das Erreichen einer Bestimmungsgrenze von 0,7 ng EEQ/L im ER α -CALUX (Gehrmann, Bielak et al. 2016).

5.6 umuC-Test (IWW)

Der umuC-Test wird mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 durchgeführt und erfolgte in Anlehnung an die ISO 13829:2000-03 mit der Ausnahme, dass keine Verdünnungsstufen getestet wurden. Gentoxine induzieren das sogenannte umuC-Gen, das zum SOS-Reparatursystem der Zelle gehört, welches einer Schädigung der bakteriellen Erbsubstanz entgegenwirkt. Durch die Kopplung des umuC-Gens mit dem lacZ-Gen für die β -Galaktosidase kann direkt die Aktivierung des umuC-Gens durch Farbstoffbildung mit o-Nitrophenyl- β -D-Galactopyranosid (ONPG) bei 420 nm nachgewiesen werden. Die Induktionsrate (IR) entspricht der Zunahme der Extinktion bei 420 nm gegenüber der Negativkontrolle. Bei der Berechnung der IR wird der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte bei 600 nm bestimmt wird, berücksichtigt. Eine Hemmung des Bakterienwachstums drückt sich in einem gegenüber der Kontrolle erniedrigten Wachstumsfaktor (GF) aus. Bei Wachstumsfaktoren unter 0,5 (50 % Wachstumshemmung) werden die Ergebnisse nicht gewertet. Bei einer IR größer 1,5 gilt die Abwasserprobe als gentoxisch.

Am Abend vor der Exposition wurde eine Übernachtskultur von *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 angesetzt, damit die Bakterien in der exponentiellen Wachstumsphase vorliegen. Zur Sicherstellung des angemessenen Wachstums der Bakterien wurde am Tag der Exposition zweimal eine Trübungsmessung (bei 600 nm) durchgeführt, bevor mit der

eigentlichen Exposition begonnen wurde. Die Bakterien werden im Verhältnis 1:1,5 gegenüber der Probe für 2 Stunden exponiert. Die Exposition erfolgte sowohl ohne als auch mit Rattenleber-Homogenisat (S9-Mix), zur Simulation der Leber. Die S9-Fraktion enthält die cytosolische Fraktion löslicher Enzyme und Kofaktoren sowie die Mikrosomen und dient der metabolischen Aktivierung von Testsubstanzen. Durch den Einsatz der S9-Fraktion ist es also möglich zu unterscheiden, ob eine Substanz selbst oder ein Metabolit für die mutagene Wirkung verantwortlich ist. Nach der 2-stündigen Inkubation erfolgte die Messung der optischen Dichte bei 600 nm in einer 1:10 Verdünnung. Anschließend erfolgte eine 30-minütige Inkubation mit 2-Mercaptoethanol und ONPG. Abschließend wurde die Reaktion durch Zugabe eines Stopp-Reagenz gestoppt und die Extinktion bei 420 nm am TECAN Spark 10M Multifunktionslesegerät bestimmt.

5.7 Algen - Wachstumshemmtest (ISA)

Der Algen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen, welche im Süßwasser leben (hier mit *Desmodesmus subspicatus*) wurde als Teil der Biotestbatterie nach DIN EN ISO 8692 (2012) und DIN 38412-33 (1991) zur Untersuchung der Toxizität durchgeführt. Der Test der Primärproduzenten dauert 72 h und betrachtet somit nicht nur den Organismus selbst, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit (Wachstumsrate von 1,2-1,5 pro Tag; OECD 201), so dass dieser als chronischer Test einzustufen ist. Der Test wurde in 24-Well Mikrotiterplatten durchgeführt. Dies ist im Vergleich zum Ansatz in Kolben ein einfaches und schnelles Verfahren mit einem höheren Probanddurchsatz (High-Throughput Testing).

Der Testorganismus wird in Form einer exponentiell wachsenden Kultur verschiedenen Abwasserkonzentrationen, sogenannten Verdünnungsstufen (abgekürzt G-Stufe), ausgesetzt. Für die Kontrollen werden 6 Replikate, für die jeweilige Verdünnungsstufe 3 Replikate getestet. Zusätzlich wird eine Hintergrundprobe mit inkubiert (nur Probe), um auszuschließen, dass in der Probe bereits vorhandene Algen das Ergebnis beeinflussen.

Es wird die Wachstumshemmung anhand der in-vivo-Chlorophyll-Fluoreszenz über einen Zeitraum von 72 h in einem Messintervall von 24 h aufgezeichnet. Im Vergleich zur Kontrolle wird der Effekt der einzelnen Ansätze berechnet. Ab einer Hemmung von 5 % wird von einer Algentoxizität gesprochen. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert G_A) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 5 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_{A1} liegt der Probenvolumenanteil bei 80 %. Der Index A steht für den Algen - Wachstumshemmtest.

5.8 Lemna - Wachstumshemmtest (ISA)

Der Wachstumshemmtest mit der Wasserlinse *Lemna minor* wurde nach DIN EN ISO 20079 (2006) durchgeführt. Dabei wird die Wachstumshemmung dieser Primärproduzenten auf Basis von mindestens zwei Beobachtungsparametern (Fronzzahl und Frondfäche) mit Hilfe definierter Berechnungsverfahren ermittelt.

Da für dieses Testverfahren im Gegensatz zum High-Throughput Testing eine Testdauer von insgesamt 7 Tagen definiert ist, wurde der Lemnatest nur bei zuvor ermittelter Algentoxizität durchgeführt. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert G_{LE}) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 10 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_{LE1} liegt der Probenvolumenanteil bei 90 %. Der Index LE steht für den Lemna - Wachstumshemmtest.

5.9 Daphnien - Immobilisationstest (ISA)

Der akute Daphnientest wurde nach DIN EN ISO 6341 (2013) durchgeführt. Für diesen Test werden Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna Straus* eingesetzt, die aus einer drei bis vier Wochen alten Zucht stammen. Als Maß für die Toxizität von (Ab-)Wässern wird die Schwimmfähigkeit des Wasserfloh nach 24- und 48-stündiger Exposition gegenüber dem Schadstoff unter definierten Bedingungen bestimmt. Pro Ansatz wurden 4 Replikate mit je 5 Tieren getestet. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert G_D) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal $\leq 90 \%$ liegt. In der Verdünnungsstufe G_{D1} liegt der Probenvolumenanteil bei 90 %. Der Index D steht für den Daphnien - Immobilisationstest.

5.10 Akuter Leuchtbakterientest (ISA)

Es wurde die Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission des lumineszierenden Bakteriums *Aliivibrio fischeri* nach DIN EN ISO 11348-1 (2009) bestimmt. Maßgebliches Testkriterium ist die Abnahme der Lumineszenz nach einer Expositionsdauer von 30 min. In diesem Zeitintervall können sich die Bakterien nicht vermehren, so dass dieser Test zu den akuten Testsystemen zählt.

Es wurde für alle Ansätze und die mitgeführten Positiv- und Negativkontrollen eine Doppelbestimmung gemessen. Im Vergleich zu den Kontrollen wurden die Hemmung oder Förderung berechnet. Von Toxizität oder Effekt wird erst ab einer Hemmung von 20 % gesprochen. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert G_L) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 20 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_{L1} liegt der Probenvolumenanteil bei 80 %. Der Index L steht für den Leuchtbakterientest.

5.11 Chronischer Leuchtbakterientest (ISA)

Der chronische Leuchtbakterientest mit *Aliivibrio fischeri* nach DIN EN ISO 38412-37 (1999) betrachtet die Hemmung der Zellvermehrung nach 7 ± 1 h. In Kombination mit dem akuten Leuchtbakterientest erlaubt der Zellvermehrungshemmtest einen direkten Vergleich zwischen akuter und chronischer Toxizität bei Betrachtung verschiedener Endpunkte (Biolumineszenz und Wachstumshemmung).

Der Test wurde abweichend von der Norm in 96-Well Mikrotiterplatten kultiviert und erlaubt dadurch eine hohe Replikatanzahl von acht (Schmitz, Eisenträger et al. 1998). Die Wachstumskinetik wird hierbei durch Messung der optischen Dichte erhoben. Ab einer Hemmung von 20 % ist die Verdünnung als toxisch einzustufen. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert G_{LW}) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 20 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_{LW1} liegt der Probenvolumenanteil bei 70 %. Der Index LW steht für den Leuchtbakterien - Wachstumshemmtest.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der anorganischen Analytik sind dem Anhang 3 (Tabelle A3 - 1 bis Tabelle A3 - 6) zu entnehmen. Die Erfassung der Elemente diente lediglich zur Ausschließung zytotoxischer Effekte in den *in vitro* Prüfverfahren mit Zellen. Die Konzentrationen aller anorganischen Parameter lagen unterhalb einer zytotoxischen Wirkung, somit konnten alle Proben mit den Zellen getestet werden.

Die Ergebnisse der öko-toxikologischen Testsysteme sind einheitlich und für jede Kläranlage separat aufgeführt. Auf der Abszisse sind die durchgesetzten Bettvolumina der Adsorber zum Probenentnahmezeitpunkt gegen das jeweilige Effektniveau auf der Ordinate aufgetragen. Der Zulauf zu den Adsorbern (= Ablauf Nachklärung) wird durch Balken dargestellt, die nicht ausgefüllt sind, während der Mittelabgriff bzw. Ablauf der Adsorber in derselben Farbe durch ausgefüllte Balken dargestellt wird. Auf die Darstellung der Kontrollen (Negativ-, Lösemittel- und Positivkontrolle, sowie dem Blank) wurde verzichtet, da diese als Validitätskriterien eingehalten werden müssen und nur valide Datensätze zur Auswertung herangezogen wurden. Alle Ergebnisse des MTT, ER-CALUX und umuC-Test sind als Mittelwert aus drei unabhängigen Testdurchführungen dargestellt. Keiner der Mittelwerte weist eine Standardabweichung > 15 % auf. Alle weiteren ökotoxikologischen Prüfverfahren wurden einmal durchgeführt mit unterschiedlicher Anzahl Replikate:

- Algen-Wachstumshemmtest: 6 Replikate pro Kontrolle und 3 Replikate pro Verdünnungsstufe
- Lemna-Wachstumshemmtest: 6 Replikate pro Kontrolle und 3 Replikate pro Verdünnungsstufe
- Daphnien-Immobilisationstest: 4 Replikate pro Kontrolle und Verdünnungsstufe
- Leuchtbakterientest akut: 2 Replikate pro Kontrolle und Verdünnungsstufe
- Leuchtbakterientest chronisch: 8 Replikate pro Kontrolle und Verdünnungsstufe

6.1 Kläranlage Rodenkirchen

Auf der Kläranlage Rodenkirchen wurden zwei Großadsorber (1 + 2) mit zwei unterschiedlichen granulierten Aktivkohlen (GAK1 und GAK2) beprobt. Die ersten Proben der halbtechnischen (HT) Aktivkohleadsorber sind unmittelbar nach Aufbau des Versuchsstands genommen worden. Das durchgesetzte Bettvolumen der Adsorber liegt zwischen 0 und 20.500 m³ Wasser/m³ Aktivkohle. Zunächst wurden 5 Probenentnahmestellen an den HT-Aktivkohleadsorbern beprobt. Diese wurden im Folgenden als Zulauf GAK 1 und 2 (= Ablauf Nachklärung), Mittelabgriff GAK 1 und 2 und Ablauf GAK 1 und 2 bezeichnet. Da nach Inbetriebnahme der beiden Adsorber mit wenig Effekten gerechnet wurde und die ersten beiden Probenentnahmen dies bestätigt haben, wurde ab Januar 2015 nur noch der Mittelabgriff und nicht mehr zusätzlich der Ablauf des Adsorbers beprobt. Wären Effekte im Mittelabgriff aufgetreten, dann wäre der Ablauf wieder beprobt worden.

6.1.1 Standardparameter

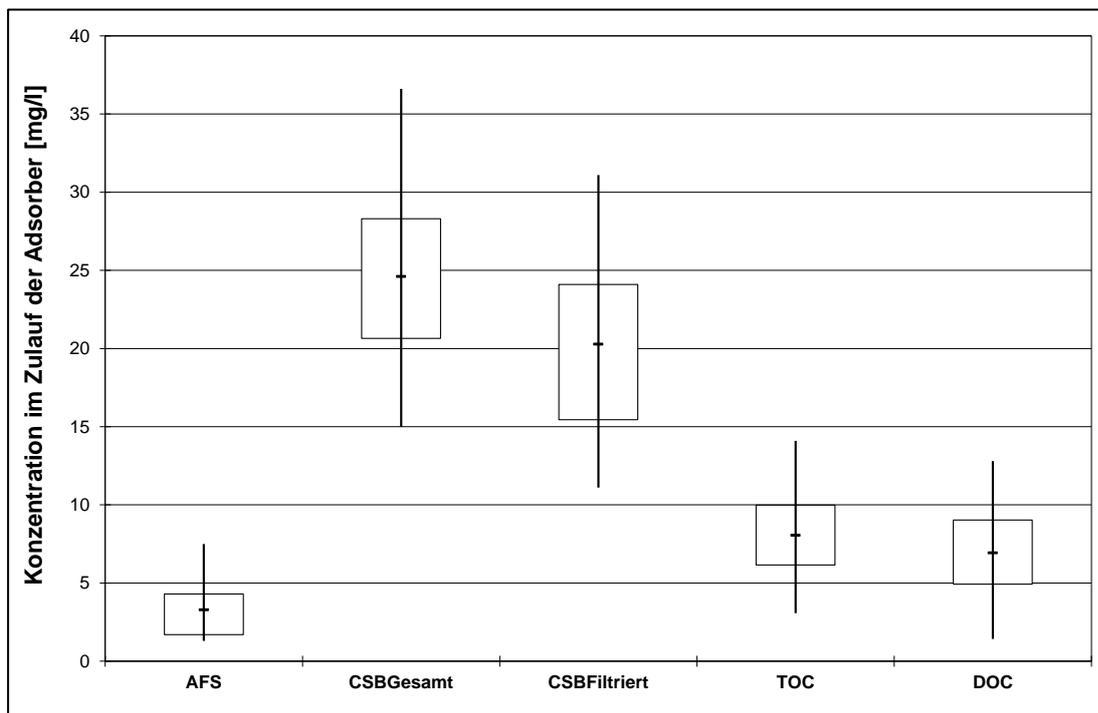


Abbildung 6-1 Boxplot der Adsorberzuläufe der KA Köln Rodenkirchen, Standardparameter (25 % und 75 % Perzentile, Min-, Max- und Mittelwerte)

Aus Abbildung 6-1 sind die Konzentrationen der Standardparameter im Zulauf der Adsorber als Boxplot dargestellt. Die in der Box relativ zentral gelegenen Mittelwerte deuten auf normalverteilte Werte hin. Der Parameter abfiltrierbare Stoffe (AFS) ist für kommunale Kläranlagen als unterdurchschnittlich zu bezeichnen. Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB, gesamt = unfiltriert) liegt im Mittel mit 25 mg/L im bundesdeutschen Durchschnitt von 27 mg/L (DWA - 28. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen) . Der filtrierte CSB liegt erwartungsgemäß auf einem nur etwas niedrigeren Niveau, da durch den vergleichsweise geringen AFS nur wenig CSB in der Festphase vorliegt. Dies gilt analog für den Vergleich zwischen TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) und DOC (gelöster organischer Kohlenstoff). Der DOC liegt mit einem Mittel von ca. 7 mg/L auf einem niedrigen bis mittleren Niveau verglichen mit anderen Anlagen zur Spurenstoffelimination, die mittlere DOC Konzentrationen von bis zu 15 mg/L aufweisen (Benstöm, Nahrstedt et al. 2016).

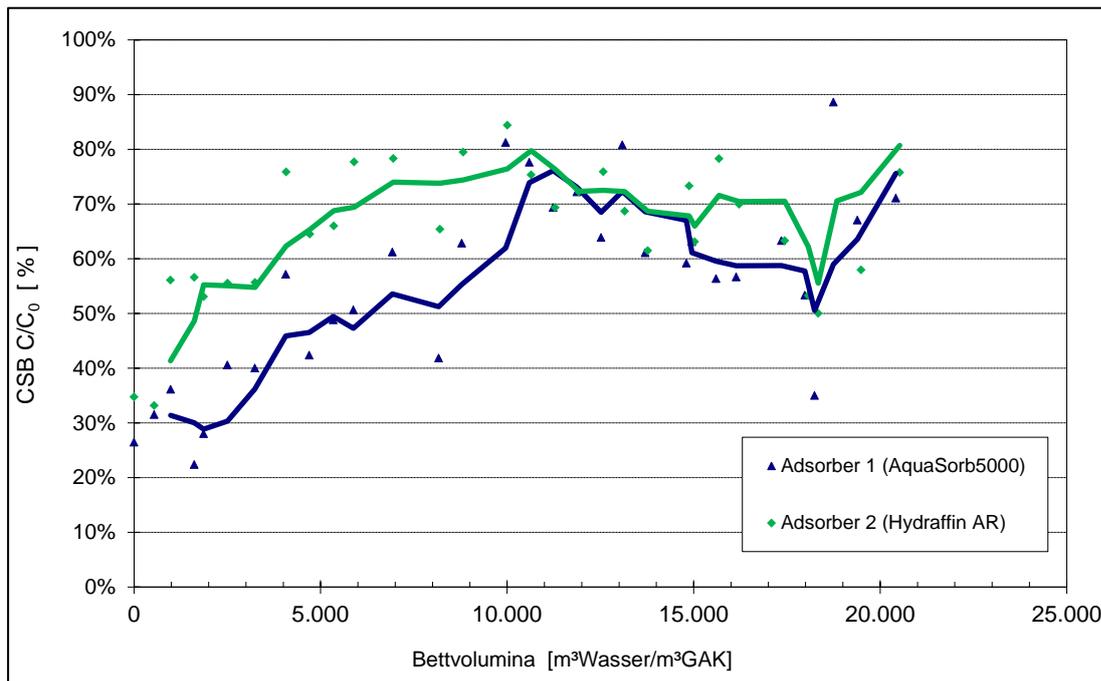


Abbildung 6-2 Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter CSB (gesamt=unfiltriert) vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen

In Abbildung 6-2 ist die CSB-Elimination der beiden Adsorber in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina dargestellt. Ausgehend von einem anfänglichen CSB-Durchbruch von etwa 30 % bei beiden Adsorbern, zeigt Adsorber 1 mit GAK1 einen geringeren Anstieg des Durchbruchs mit zunehmenden Bettvolumina. Ab etwa 10.000 BV, stellt sich der Durchbruch bei beiden Adsorbern auf einem Niveau zwischen 60 und 80 % ein.

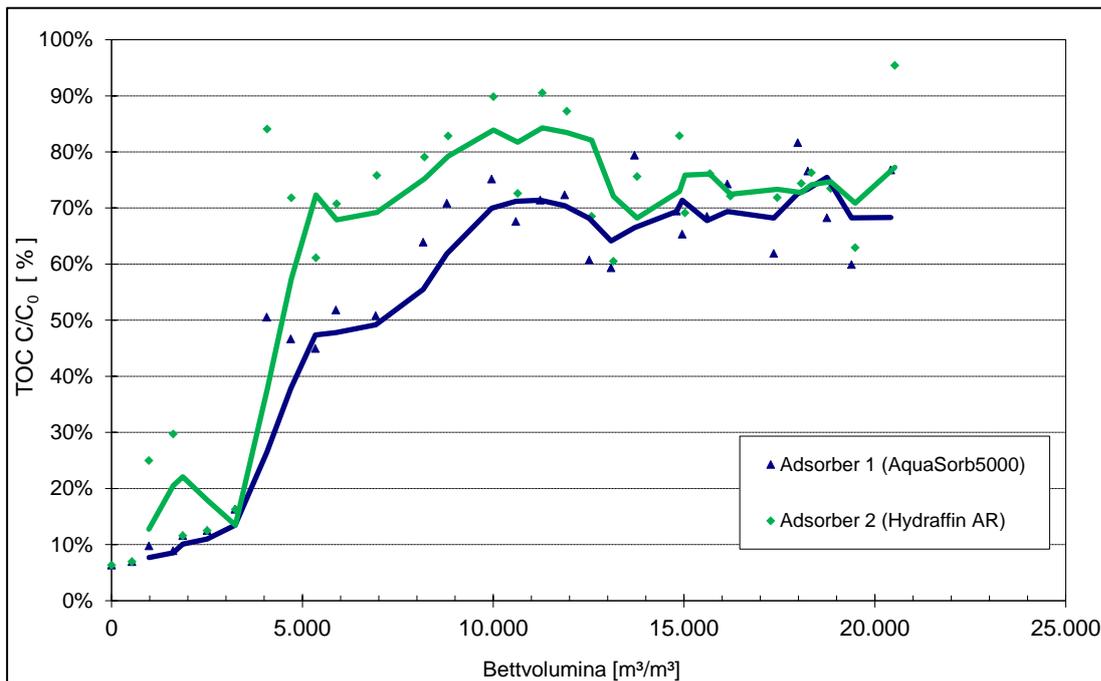


Abbildung 6-3 Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter TOC vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen

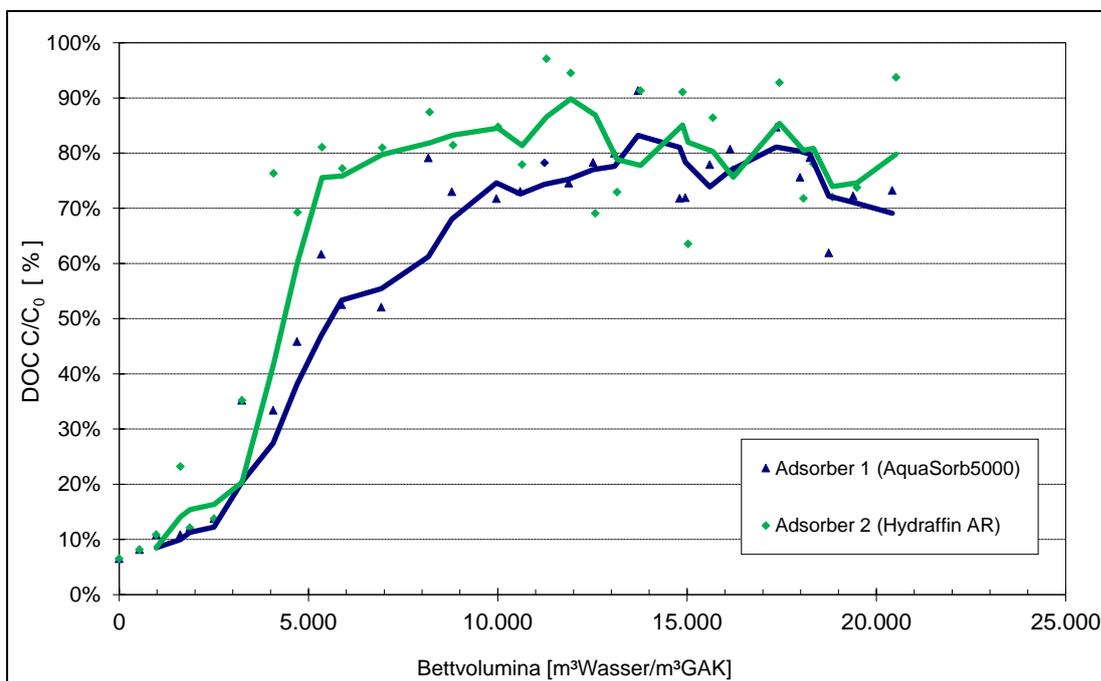


Abbildung 6-4 Abhängigkeit der auf den Zulauf normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber 1 und 2 auf der KA Köln Rodenkirchen für den Parameter DOC vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen

In Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 sind die prozentualen Durchbrüche des TOC und DOC gegen die durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen. Der anfängliche Durchbruch liegt bei beiden Adsorbieren bei knapp 10 % für beide Parameter und damit auf einem geringeren Niveau

als beim zuvor betrachteten CSB. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die CSB-Analytik hohe Messfehler bei sehr geringen CSB-Konzentrationen (anfänglich ca. 5 mg/L) aufweist und es damit zu Mehrbefunden beim CSB kommt. Die sich ab ca. 10.000 BV einstellende quasi-konstante Restelimination liegt beim TOC höher (ca. 30 %) als beim DOC (ca. 20 %), was sich aus der zusätzlichen Feststoffabscheidung im GAK-Adsorber ergibt.

6.1.2 Spurenstoffelimination

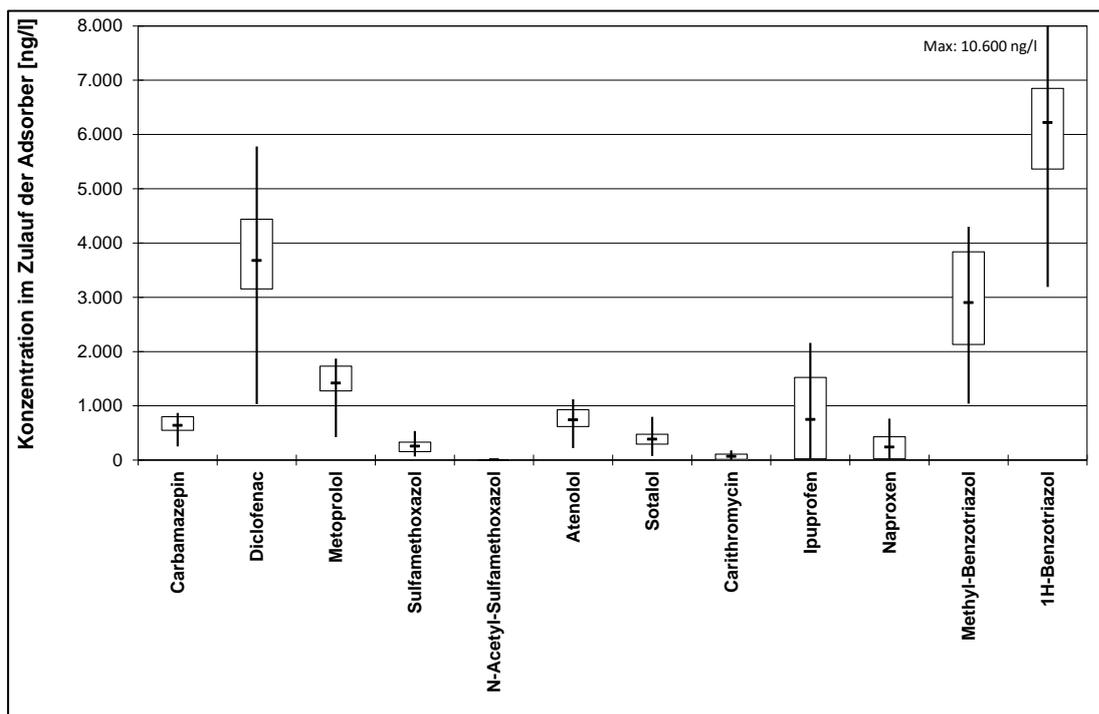


Abbildung 6-5 Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Adsorber, KA Köln Rodenkirchen (25 % und 75 % Perzentile, Min, Max und Mittelwerte)

In Abbildung 6-5 sind die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber dargestellt. Die Konzentrationen der betrachteten Spurenstoffe unterscheiden sich im Mittel bis zu einer Größenordnung (vgl. 1H-Benzotriazol vs. Sulfamethoxazol). Höhere Konzentrationen von im Mittel größer 1.000 ng/L liegen im Zulauf der Adsorber für die Stoffe Diclofenac, Metoprolol, 4-Methylbenzotriazol und 1H-Benzotriazol vor. Die Stoffe Clarithromycin, Ibuprofen, N4-Sulfamethoxazol und Naproxen waren in mehreren Proben nicht nachweisbar (Abbildung 6-5). Hier ist eine gesonderte Interpretation der prozentualen Eliminationen erforderlich (siehe nachfolgende Kapitel 6.1.2.1, 6.1.2.2 und 6.1.2.3), da es hier rechnerisch zu vergleichsweise geringen Eliminationsraten kommt, wenn die Konzentration des Stoffs im Zulauf der Adsorber nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze (hier 5 ng/L) liegt.

6.1.2.1 Antibiotika und Betablocker

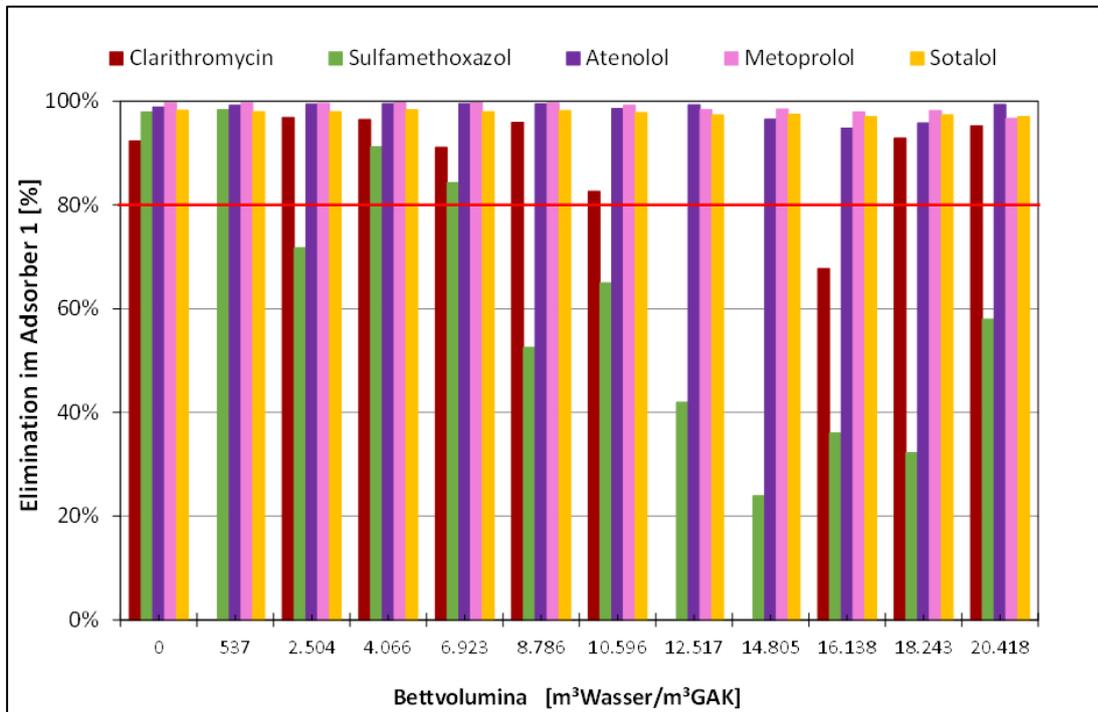


Abbildung 6-6 Elimination von Antibiotika und Betablockern im Adsorber 1 (GAK1), KA Köln-Rodenkirchen

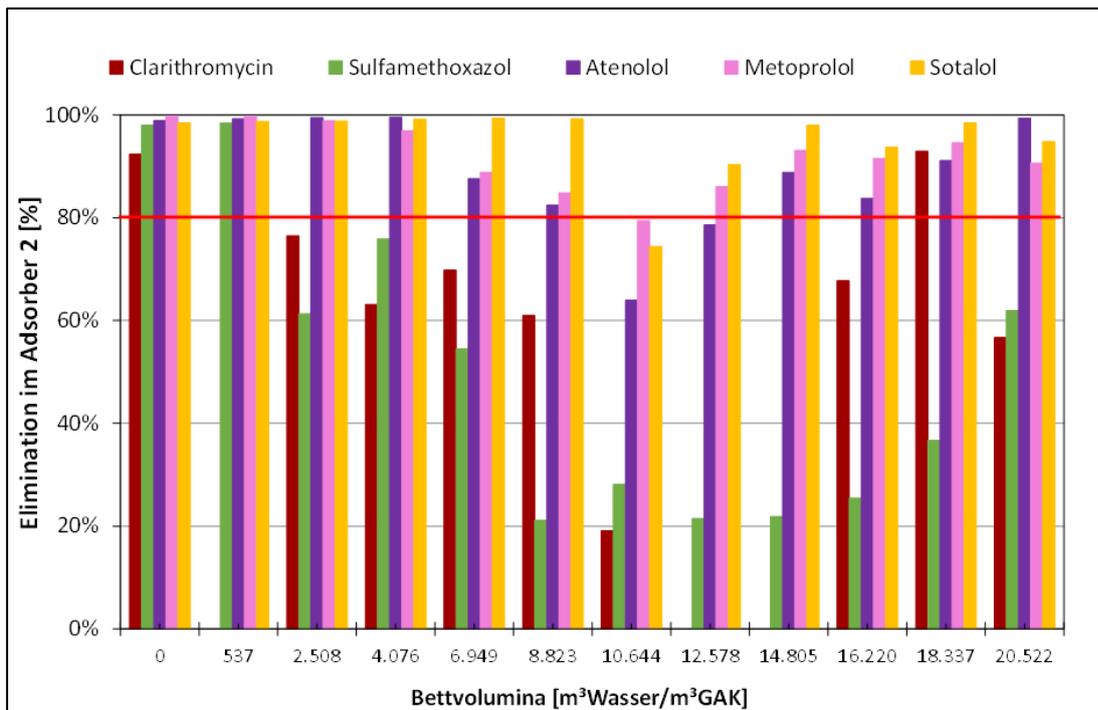


Abbildung 6-7 Elimination von Antibiotika und Betablockern im Adsorber 2 (GAK2), KA Köln-Rodenkirchen

Die Eliminationen der Antibiotika und Betablocker sind in Abbildung 6-6 (Adsorber 1, GAK1) und Abbildung 6-7 (Adsorber 2, GAK2) zusammengestellt. Bei den Betablockern (Atenolol, Metoprolol und Sotalol) sind auch nach 20.000 BV noch Eliminationen von deutlich oberhalb 80 %, im Falle des ersten Adsorbers sogar konstant über 90 % feststellbar. Der DOC war hier bereits bei etwa der Hälfte des durchgesetzten BV (ca. 10.000) „durchgebrochen“ (Abbildung 6-4). Das Antibiotikum Clarithromycin war in mehreren Proben des Adsorberzulaufs nicht nachweisbar, deshalb kann hier keine Elimination ausgewiesen werden (z.B. bei BV = 537). Bei Sulfamethoxazol zeigt sich – ebenso wie für die anderen, betrachteten Stoffe – eine geringere Elimination zwischen etwa 10.000 und 15.000 BV, deren Ursache nicht bekannt ist. Das Transformationsprodukt N4-Acetylsulfamethoxazol war in keiner der untersuchten Proben (n = 12, je Zu- und Ablauf) nachweisbar. Generell zeigt sich bei den untersuchten Antibiotika und Betablockern eine bessere Adsorption an der Aktivkohle in Säule 1 (GAK1).

6.1.2.2 Andere Humanpharmaka

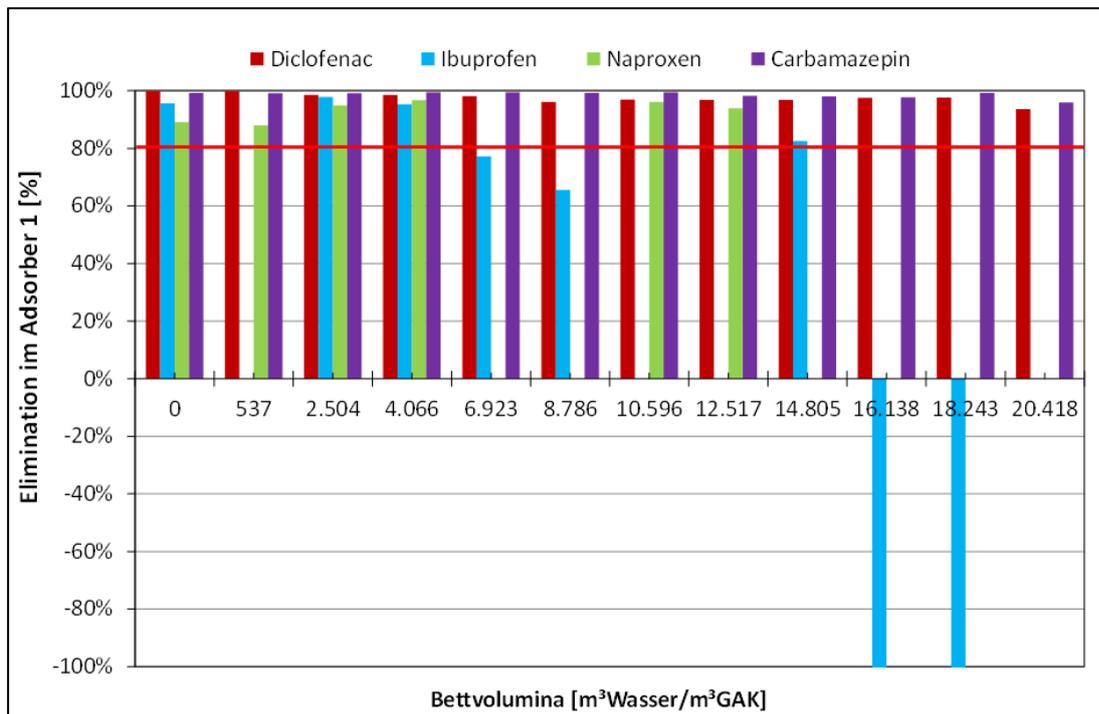


Abbildung 6-8 Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Adsorber 1 der KA Köln-Rodenkirchen

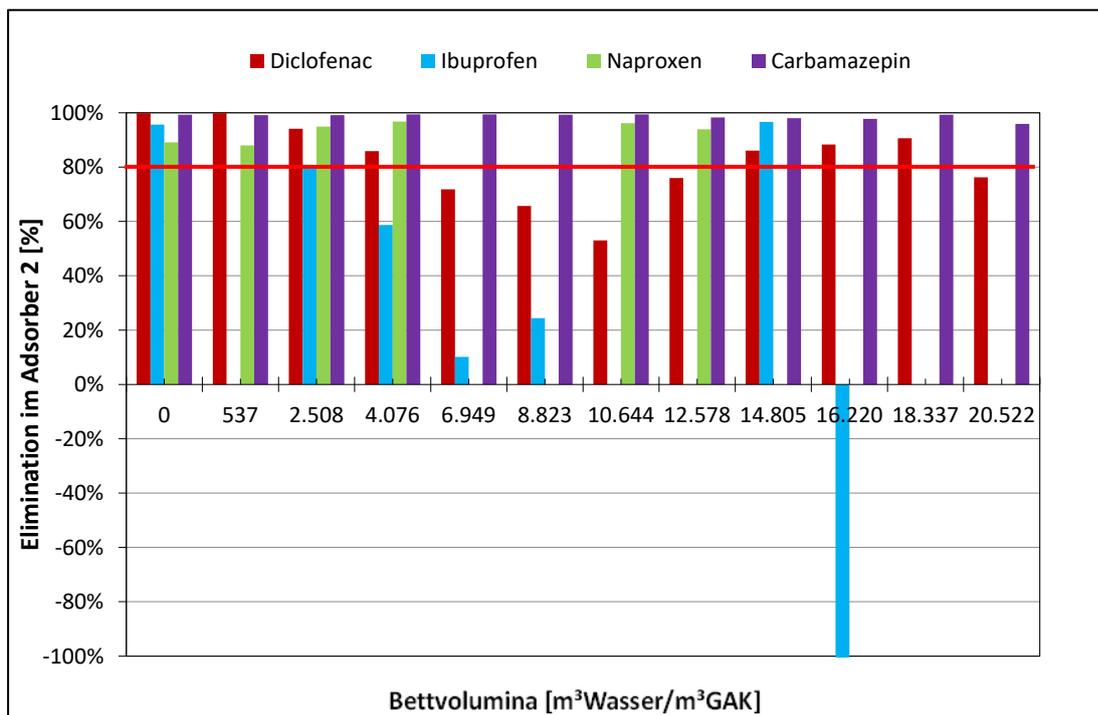


Abbildung 6-9 Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Adsorber 2 der KA Köln-Rodenkirchen

In Abbildung 6-8 und Abbildung 6-9 sind die in den Adsorbieren erzielten Eliminationen für weitere Humanpharmaka dargestellt. Carbamazepin wird als gut eliminierbare Substanz auch nach 20.000 BV noch zu über 90 % eliminiert. Während für GAK1 die Elimination von Diclofenac durchgängig bis 20.000 BV bei über 90 % liegt, zeigt sich bei GAK2 ein bislang ungeklärter Einbruch der Eliminationsleistung, die bei höheren BV jedoch wieder bei etwa 80 % liegt. Bei Ibuprofen und Naproxen zeigen sich keine konsistenten Werte, da wie bereits zuvor begründet die Konzentration im Zulauf des Adsorbiers bereits auf einem sehr niedrigen Niveau liegt. Zudem ist Ibuprofen gut biologisch abbaubar, wodurch vermutlich die rechnerisch negativen Eliminationen durch Rückbildung der Substanz im Filter zu Stande kommen. Insgesamt zeigt GAK1 für alle analysierten Substanzen eine bessere prozentuale Elimination als GAK2.

6.1.2.3 Haushalts - und Industriechemikalien

In Abbildung 6-10 und Abbildung 6-11 sind die Eliminationen der Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol dargestellt.

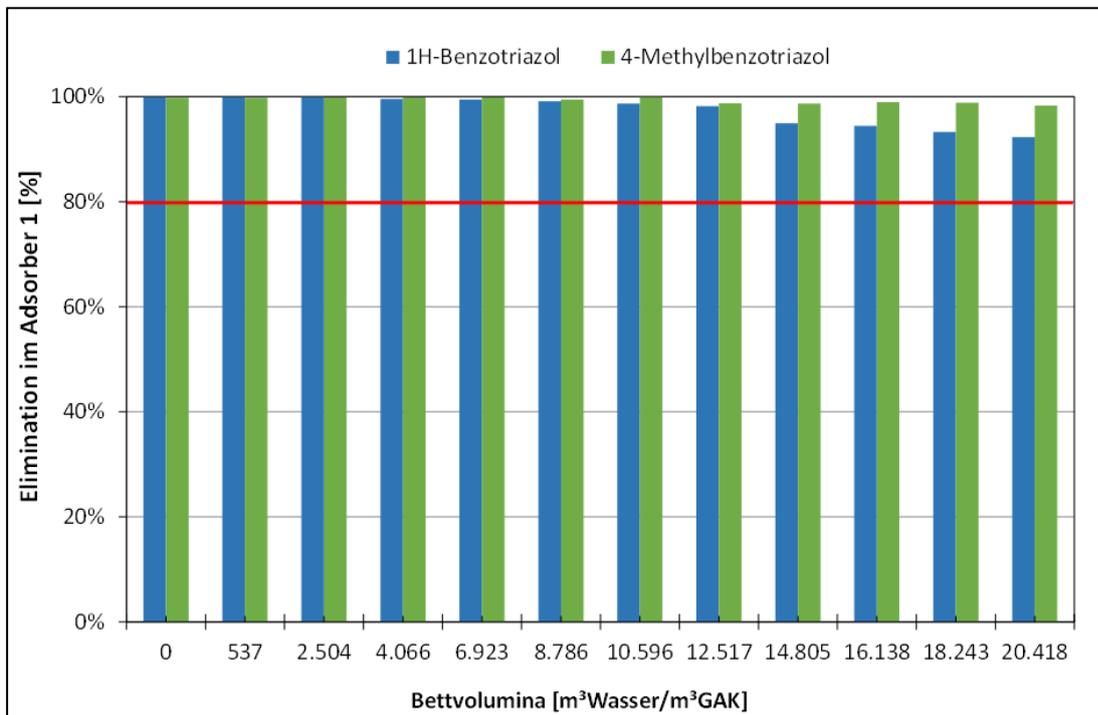


Abbildung 6-10 Elimination von Haushalts- und Industriechemikalien im Adsorber 1 der KA Köln-Rodenkirchen

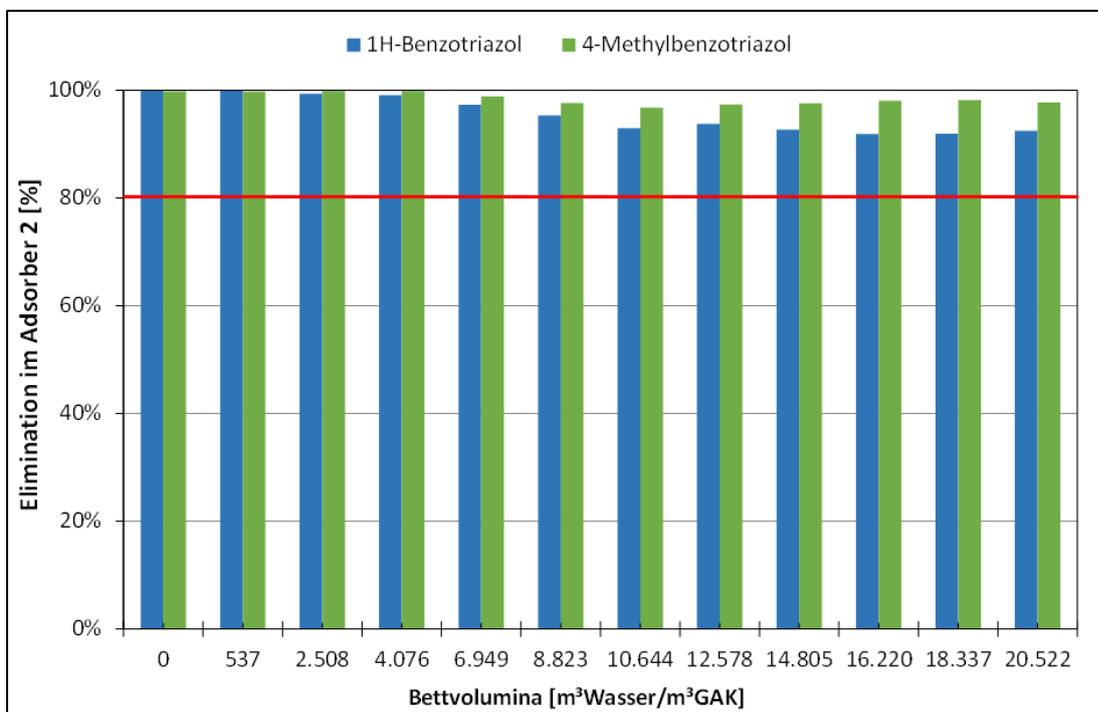


Abbildung 6-11 Elimination von Haushalts- und Industriechemikalien im Adsorber 2 der KA Köln-Rodenkirchen

Für GAK1 und GAK2 liegen die Eliminationen auch nach 20.000 BV auf einem hohen Niveau, wobei 4-Methylbenzotriazol bei beiden GAK auch nach langer Laufzeit zu über 90 % eliminiert wird. Auch hier zeigt GAK1 die höhere Eliminationsleistung.

6.1.3 Biotestbatterie

Die nachfolgende Ergebnisdarstellung der öko-toxikologischen Effekte ist nach den beteiligten Projektpartnern IWW und ISA aufgeteilt. Da bei keiner Probe eine Toxizität auf allen biologischen Ebenen auftrat (vgl. Kapitel 4), ist kein ergänzender Fischeitest mit *Danio rerio* als Konsument höherer Ordnung durchgeführt worden.

6.1.3.1 MTT-Test (IWW)

Die normalen biologischen Schwankungen im Wachstum der Zelllinie liegen zwischen 80 und 120 % Vitalität in Bezug auf die Negativkontrolle. Die Ergebnisse jeder Probenentnahme der KA Rodenkirchen liegen im MTT-Test über 70 % Vitalität bezogen auf die Negativkontrolle und sind nach DIN EN ISO 10993 als nicht zellschädigend zu bewerten. Somit können vom Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Versuchsstands in Rodenkirchen bis zu seiner Abschaltung nach ca. zehn Monaten keine zytotoxischen Effekte festgestellt werden (Abbildung 6-12).

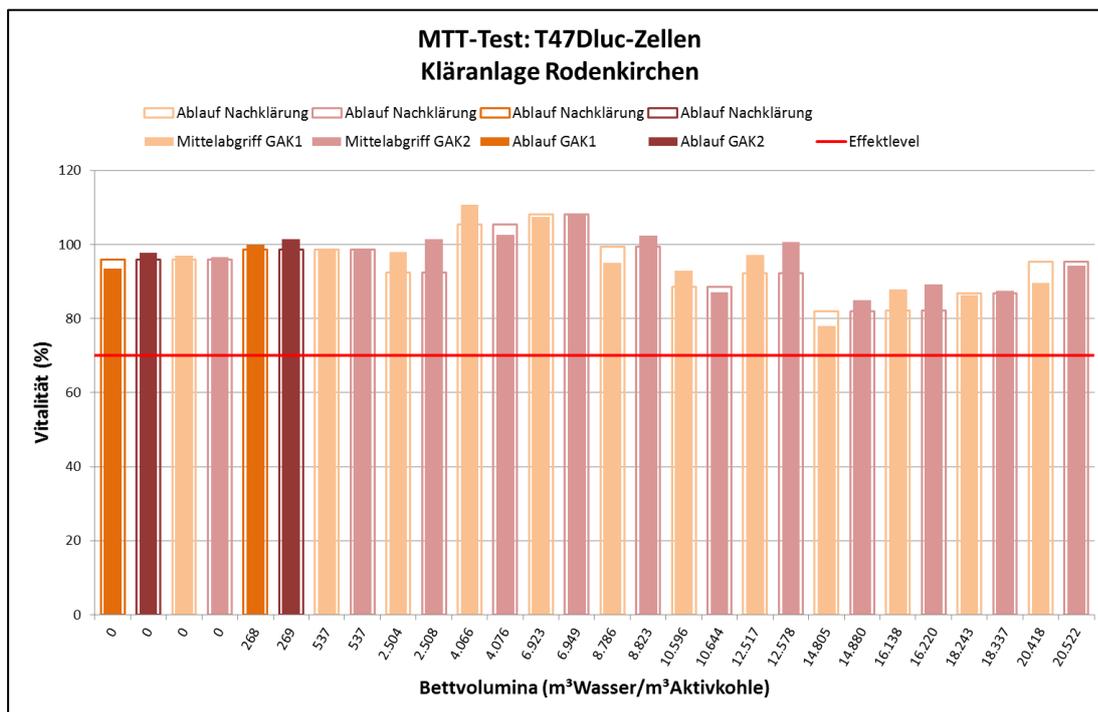


Abbildung 6-12 MTT-Test – KA Rodenkirchen
 Relative Vitalität von T47Dluc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest (n= 3) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage Rodenkirchen, unterhalb des Effektlevels von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GAK = granuliert Aktivkohle.

6.1.3.2 ER-CALUX (IWW)

Da keine zytotoxische Schädigung der T47Dluc-Zellen vorlag, sind alle Proben unverdünnt mittels ER-CALUX auf ihre östrogene Wirksamkeit überprüft worden.

Zur Bestimmung der Östrogenität wurde eine 17β-Estradiol (E2) Standardreihe (0 - 8,16 ng/L im Well) verwendet. Die Ergebnisse der Proben werden mit Hilfe der Standardreihe in Estradiol-Äquivalenten (EEQ) ausgedrückt.

Alle Testergebnisse liegen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ng EEQ/L. Es konnte für die im Projekt vorgesehene Laufzeit (20.522 BV) keine östrogene Aktivität der Proben der KA Rodenkirchen ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde von einer tabellarischen Ergebnisdarstellung abgesehen.

Diese Ergebnisse decken sich mit Literaturdaten, die über eine effektive Elimination östrogenen Aktivitäten durch die konventionelle Abwasserreinigung sowie durch erweiterte Technologien der Abwasserreinigung berichten (Kirk, Tyler et al. 2002; Leusch, Khan et al. 2014; Triebkorn 2017). Zudem wurden Eliminationsraten der östrogenen Aktivität von 77 % nach Behandlung mit Pulveraktivkohle in Kombination mit einem Sandfilter in der bereits erwähnten Studie von Stalter, Magdeburg et al. (2011) ermittelt.

6.1.3.3 umuC-Test (IWW)

Der umuC-Test wurde sowohl mit als auch ohne S9-Fraktion durchgeführt. Die Induktionsrate entspricht der Zunahme der Extinktion bei 420 nm gegenüber der Negativkontrolle, wobei der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte bei 600 nm bestimmt wird, bei der Berechnung berücksichtigt wird.

a. umuC-Test ohne S9-Fraktion

Wie bereits erwähnt (Kapitel 5.6), ist eine Probe als gentoxisch zu bewerten, wenn die Induktionsrate über 1,5 liegt.

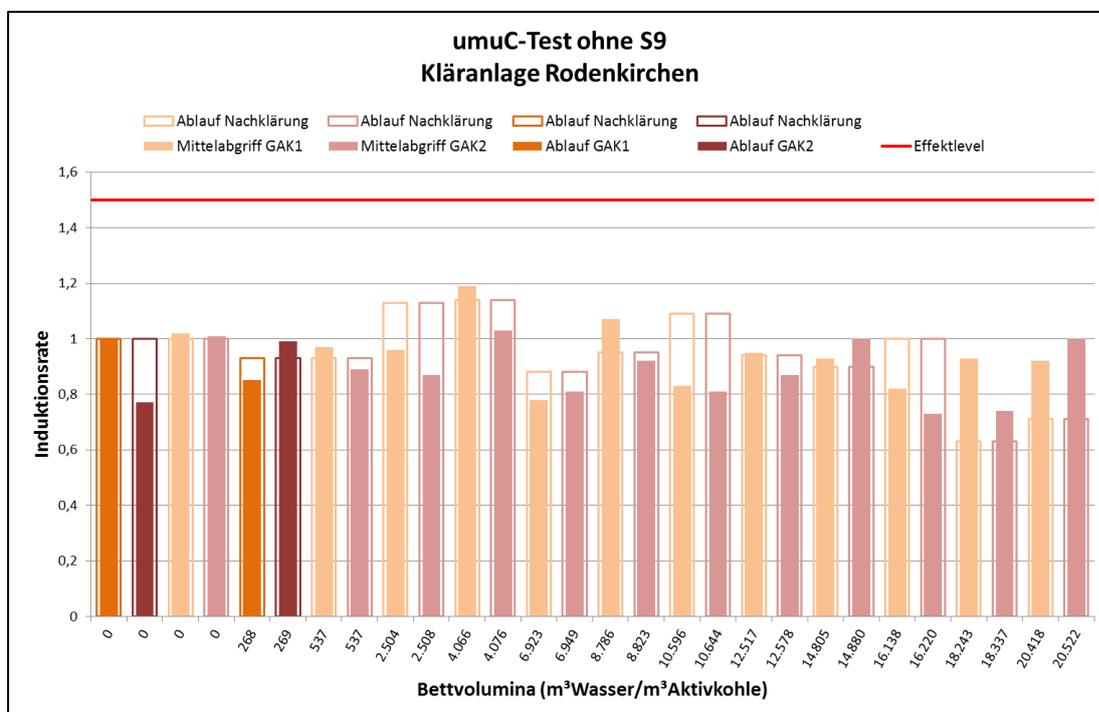


Abbildung 6-13 umuC-Test ohne S9-Fraktion – KA Rodenkirchen
 Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Rodenkirchen, oberhalb des Effektlevels von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GAK = granuliert Aktivkohle.

Alle Proben der Kläranlage Rodenkirchen weisen eine Induktionsrate unter 1,5 auf und sind somit nicht gentoxisch (Abbildung 6-13).

b. umuC-Test mit S9-Fraktion

Die S9-Fraktion wurde eingesetzt, um zu untersuchen, ob die Substanz selbst oder ein Metabolit für die mutagene Wirkung verantwortlich ist.

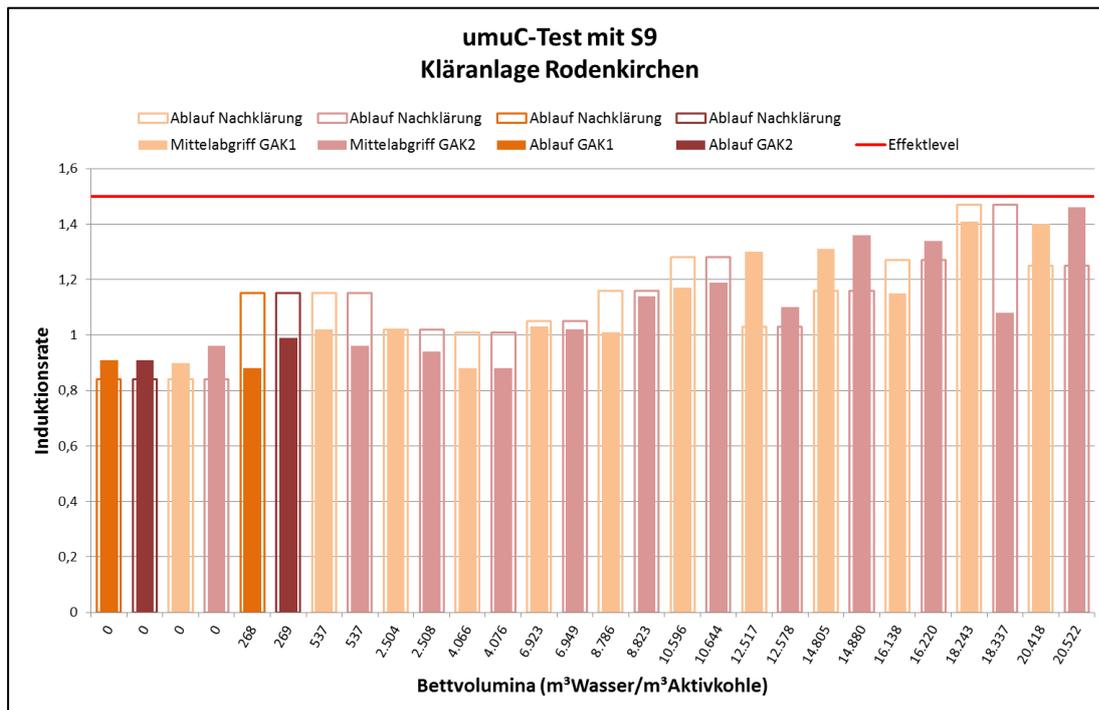


Abbildung 6-14 umuC-Test mit S9-Fraktion – KA Rodenkirchen
 Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Rodenkirchen, oberhalb des Effektlevels von 1,5 (rote Linie) liegt eine genotoxische Wirkung vor. GAK = granuliert Aktivkohle.

Die Ergebnisse des umuC-Test mit S9-Fraktion (Abbildung 6-14) decken sich mit den Resultaten des umuC-Test ohne S9-Fraktion hinsichtlich der ausbleibenden genotoxischen Wirkung.

Abschließend kann gesagt werden, dass weder die im gereinigten Abwasser enthaltenen Substanzen der KA Rodenkirchen, noch ihre Metabolite, eine genotoxische Wirkung auf den Bakterienstamm hervorrufen.

6.1.3.4 Algen - Wachstumshemmtest (ISA)

In Abbildung 6-15 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe im Algen - Wachstumshemmtest dargestellt. Die Proben hatten überwiegend wachstumsfördernde Wirkungen (bei negativer Hemmung wird von einer Förderung gesprochen). Dies könnte an den vorhandenen Nährstoffen liegen, welche im Vergleich zu den Kontrollen zusätzliches Wachstum fördern. Ein Trend zu einer steigenden oder verringerten Förderung mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen.

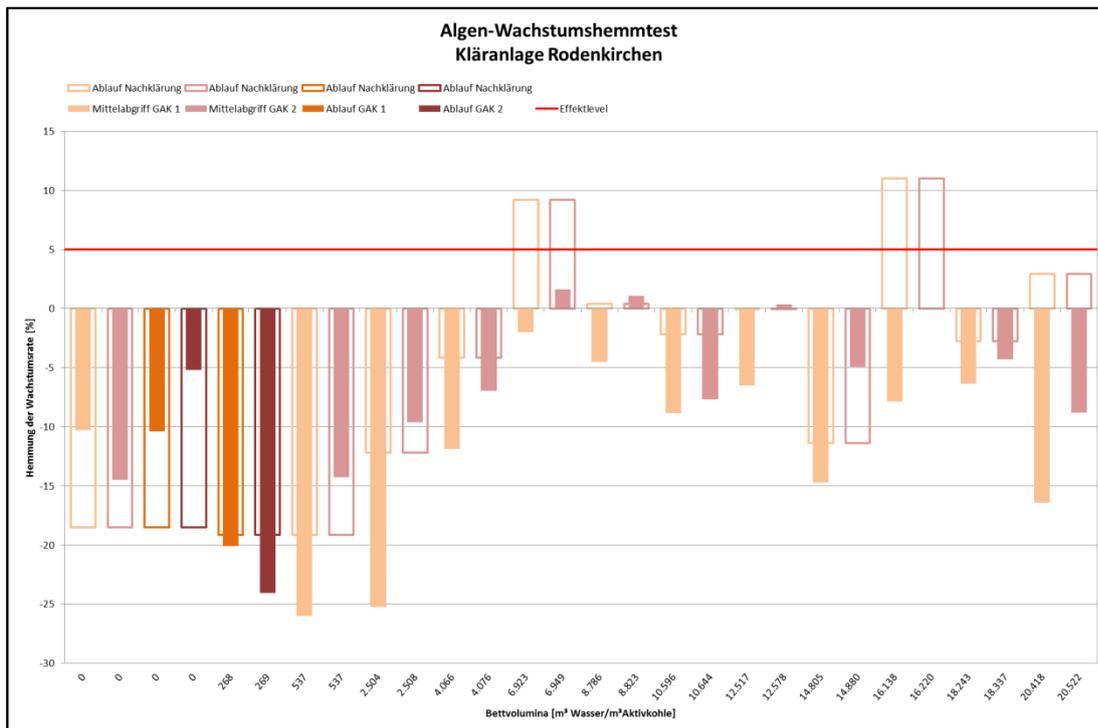


Abbildung 6-15 Algen-Wachstumshemmtest in der Kläranlage Rodenkirchen (Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen)

Aufgetragen sind nur die G_A 1 Werte. Ab einer Hemmung von 5 % (Effektlevel) der Wachstumsrate gilt die Probe als toxisch. GAK = granuliert Aktivkohle

Im Algen-Wachstumshemmtest wurde im Ablauf der Nachklärung an zwei Probenentnahmetagen eine erhöhte Toxizität ermittelt (Tabelle 6-1). Dieser Effekt zeigte sich nach einer 1:2 Verdünnung nicht mehr. Auch hier ist kein Trend für einen Anstieg der Toxizität für den Ablauf der Nachklärung zu erkennen. Bei Pilotuntersuchungen (Pilotox) durch das Kompetenzzentrum Wasser Berlin (Bahr, Ernst et al. 2007) wurden G-Werte von 1 und 2 als „keine toxische Wirkung“ beschrieben. Somit ist die leichte Erhöhung an den beiden nicht aufeinander folgenden Probenentnahmetagen nach diesen Kriterien als nicht toxisch anzusehen. Auch wenn die Bewertung des G Wertes enger gefasst werden würde, so sind die beiden Befunde durch die Singularität zu vernachlässigen.

Tabelle 6-1 Verdünnungsstufen (G_A -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen-Wachstumshemmtest benötigt wurden

| Probenentnahmestelle | Bettvolumina GAK 1/GAK2 [m³Wasser/m³Aktivkohle] | G_A -Wert |
|----------------------|---|-------------|
| Ablauf Nachklärung | 6.923 / 6.949 | 2 |
| | 16.138 / 16.220 | 2 |

Trotz der Möglichkeit, durch die geringe Kontaktzeit der Mittelabgriffe (15 min statt 30 min) frühzeitig Durchbrüche zu erkennen, konnte im Rahmen der Laufzeit des Adsorbers (durchgesetztes Bettvolumen ca. 20.000 m³ Wasser/m³ Aktivkohle, bezogen auf den Mittelabgriff) auch dort keine Erhöhung der toxischen Effekte festgestellt werden.

6.1.3.5 Lemna - Wachstumshemmtest (ISA)

Der Lemna - Wachstumshemmtest wurde nur bei einer Erhöhung der Algentoxizität durchgeführt, was bei den Untersuchungen in der Kläranlage Rodenkirchen nur im Ablauf der Nachklärung ermittelt wurde (Tabelle 6-1).

In Abbildung 6-16 ist die hemmende Wirkung der jeweiligen Probe dargestellt. Ab einer Hemmung von 10 % (Effektlevel) gilt die Probe als toxisch. Bei einem durchgesetzten Bettvolumen von 6.923 m³ Wasser/m³ Aktivkohle und 16.138 m³ Wasser/m³ Aktivkohle zeigten sowohl die Frondzahl, als auch die Frondfläche hemmende Wirkungen. Jedoch wurde das Effektlevel von 10 % im Vergleich zu den Kontrollen nicht überschritten. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Frondfläche aufgrund der leicht erhöhten Hemmung im Vergleich zur Frondzahl sensibler reagiert.

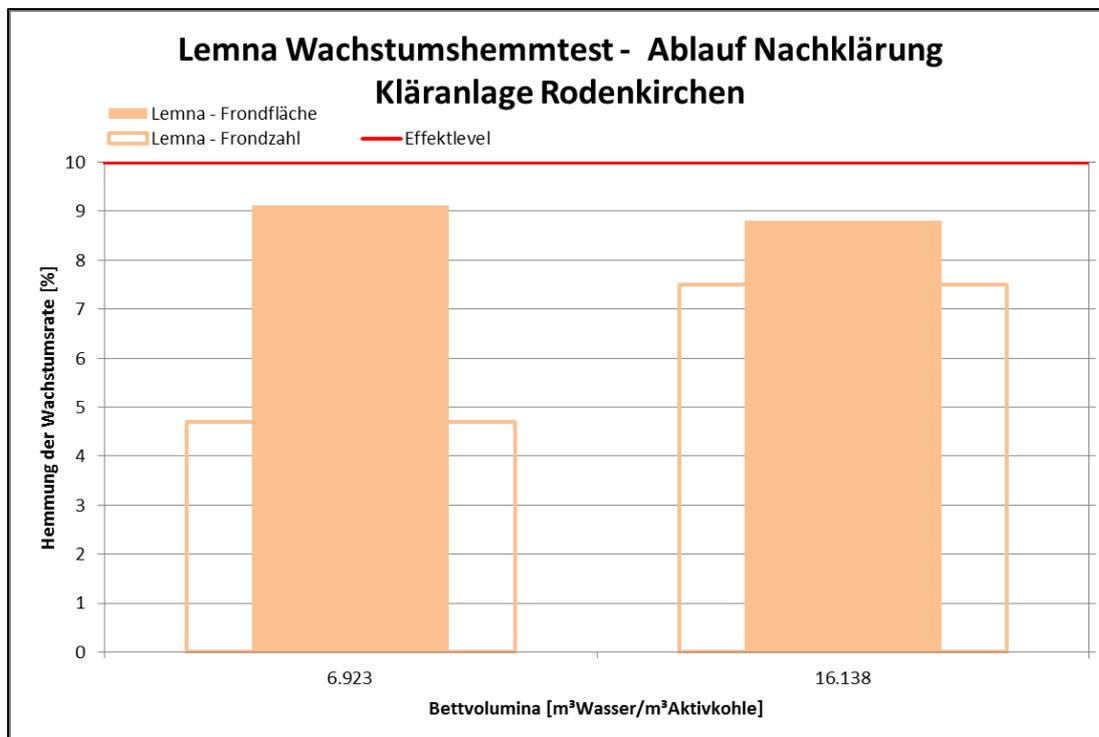


Abbildung 6-16 Lemna - Wachstumshemmtest in Rodenkirchen - Ablauf Nachklärung
 Aufgetragen sind nur die G_{LE} 1 Werte. Beide Endpunkte (Frondzahl und –fläche) sind vergleichend dargestellt. Ab einer Hemmung von 10 % (Effektlevel) gilt die Probe als toxisch. GAK = granuliert Aktivkohle

Auch für Pflanzen höherer Ordnung konnten im Rahmen der Laufzeit der Adsorber keine Effekte nachgewiesen werden.

6.1.3.6 Daphnien - Immobilisationstest (ISA)

Die Wirkung der jeweiligen Probe auf die Mobilität der Wasserflöhe ist in Abbildung 6-17 dargestellt. Proben bei denen keine Daphnie als immobil gewertet wurde gehen mit 0 % in die Auswertung ein. Ab 15 % immobiler Daphnien (Effektlevel) gilt die Probe als toxisch.

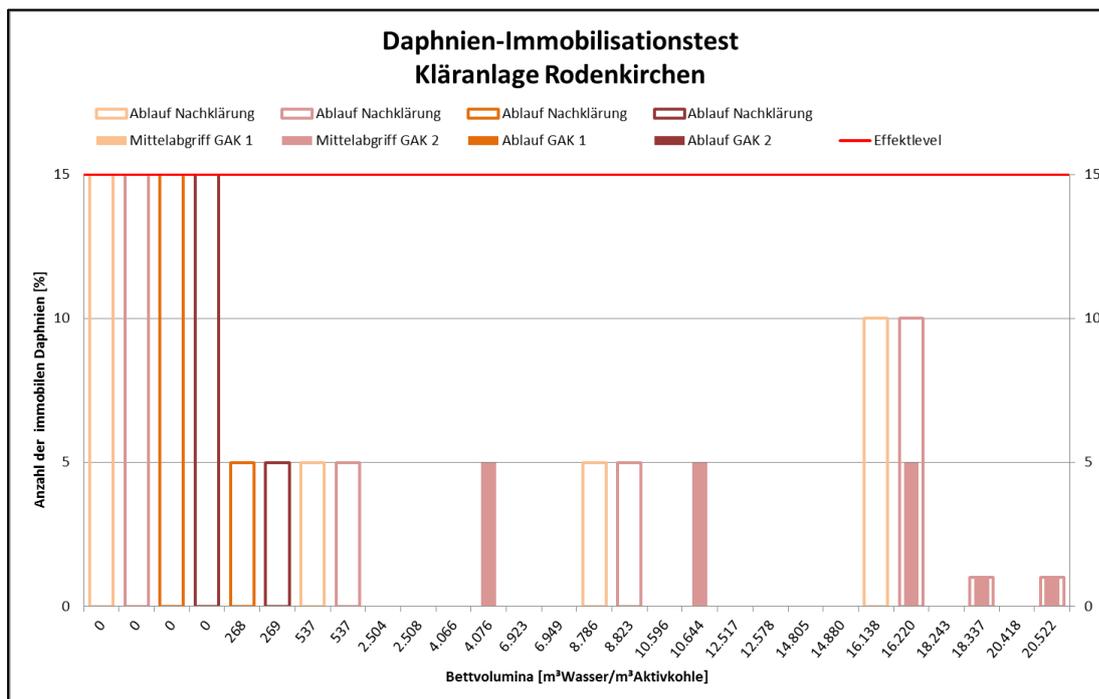


Abbildung 6-17 Daphnien - Immobilisationstest in der Kläranlage Rodenkirchen
 Aufgetragen sind nur die G_D 1 Werte. Ab 15 % immobiler Daphnien (Effektlevel) gilt die Probe als toxisch. GAK = granulierten Aktivkohle

Lediglich zu Beginn im ersten Screening zeigte sich im Ablauf der Nachklärung eine Auffälligkeit mit einem G_D Wert von zwei und 15 % immobiler Daphnien (Abbildung 6-17, Tabelle 6-2). Ein G_D -Wert von zwei wird allerdings als noch nicht toxische Wirkung eingestuft.

Tabelle 6-2 Verdünnungsstufen (G-Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest benötigt wurden

| Probenentnahmestelle | Bettvolumina GAK 1/GAK2 [m³Wasser/m³Aktivkohle] | G_D -Wert |
|----------------------|---|-------------|
| Ablauf Nachklärung | 0 / 0 | 2 |

Somit konnten mit den Daphnien, stellvertretend als Modellorganismus für Primärkonsumenten, im Rahmen der Laufzeit der Adsorber der KA Rodenkirchen keine toxischen Effekte festgestellt werden.

6.1.3.7 Leuchtbakterientests (ISA)

Mit den Leuchtbakterien *Aliivibrio fischeri* wurden sowohl akute als auch chronische Tests vergleichend durchgeführt.

In Abbildung 6-18 ist die leuchthemmende bzw. leuchtfördernde Wirkung der jeweiligen Probe im akuten Test dargestellt. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). Die Proben hatten überwiegend hemmende Wirkungen, welche jedoch nicht oberhalb des Effektlevels von 20 % lagen und somit keine signifikante Toxizität ermittelt werden konnte. Mit steigendem Filterdurchsatz wurden jedoch teilweise geringere Hemmungen im Ablauf der GAK-Filter nachgewiesen. Da dies ebenso im Ablauf der Nachklärung beobachtet wurde, kann die Auffälligkeit auf die Zusammensetzung des Abwassers zu diesem Zeitpunkt zurückgeführt werden.

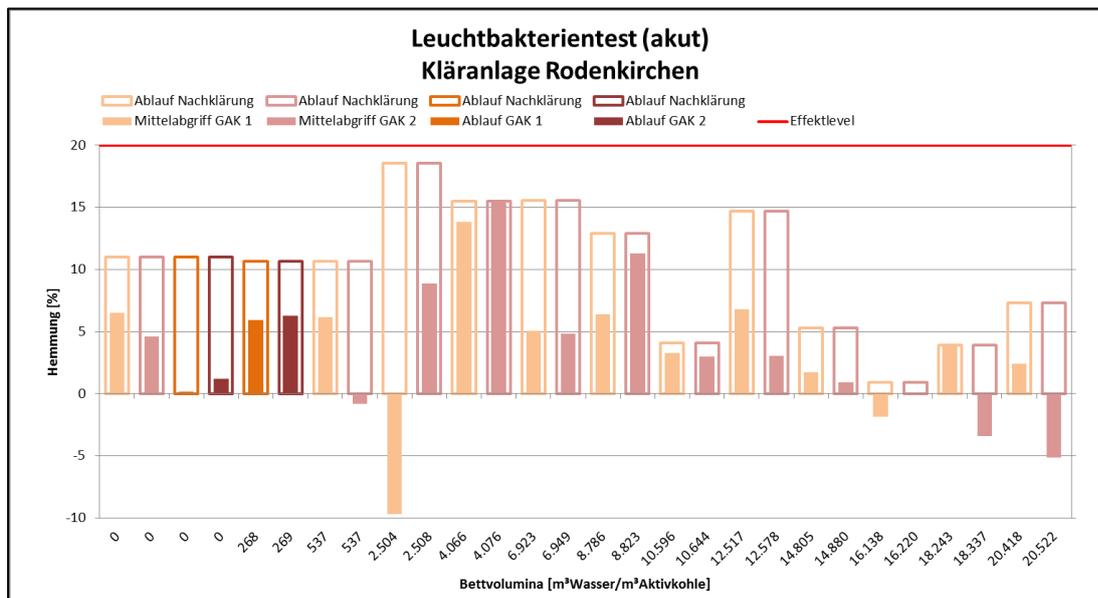


Abbildung 6-18 Leuchtbakterientest in der Kläranlage Rodenkirchen (Hemmung der Lumineszenz)

Aufgetragen sind nur die GL 1 Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GAK = granuliert Aktivkohle

Die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe im chronischen Leuchtbakterientest ist in Abbildung 6-19 dargestellt. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel).

Im Gegensatz zum akuten Test zeigten die Proben im chronischen Test deutlich fördernde Effekte, lediglich bei einem Bettvolumina von 2504-4066 m³ Wasser/m³ Aktivkohle in beiden Mittelabgriffen wurde eine leicht erhöhte hemmende Wirkung detektiert (Abbildung 6-19).

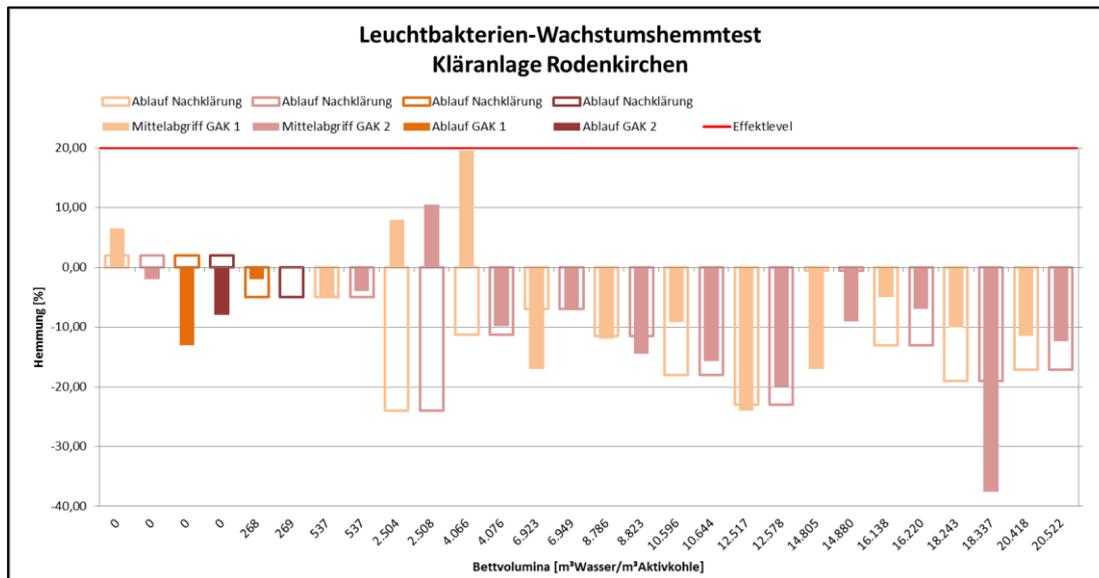


Abbildung 6-19 Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der KA Rodenkirchen

Aufgetragen sind nur die G_{LW} 1 Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7 ± 1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GAK = granuliert Aktivkohle

Während der Laufzeit der Adsorber der KA Rodenkirchen konnte weder für den akuten noch für den chronischen Leuchtbakterientest eine erhöhte Toxizität ermittelt werden. Die Kombination aus beiden Tests zeigte, dass die Leuchtbakterien kurzfristig von dem getesteten Abwasser in ihrer Biolumineszenz negativ beeinträchtigt wurden und langfristig sogar eine fördernde Wirkung auf die Vermehrung der Bakterien auftrat. Dies zeigt, dass sich die Wirkung des Abwassers auf die Bakterien je nach Testdesign (akut und chronisch) unterscheiden kann. Nur durch den Einbezug der Ergebnisse eines chronischen Tests kann folglich auf langfristige Wirkungen rückgeschlossen werden.

Weder für den Ablauf der Nachklärung, noch für den Ablauf der Aktivkohle-Adsorber der Kläranlage Rodenkirchen konnten Wirkpotentiale für die untersuchten Organismen gefunden werden. Lediglich Einzelbefunde auf einzellige Primärproduzenten (Algen) und Süßwasserkrebse (Daphnien) konnten nachgewiesen werden. Aus ökotoxikologischer Sicht können die Adsorber weiter betrieben werden.

6.2 Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)

Auf der Kläranlage AOL wurden anfänglich drei Großadsorber (GA3-5) beprobt, so dass mit dem Ablauf Nachklärung insgesamt vier Probenentnahmestellen zustande kamen. Im Dezember 2014 wurde GA3 außer Betrieb genommen. Die Reaktivierung des GA5 erfolgte im September 2015. GA4 wurde zuletzt im Dezember 2015 beprobt und anschließend still gelegt um die Aktivkohle durch Reaktivat zu ersetzen. Nach Neubefüllung mit Reaktivat wurde keiner der GA mehr beprobt, da von keinem öko-toxikologischen Effekt ausgegangen wird.

6.2.1 Standardparameter

CSB

Das Abwasser des Klärwerks AOL ist an Wochentagen stark industriell beeinflusst, so dass auch die Entfernung von CSB-Spitzen neben den organischen Mikroverunreinigungen im Fokus der Aufbereitung steht. Die CSB-Konzentration im Zulauf der Adsorber schwankte im Untersuchungszeitraum im Bereich zwischen 30 und 50 mg/L. Zu Beginn des Adsorberbetriebs lag die auf den Zulauf des Adsorber normierte Ablaufkonzentration c/c_0 etwa bei 40 % und nahm relativ schnell bis zum Erreichen der 80 %-Marke bei etwa 7.000 BV zu (Abbildung 6-20). Im weiteren Verlauf des Adsorberbetriebs zeichnet sich kaum noch ein Anstieg ab bis die Werte in einem Bereich zwischen 80 und 90 % nur noch streuen.

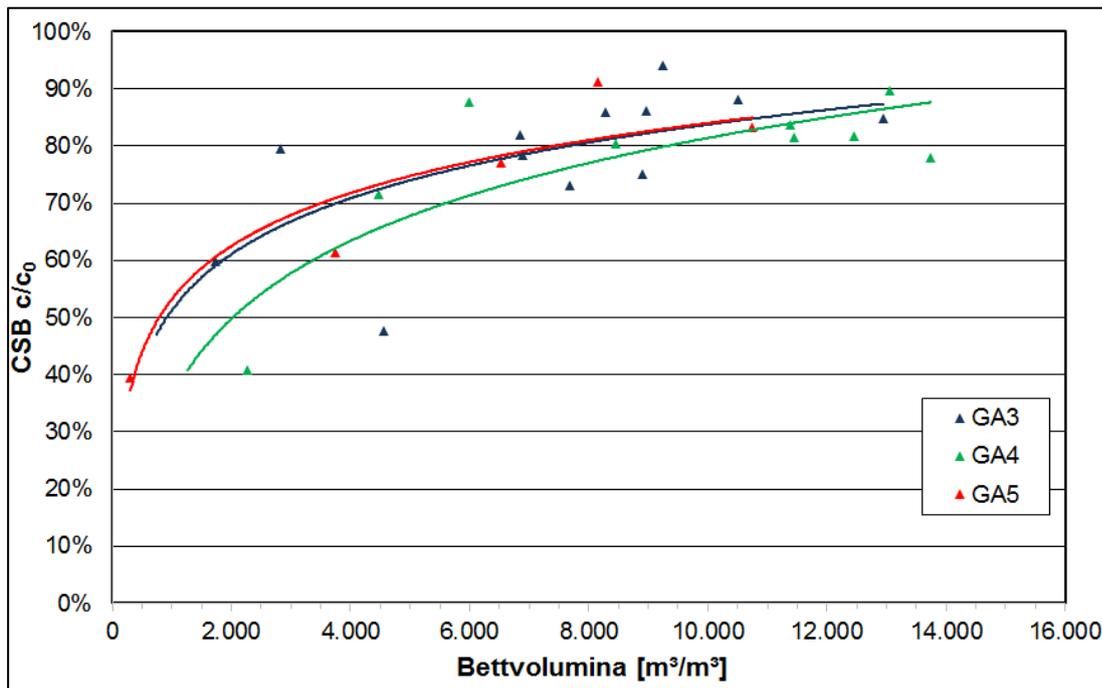


Abbildung 6-20 Abhängigkeit der auf den Zulauf des Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber der KA AOL für den Parameter CSB vom jeweils durchgesetzten Bettvolumen

TOC

In der Verfahrensfolge der KA AOL ist der Nachklärung eine Festbettdenitrifikation nachgeschaltet, die einen nahezu feststofffreien Zulauf zur Filtrations- bzw. Adsorptionsstufe sicherstellt. Deshalb entspricht der TOC annähernd dem DOC. Im Adsorberzulauf schwankten die Werte zwischen 11 und 17 mg/L. Die TOC-Elimination wies besonders in GA3 und GA4 relativ starke Schwankungen auf (Abbildung 6-21). Der gemittelte Verlauf in Abhängigkeit der durchgesetzten BV gleicht dem Verlauf des CSB. Ein TOC-Durchbruch von 80 % wurde bei GA5 ungefähr bei 6.000 BV, bei GA4 und GA3 bei etwa 8.000 BV erreicht.

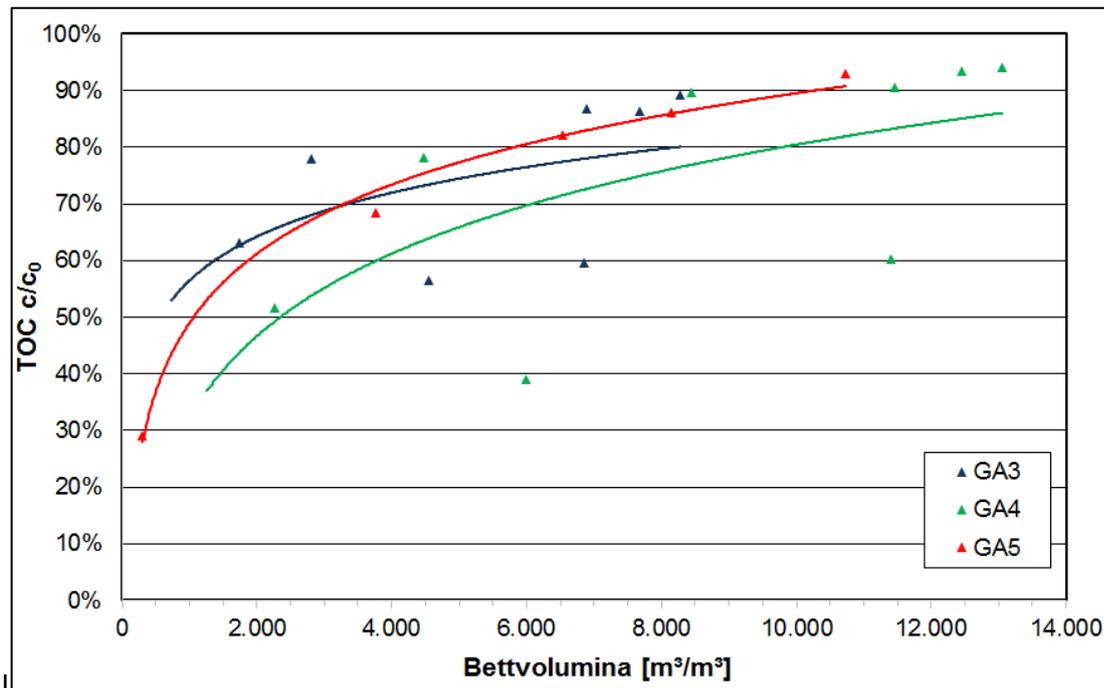


Abbildung 6-21 Abhängigkeit der auf den Zulauf des Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber der KA AOL für den Parameter TOC vom durchgesetzten Bettvolumen

6.2.2 Spurenstoffelimination

Auf der Kläranlage „Obere Lutter“ wurden 24-h-Mischproben für die organische Spurenstoffanalytik vom Zulauf und den Abläufen der drei Adsorber GA3 bis GA5 entnommen. Die Zulaufkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe sind in Tabelle 6-3 mit Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Nachweisgrenze zusammengefasst. Besonders hoch waren im Vergleich zu Befunden von anderen Klärwerken die Konzentrationen der Industrie- und Haushaltschemikalie Benzotriazol (1H-Benzotriazol) und ihres Metaboliten (4-Methylbenzotriazol).

Konnte ein Spurenstoff in einer Probe nicht nachgewiesen werden, so wurde zur Berechnung einer erzielten Eliminationsleistung seine halbe Nachweisgrenze angesetzt. In den nachfolgenden Abbildungen wurden die Spurenstoffeliminationen jeweils gemeinsam für die drei Adsorber in Abhängigkeit der durchgesetzten BV dargestellt. Da die Adsorber zeitversetzt in Betrieb genommen wurden, waren die BV-Werte bei den Probenentnahmen unterschiedlich. Signifikante Unterschiede bezüglich der Eliminationsleistung der einzelnen Adsorber waren aufgrund gleicher Zulauf- und Betriebsbedingungen nicht zu erwarten. Lediglich die Ergebnisse von GA5 könnten sich eventuell im Vergleich zu GA3 und GA4 etwas

unterscheiden, da die GAK in diesem Adsorber bereits zweimal einer Reaktivierung unterzogen wurde.

Tabelle 6-3 **Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber der KA AOL**

| Spurenstoff | arithm. Mittelw. [µg/l] | Median [µg/l] | Maximum [µg/l] | Minimum [µg/l] |
|----------------------|-------------------------|---------------|----------------|----------------|
| Clarithromycin | 0,230 | 0,19 | 0,520 | 0,100 |
| N4-Sulfamethoxazol | 0,038 | 0,06 | 0,070 | <0,050 |
| Sulfamethoxazol | 0,346 | 0,36 | 0,510 | 0,220 |
| Atenolol | 0,150 | 0,13 | 0,190 | 0,120 |
| Metoprolol | 1,798 | 2,4 | 2,800 | 0,19 |
| Sotalol | 0,098 | 0,09 | 0,170 | 0,040 |
| Diclofenac | 2,080 | 1,84 | 2,920 | 1,420 |
| Ibuprofen | 0,126 | 0,11 | 0,24 | 0,05 |
| Naproxen | 0,284 | 0,3 | 0,480 | 0,080 |
| Carbamazepin | 1,010 | 0,980 | 1,500 | 0,430 |
| 1H-Benzotriazol | 31,300 | 30,000 | 39,200 | 26,000 |
| 4-Methylbenzotriazol | 21,700 | 21,700 | 36,300 | 10,400 |

6.2.2.1 **Antibiotika und Betablocker**

In Abbildung 6-22 wird die Eliminationsleistung in den Großadsorbern der in diesem Projekt als Leitparameter ausgewählten Antibiotika und Betablocker dargestellt. Die Elimination von Sulfamethoxazol lag von Beginn an unter der 80 %-Marke. Mit fortschreitenden BV nahm die Elimination für alle Substanzen kontinuierlich ab. Bereits bei knapp 4.500 BV lag die Elimination von N4-Sulfamethoxazol, ab knapp 5.500 BV auch die für Atenolol und Metoprolol unter 80 %. Ab ca. 8.400 BV traten deutliche Chromatographieeffekte im GAK-Bett mit Konzentrationsüberhöhungen in den Filtraten (= Ablauf Adsorber) für N4-Sulfamethoxazol (n = 1) und Sulfamethoxazol (n = 3) auf.

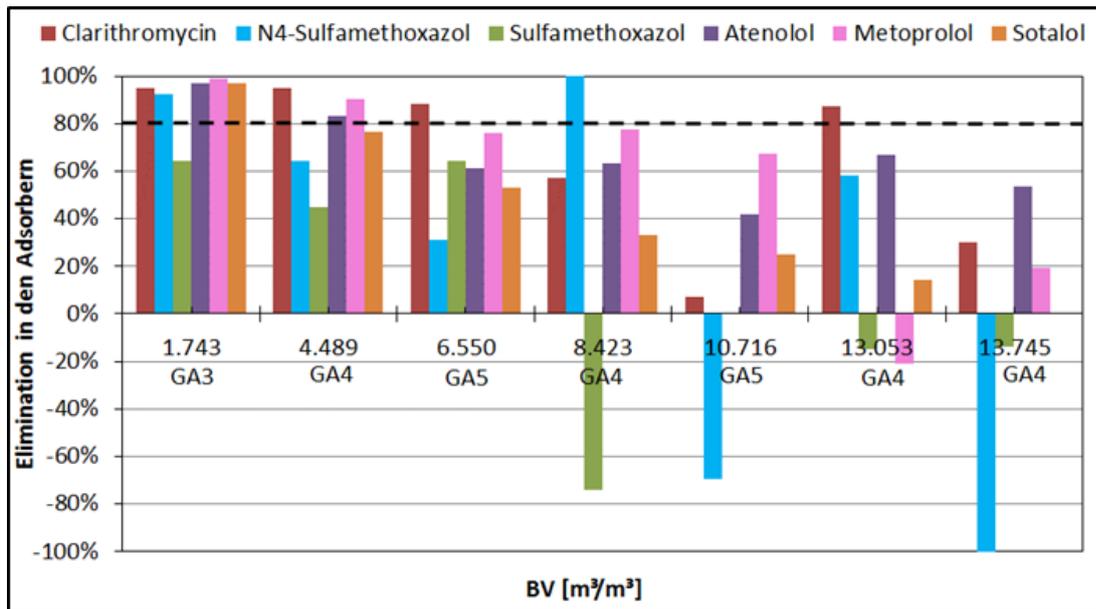


Abbildung 6-22 Elimination von Antibiotika und Betablockern in den Großadsorbentien GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina

6.2.2.2 Andere Humanpharmaka

In Abbildung 6-23 wurde die Elimination sonstiger Humanpharmaka in den Großadsorbentien dargestellt. Auch für diese Substanzen nahm die Elimination mit zunehmender Adsorbentienlaufzeit deutlich ab. Ab ca. 8.400 BV kam es zu Chromatographieeffekten für die Substanzen Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen, die teilweise bei über 100 % Konzentrationsüberhöhung in den Filtraten lagen (Ibuprofen und Naproxen).

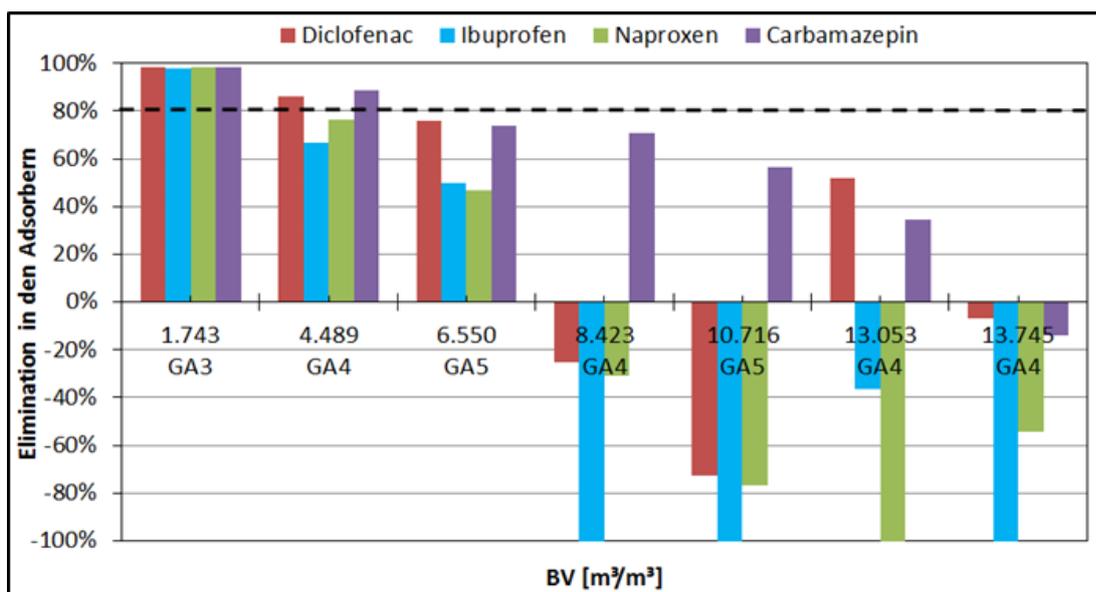


Abbildung 6-23 Elimination von sonstigen Humanpharmaka in den Großadsorbentien GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina

6.2.2.3 Haushalts- und Industriechemikalien

Die Elimination der Benzotriazole im Verlauf des Adsorberbetriebs wird in Abbildung 6-24 dargestellt. Zu Beginn des Adsorberbetriebs wurden diese Substanzen zu über 90 % eliminiert. Mit zunehmenden BV ist jedoch ein kontinuierlich abnehmender Trend erkennbar, unabhängig von der Adsorber-Nummer. Dieser ist für 1H-Benzotriazol stärker ausgeprägt als für 4-Methylbenzotriazol. Chromatographieeffekte wurden für diese beiden Parameter nicht nachgewiesen.

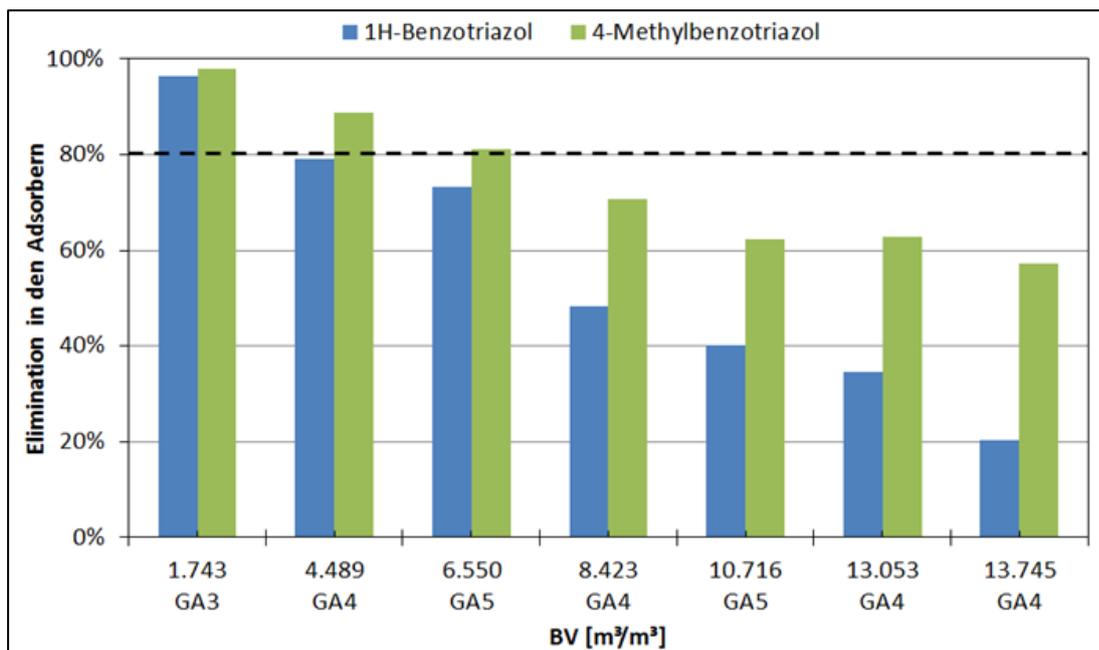


Abbildung 6-24 Elimination von Industriechemikalien in den Großadsorbieren GA3, GA4 und GA5 der KA AOL. BV = Bettvolumina

6.2.3 Biotestbatterie

Die nachfolgende Ergebnisdarstellung der öko-toxikologischen Effekte ist nach den beteiligten Projektpartnern IWW und ISA aufgeteilt.

6.2.3.1 MTT-Test (IWW)

Die Ergebnisse aller drei Großadsorber der KA AOL liegen im MTT-Test über 70 % Vitalität bezogen auf die Negativkontrolle und sind nach DIN EN ISO 10993(2009)(2009) als nicht zellschädigend zu bewerten (Abbildung 6-25).

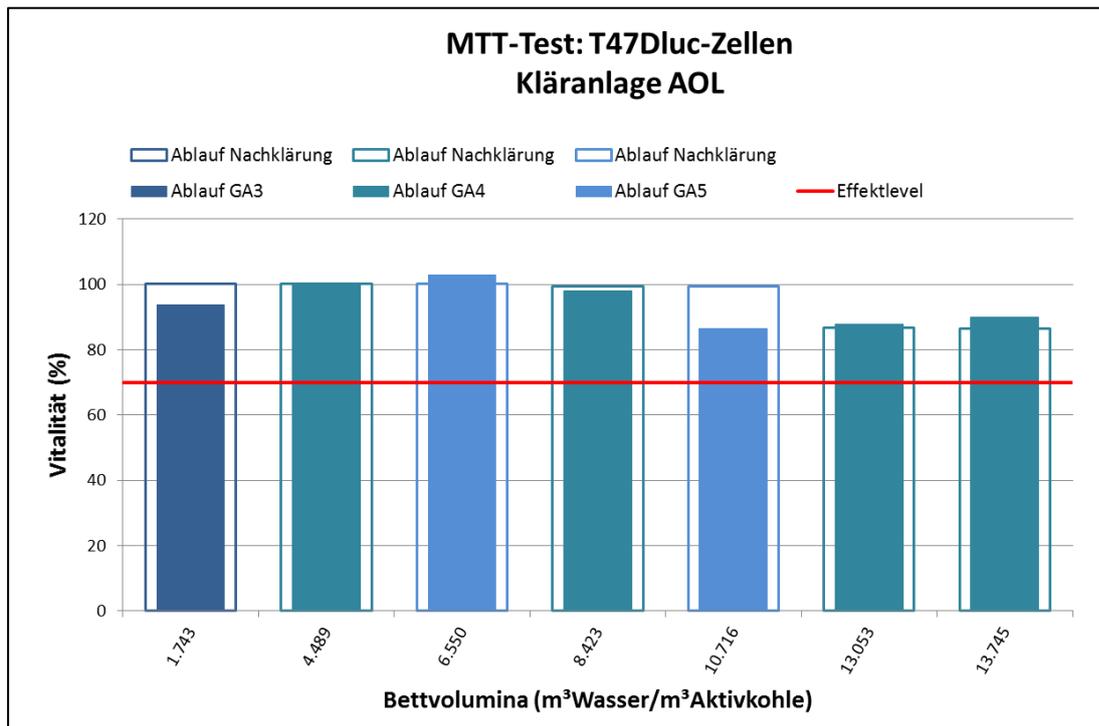


Abbildung 6-25 MTT-Test – KA AOL

Relative Vitalität von T47Dluc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest (n= 3) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), unterhalb des Effektlevels von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber.

Somit konnten bis zum Zeitpunkt der Außerbetriebnahme der Adsorber GA3 mit einem durchgesetzten BV von 1.736 m³ Wasser / m³ GAK und GA5 mit einem durchgesetzten BV von 10.735 m³ Wasser / m³ GAK keine zytotoxischen Effekte festgestellt werden. Innerhalb der Projektlaufzeit konnte der Adsorber GA4 am längsten beprobt werden mit einem durchgesetzten Bettvolumen von 13.745 m³ Wasser / m³ GAK. Trotz des hohen durchgesetzten BV konnte auch für den GA4 keine zellschädigende Wirkung auf die T47Dluc-Zellen festgestellt werden.

Das Abwasser der KA AOL wies den höchsten Anteil an industriell eingeleitetem Wasser auf im Vergleich zu den beiden anderen Kläranlagen. Dass trotz der höheren Schadstofffracht keine zytotoxischen Effekte aufgetreten sind, kann an der Sterilfiltration der Proben liegen, die protektiv zur Vermeidung einer bakteriellen Kontamination gegenüber der Zellen durchgeführt wurde. Es ist bekannt, dass durch Einsatz von Filtermaterial spezifische Substanzen zurückgehalten werden, was eventuell zu einer Verminderung von Schadstoffen in der filtrierten Probe führen kann (Hebig, Nödler et al. 2014).

6.2.3.2 ER-CALUX (IWW)

Da keine signifikante zytotoxische Schädigung der T47Dluc-Zellen vorlag, sind alle Proben unverdünnt mittels ER-CALUX auf ihre östrogene Wirksamkeit überprüft worden.

Zur Bestimmung der Östrogenität wurde eine 17 β -Estradiol (E2) Standardreihe (0 - 8,16 ng/L im Well) verwendet. Die Ergebnisse der Proben werden mit Hilfe der Standardreihe in Estradiol-Äquivalenten (EEQ) ausgedrückt.

Alle Testergebnisse liegen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ng EEQ/L. Es konnte für die im Projekt vorgesehene Laufzeit keine östrogene Aktivität der Proben der KA AOL ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde auch hier von einer tabellarischen Ergebnisdarstellung abgesehen.

Wie bereits in Kapitel 6.1.3.2 diskutiert, decken sich die Ergebnisse mit aktuellen Literaturdaten.

6.2.3.3 umuC-Test (IWW)

Der umuC-Test wurde sowohl mit als auch ohne S9-Fraktion durchgeführt. Die Induktionsrate entspricht zum einen der Zunahme der Extinktion bei 420 nm gegenüber der Negativkontrolle, zum anderen wird bei seiner Berechnung der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte bei 600 nm bestimmt wird, berücksichtigt.

a. umuC-Test ohne S9-Fraktion

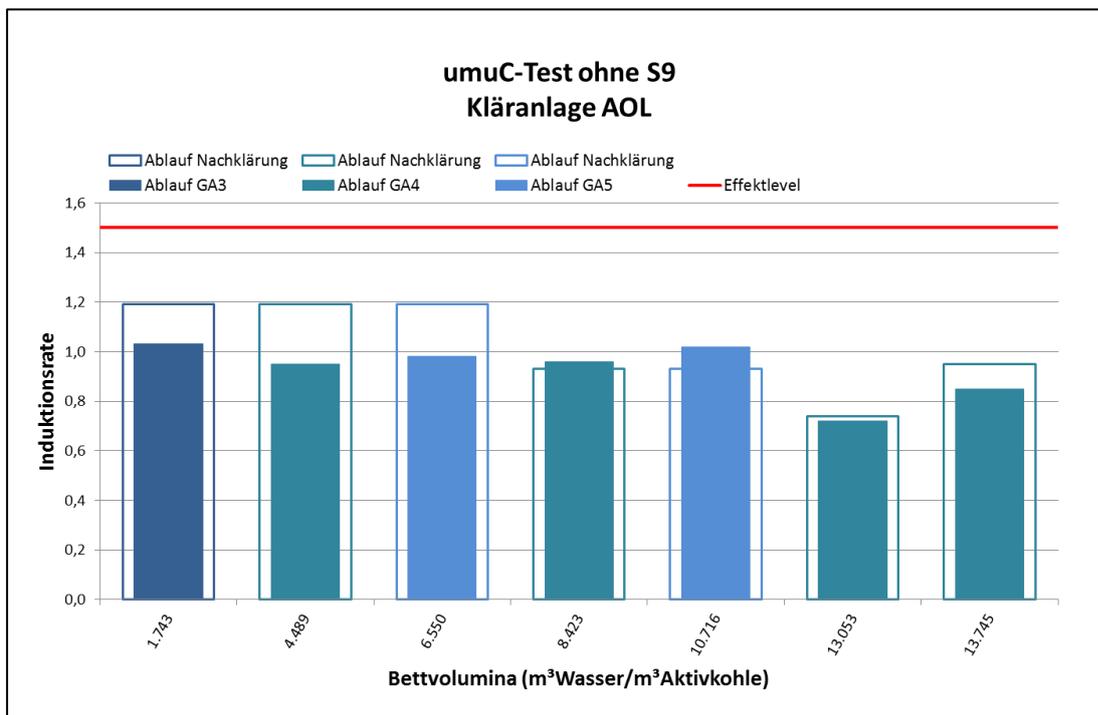


Abbildung 6-26 umuC-Test ohne S9-Fraktion KA – AOL

Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), oberhalb des Effektlevels von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber.

Mittels umuC-Test ohne S9-Fraktion konnte keine gentoxische Wirkung der Proben der KA AOL nachgewiesen werden (Abbildung 6-26).

b. umuC-Test mit S9-Fraktion

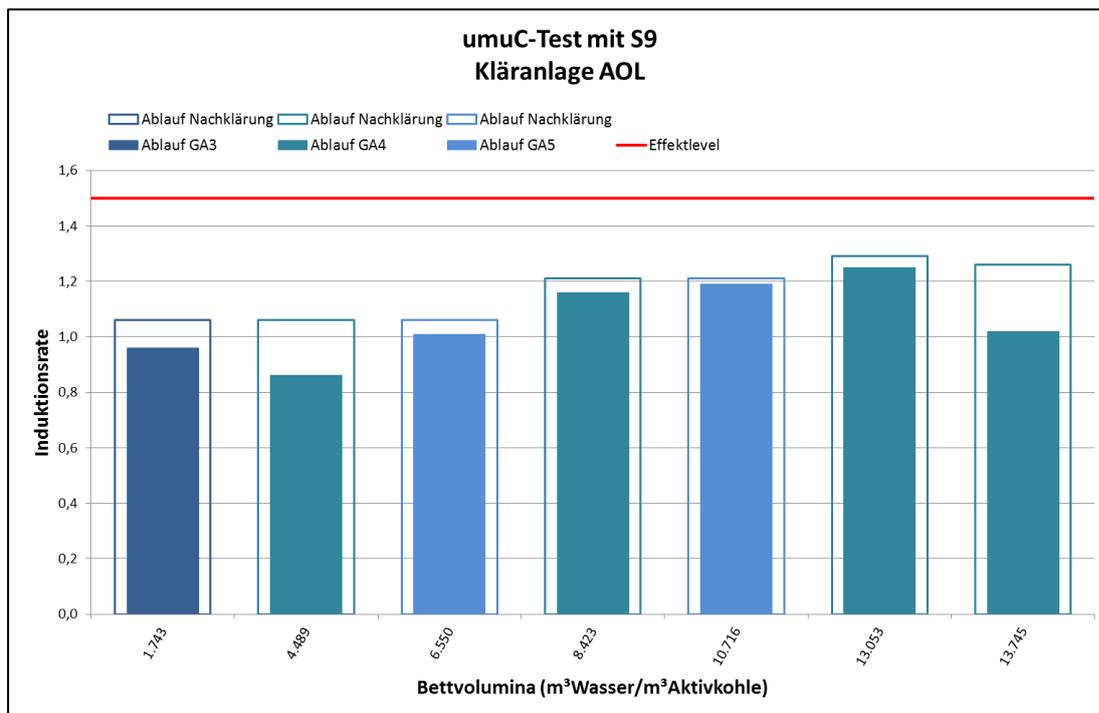


Abbildung 6-27 umuC-Test mit S9-Fraktion KA – AOL

Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), oberhalb des Effektleveles von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA= Großadsorber.

Alle Proben der Kläranlage AOL lagen auch im umuC-Test mit S9-Fraktion unter dem Effektlevele mit einer Induktionsrate von 1,5 und sind somit als nicht gentoxisch einzustufen (Abbildung 6-27). Demzufolge wirken weder die im gereinigten Abwasser enthaltenen Substanzen der KA AOL, noch ihre Metabolite, gentoxisch auf den Bakterienstamm.

6.2.3.4 Algen - Wachstumshemmtest (ISA)

In Abbildung 6-28 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe der Kläranlage AOL dargestellt. Der Ablauf der Nachklärung hemmte das Wachstum an einem Probenentnahmetag deutlich über 5 %, so dass ein signifikanter Effekt festgestellt werden konnte. Der Ablauf des Adsorbers GA5 hatte nur in einem Fall einen geringen Einfluss auf die verwendeten Primärproduzenten. Einen Trend zu einer steigenden oder verringerten Förderung in Abhängigkeit der Bettvolumina ist nicht zu erkennen.

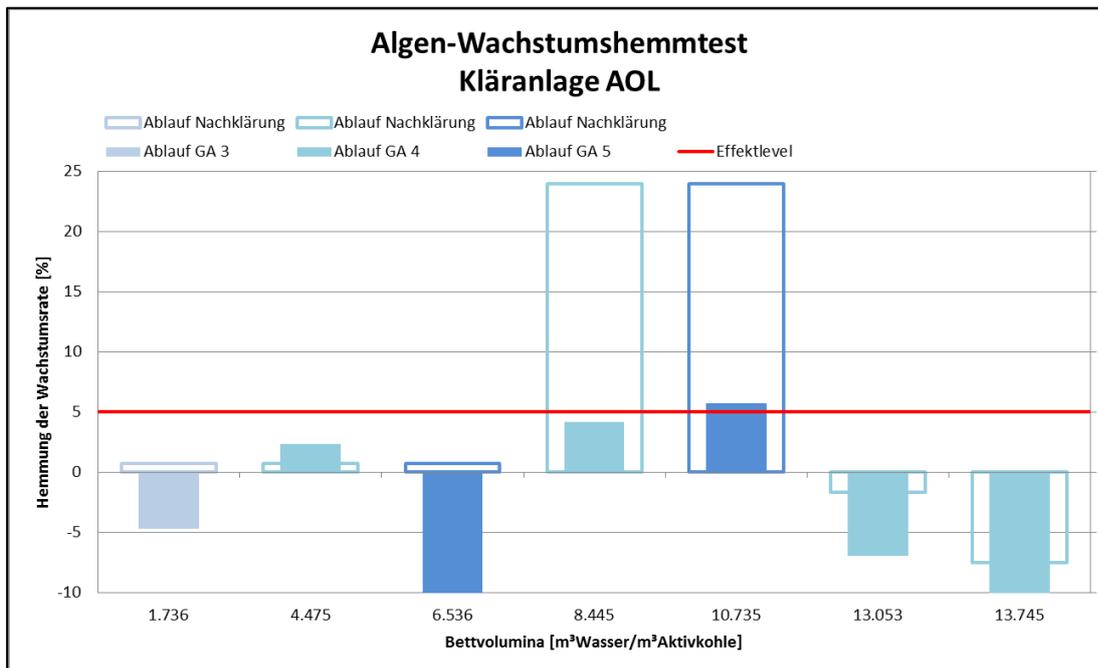


Abbildung 6-28 Algen-Wachstumshemmtest in der Kläranlage AOL (Hemmung bzw. Förderung der Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen)
 Aufgetragen sind nur die G_A1-Werte. Ab einer Hemmung von 5 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber

Im Algen - Wachstumshemmtest Abbildung 6-28 wurde im Ablauf der Nachklärung an einem Probenentnahmetag eine hohe Toxizität von G_A 4 ermittelt. Der Adsorber GA5 zeigte bei einem durchgesetzten Bettvolumen von 10.735 m³ Wasser/m³ Aktivkohle eine Auffälligkeit mit einem G_A-Wert von 2 (Tabelle 6-4). Bei Bahr, Ernst et al. (2007) wurde ein G-Wert von 4 als „mäßig toxisch“ eingestuft und G-Werte von 1 und 2 mit „keine toxische Wirkung“ beschrieben. Nach diesen Kriterien und durch die Singularität des signifikanten Effektes, ist nicht von einer dauerhaften Bedrohung für Primärproduzenten durch das Abwasser auszugehen.

Tabelle 6-4 Verdünnungsstufen (G_{LE}-Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen – Wachstumshemmtest benötigt wurden.

| Probenentnahmestelle | Bettvolumina GA4/GA5 [m³Wasser/m³Aktivkohle] | G _A -Wert |
|----------------------|--|----------------------|
| Ablauf Nachklärung | 8.445 / 10.735 | 4 |
| Ablauf GA5 | 10.735 | 2 |

Für die Adsorber GA3 und GA4 wurden keine toxischen Effekte nachgewiesen. Das Abwasser aller Adsorber ist demzufolge als nicht toxisch wirksam einzustufen.

6.2.3.5 Lemna - Wachstumshemmtest (ISA)

Für die Proben mit einer algentoxischen Wirkung wurden Wachstumshemmtests mit der Wasserlinse *Lemna minor* durchgeführt. Die hemmende Wirkung der jeweiligen Probe ist in Abbildung 6-29 dargestellt. Für den Ablauf der Nachklärung lag die Hemmung der Frondzahl bei 1,98 % und der Frondfläche bei 0,18 %. Somit konnte für diese Probe kein Effekt ermittelt werden. Für den Ablauf des Adsorber GA5 hingegen wurde eine Hemmung von 13,03 % für die Frondzahl und 20,75 % für die Frondfläche gemessen. Da das Effektniveau von 10 % überschritten wurde, konnte ein Effekt ermittelt werden.

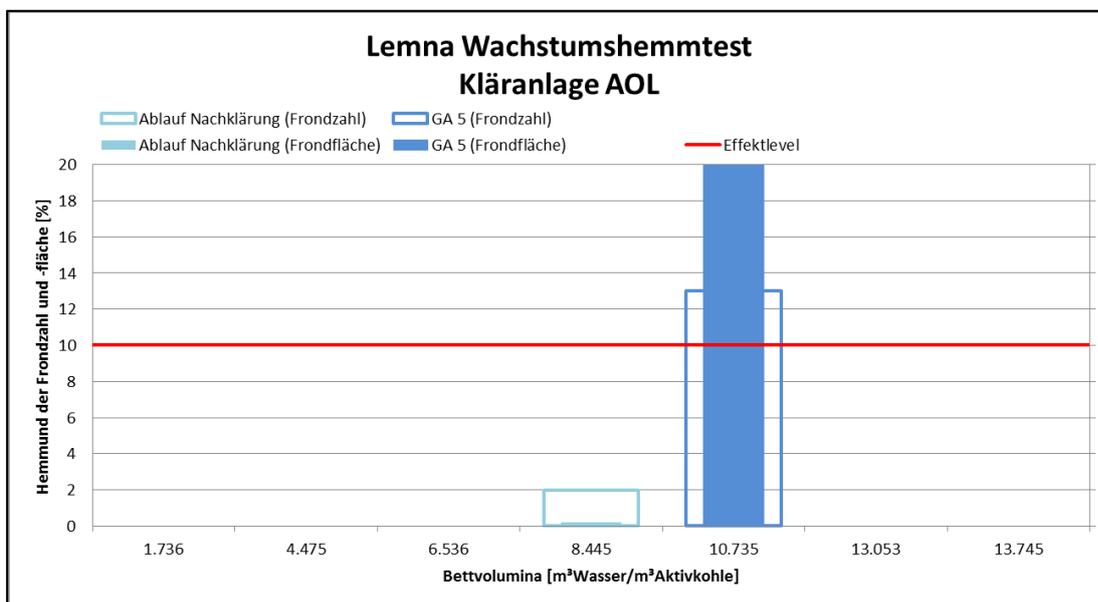


Abbildung 6-29 Lemna-Wachstumshemmtest in der KA AOL
 Aufgetragen sind nur die G_{LE1} Werte. Beide Endpunkte (Frondzahl und -fläche) sind vergleichend dargestellt. Ab einer Hemmung von 10 % tritt ein Effekt auf (Effektniveau). GA = Großadsorber

In Tabelle 6-5 sind die ermittelten G_{LE} Werte der jeweiligen Proben dargestellt. Der Ablauf der Nachklärung (Probe mit einem Algeneffekt von $G_A 4$) zeigte sowohl für die Frondzahl, als auch die Frondfläche keine Effekte ($G_{LE} 1$). Die Probe des Ablaufs GA5 (Algeneffekt von $G_A 2$) hingegen hemmte sowohl die Bildung neuer Fronds, als auch die Größe der Fronds. Für beide Endpunkte lag der G_{LE} Wert bei 2.

Tabelle 6-5 Verdünnungsstufen (G_{LE} -Werte) der Proben der KA AOL, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 10 % im Lemna - Wachstumshemmtest benötigt wurden.

| Probenentnahmestelle | Bettvolumina [m ³ Wasser/m ³ Aktivkohle] | Fronzzahl G_{LE} -Wert | Frondfäche G_{LE} -Wert |
|----------------------|---|-----------------------------|------------------------------|
| Ablauf Nachklärung | 10.735 | 1 | 1 |
| Ablauf GA5 | 10.735 | 2 | 2 |

Aus dem Vergleich des Lemna - und Algen - Wachstumshemmtest zeigte sich, dass ermittelte toxische Effekte auf die Algen keine negativen Effekte auf höhere Pflanzen (Wasserlinsen) zu bedeuten haben und umgekehrt. Primärproduzenten verhalten sich im Gewässer nicht gleich, man kann nicht von einer Art auf eine andere Art schließen. Im Projekt wäre eine dauerhafte Untersuchung von *Lemna minor* im Vergleich zu den Algen sinnvoll gewesen.

Da beide Proben am gleichen Probenentnahmetag genommen wurden, konnte eine Erhöhung der toxischen Effekte auf die Wasserlinse durch den Adsorber festgestellt werden. Dieses Erkenntnis wurde jedoch nicht durch weitere Untersuchungen verifiziert.

6.2.3.6 Daphnien - Immobilisationstest (ISA)

Es fanden keine Überschreitungen des Effektlevels von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest statt, so dass auf eine Ergebnisdarstellung verzichtet wurde. Lediglich bei einer Probenentnahme im Ablauf der Nachklärung wurde eine immobile Daphnie (entspricht 5 % der eingesetzten Organismen) in der Verdünnungsstufe $G_D 1$ beobachtet. Ein signifikanter Effekt tritt erst ab drei immobilen Organismen auf. Die Daphnie als Modellorganismus für Primärkonsumenten wird somit weder durch den Ablauf der Nachklärung geschädigt, noch verursachen die Abläufe der Adsorber eine erhöhte Toxizität.

6.2.3.7 Leuchtbakterientests (ISA)

Die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe im akuten Leuchtbakterientest ist in Abbildung 6-30 dargestellt. Die Proben hatten überwiegend hemmende Wirkungen, die jedoch nicht oberhalb des Effektlevels von 20 % lagen. Eine toxische Wirkung konnte somit nicht ermittelt werden. Auch ein Trend zu einer steigenden oder verringerten Hemmung mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen.

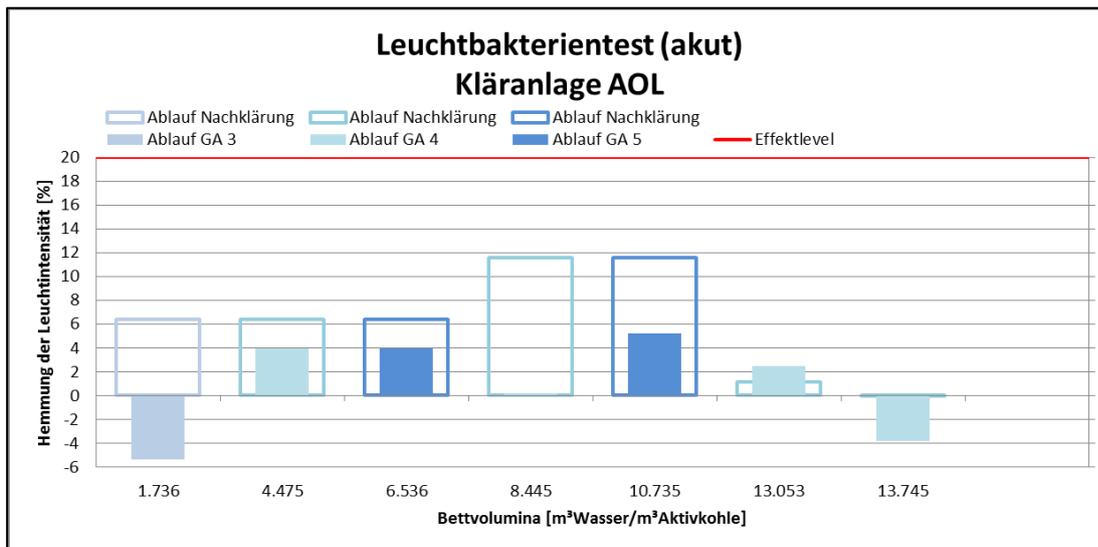


Abbildung 6-30 Leuchtbakterientest in der KA AOL (Hemmung der Lumineszenz)
 Aufgetragen sind nur die G_{L1} Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber

In Abbildung 6-31 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe im chronischen Leuchtbakterientest dargestellt. Die Proben hatten überwiegend wachstumsfördernde Wirkungen. Ein Trend zu einer steigenden oder verringerten Förderung mit steigenden Bettvolumina ist ebenfalls nicht zu erkennen.

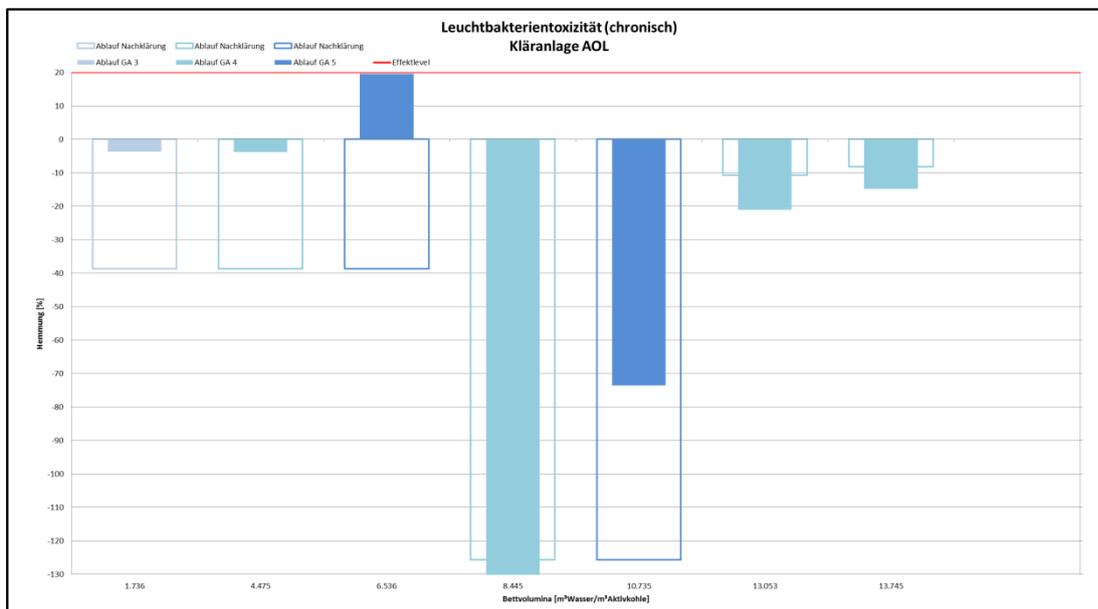


Abbildung 6-31 Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der Kläranlage AOL
 Aufgetragen sind nur die G_{LW1} Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7 ± 1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA = Großadsorber

Während der Laufzeit der Adsorber konnte weder für den akuten noch für den chronischen Leuchtbakterientest eine erhöhte Toxizität ermittelt werden. Die Kombination aus beiden Tests

zeigte, dass die Leuchtbakterien kurzfristig von dem getesteten Abwasser in ihrer Biolumineszenz beeinträchtigt wurden, langfristig jedoch eine fördernde Wirkung auf die Vermehrung der Bakterien auftrat.

Phytotoxizität bei Primärproduzenten (Algen und Wasserlinsen) konnte für den Ablauf der Nachklärung der Kläranlage AOL bestimmt werden. Diese Effekte wurden durch die Adsorber verringert, jedoch nicht vollständig eliminiert. Andere getestete Organismen wurden durch das Abwasser nicht beeinträchtigt. In diesem Fall zeigt sich, dass Aktivkohle potenzielle Toxizität im Abwasser reduzieren kann und somit einen positiven Einfluss auf die Biozönose im Vorfluter hat.

6.3 Kläranlage Gütersloh-Putzhagen

Auf der Kläranlage Putzhagen wurden drei Adsorber beprobt: zwei Großadsorber (GA) und ein Kleinadsorber. Der Kleinadsorber ist im Februar 2016 außer Betrieb genommen worden.

6.3.1 Standardparameter

CSB

Die CSB-Konzentration im Zulauf der Adsorber liegt überwiegend im Bereich zwischen 30 und 40 mg/L. Der zeitliche Verlauf der mittleren CSB-Konzentration im Ablauf der beiden GA1 und GA2 ist fast identisch und steigt bis ca. 4.000 BV stetig von ca. acht auf etwa 25 mg/L. Die CSB-Konzentration im Ablauf des Kleinadsorbers ist in den ersten drei Monaten mit der in beiden GA identisch, weist im weiteren Verlauf aber stärkere Schwankungen auf und bewegt sich dann ebenfalls analog zur Zulaufkonzentration, jedoch auf einem etwas höheren Konzentrationsniveau als der Ablauf der GA. In der Darstellung der auf den Ablauf Nachklärung (= Zulauf Adsorber) normierten Ablaufkonzentrationen der Adsorber c/c_0 (siehe Abbildung 6-32) wird deutlich, dass ein CSB-Durchbruch von ca. 80 % sowohl in beiden GA als auch im Kleinadsorber bereits nach ca. 4.000 aufbereiteten BV erreicht wird. Ab ca. 10.000 BV lag der CSB-Durchbruch der GA bei etwa 85 % und der des Kleinadsorbers bereits bei 90 bis 95 % und vereinzelt darüber.

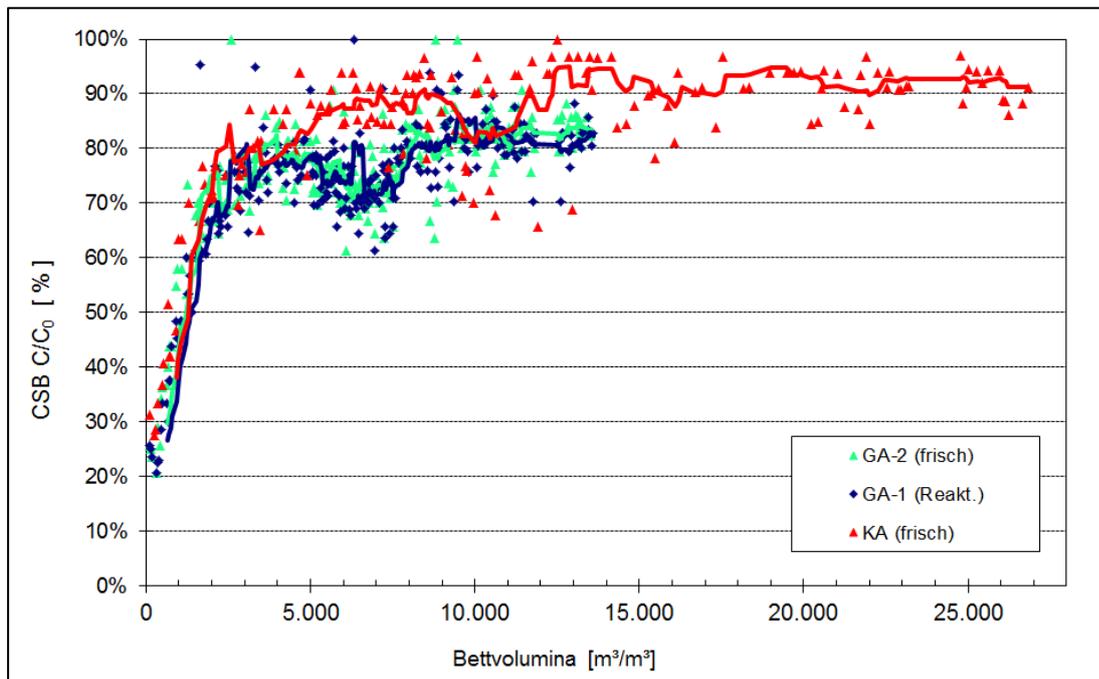


Abbildung 6-32 Abhängigkeit der auf den Zulauf Adsorber normierten Filtratkonzentrationen c/c_0 der Adsorber für den Parameter CSB vom jeweils durchgesetzten Bettvolumina der Kläranlage Putzhagen. GA = Großadsorber, KA = Kleinadsorber

DOC

Die DOC-Konzentration im Zulauf der Adsorber schwankte stärker als die des CSB mit Werten zwischen 6 und 16 mg/L. Die Ablaufkonzentration der drei Adsorber verlief von anfangs 2 mg/L, die einem extrem schlecht oder nicht adsorbierbaren DOC-Anteil zuzuordnen sind, linear schnell ansteigend. Ein DOC-Durchbruch von 80 % war bereits nach ca. 2.000 BV erreicht (Abbildung 6-33). Danach blieb die Eliminationsleistung ungefähr auf diesem Niveau. Die Aufnahmekapazität des KA für den DOC war bei ca. 3.000 BV annähernd erschöpft ($c/c_0 \approx 100\%$). Da bis 4.000 BV keine Veränderungen im Ablauf der Adsorber mehr zu verzeichnen waren, wurde auf eine weitere Analyse dieses Parameters verzichtet.

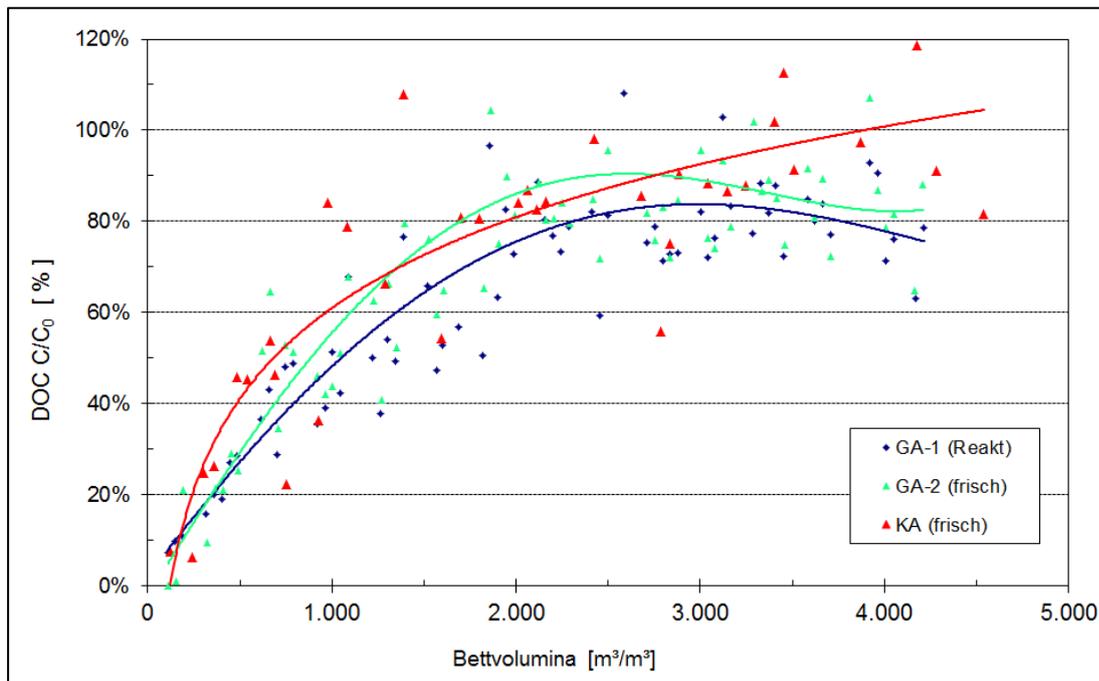


Abbildung 6-33 Abhängigkeit der auf den Zulauf der Adsorber normierten Filtratkonzentration c/c_0 der Adsorber für den Parameter DOC vom durchgesetzten Bettvolumen der Kläranlage Putzhagen

6.3.2 Spurenstoffelimination

Auf der Kläranlage Putzhagen wurden in regelmäßigen Abständen 72-h-Mischproben (zur Kompensation von Tagesganglinien) für die Spurenstoffanalytik entnommen. Die Zulaufkonzentrationen zu den Adsorbern der untersuchten Spurenstoffe sind in Tabelle 6-6 mit Mittelwert, Median, Maximum und Minimum zusammengefasst. Konnte ein Spurenstoff in einer Probe nicht nachgewiesen werden, so wurde auch hier zur Berechnung einer erzielten Eliminationsleistung seine halbe Nachweisgrenze angesetzt. Nullwerte bedeuten, dass der Stoff bereits im Zulauf Adsorber nicht nachweisbar war.

Da in beiden Großadsorbern über den gesamten Versuchszeitraum hinweg für alle untersuchten Stoffe die gleichen Ergebnisse erzielt wurden, erfolgte die nachfolgende Auswertung nur für einen Großadsorber (GA2).

Tabelle 6-6 **Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber**

| Spurenstoff | arithm. Mittelw. [µg/l] | Median [µg/l] | Maximum [µg/l] | Minimum [µg/l] |
|-----------------------|-------------------------|---------------|----------------|----------------|
| Clarithromycin | 0,179 | 0,125 | 0,500 | 0,060 |
| N4-Sulfamethoxazol | 0,050 | 0,06 | 0,070 | < 0,050 |
| Sulfamethoxazol | 0,303 | 0,27 | 0,510 | 0,150 |
| Atenolol | 0,087 | 0,08 | 0,140 | 0,050 |
| Metoprolol | 0,531 | 0,23 | 1,400 | < 0,010 |
| Sotalol | 0,230 | 0,23 | 0,310 | 0,170 |
| Diclofenac | 2,256 | 2,19 | 3,210 | 1,410 |
| Ibuprofen | < 0,010 | < 0,010 | < 0,010 | < 0,010 |
| Naproxen | 0,087 | 0,08 | 0,140 | 0,030 |
| Carbamazepin | 0,976 | 1,000 | 1,270 | 0,680 |
| 1H-Benzotriazol | 16,411 | 12,200 | 39,300 | 4,700 |
| 4-Methylbenzotriazole | 2,225 | 1,853 | 3,600 | 1,370 |

6.3.2.1 **Antibiotika und Betablocker**

In Abbildung 6-34 und Abbildung 6-35 wurde die Elimination der untersuchten Antibiotika und Betablocker in den Großadsorbern und im Kleinadsorber jeweils in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen dargestellt. In den Großadsorbern wurden die Stoffe Sotalol, Atenolol und Metoprolol auch nach 20.000 BV meistens noch zu über 80 % eliminiert. Für Sulfamethoxazol ist die Elimination mit fortschreitenden BV rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol und Clarithromycin war sie schon von Beginn an nur mäßig gut.

Die Eliminationsergebnisse fallen im KA im Vergleich zum GA schlechter aus. Für Metoprolol wird teilweise im Ablauf des Adsorbers eine deutlich höhere Konzentration gemessen als im Zulauf des Adsorbers (Chromatographieeffekt). Dieser Effekt tritt auch bei Sulfamethoxazol auf, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Da die Filtergeschwindigkeit des KA erst ab ca. 10.000 BV von 6 auf 10 m/h erhöht wurde, scheidet diese Maßnahme als Ursache aus. Möglicherweise spielen hier Durchmischungseffekte in der GAK-Schichtung infolge der periodischen Spülung eine Rolle.

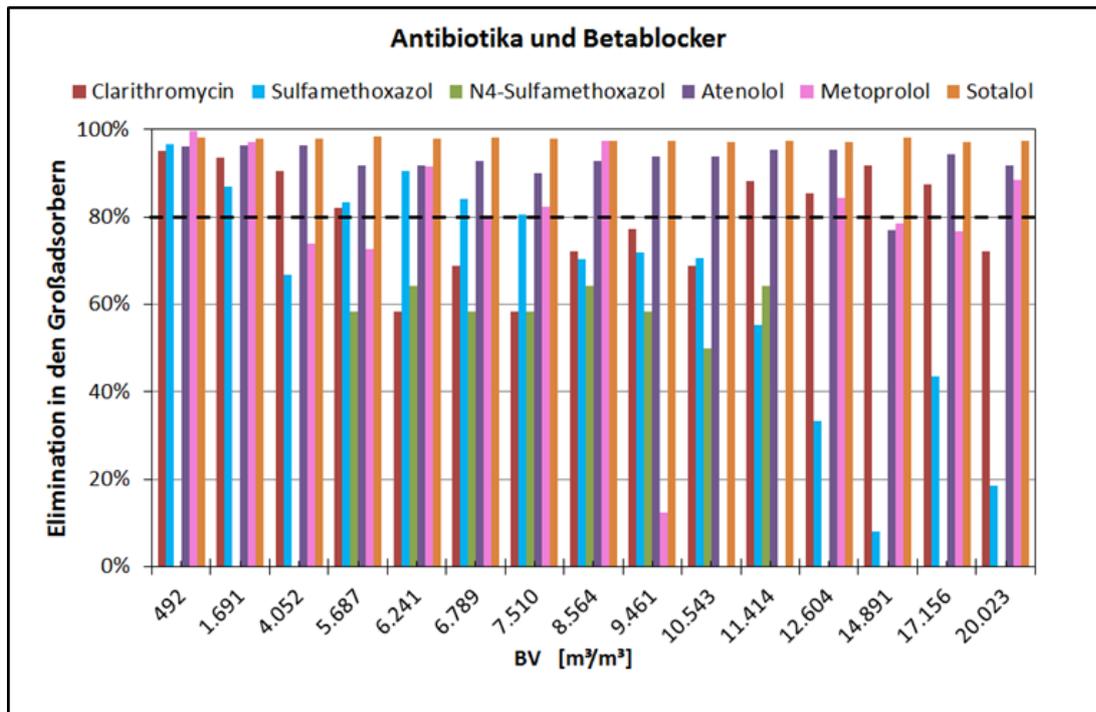


Abbildung 6-34 Elimination von Antibiotika und Betablockern in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

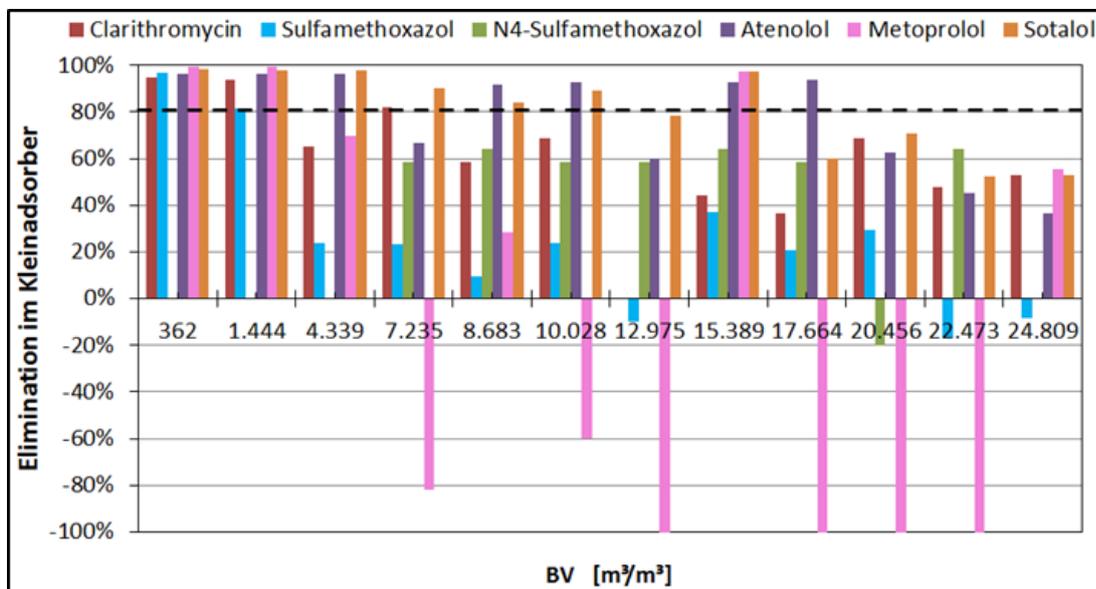


Abbildung 6-35 Elimination von Antibiotika und Betablockern im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

6.3.2.2 Andere Humanpharmaka

Die Elimination von Diclofenac und Naproxen ist in den beiden Großadsorbern bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes mit mehr als 20.000 BV über der Marke von 80 % und damit sehr gut und langzeitstabil. Die Leistung für Naproxen ist ab ca. 8.500 BV etwas rückläufiger als für Diclofenac. Die Ergebnisse des KA fallen wie bei den Antibiotika und Betablockern deutlich schlechter aus (siehe Kap. 6.3.2.1), denn die Elimination zeigt für alle drei Stoffe mit zunehmenden BV einen deutlich abnehmenden Trend.

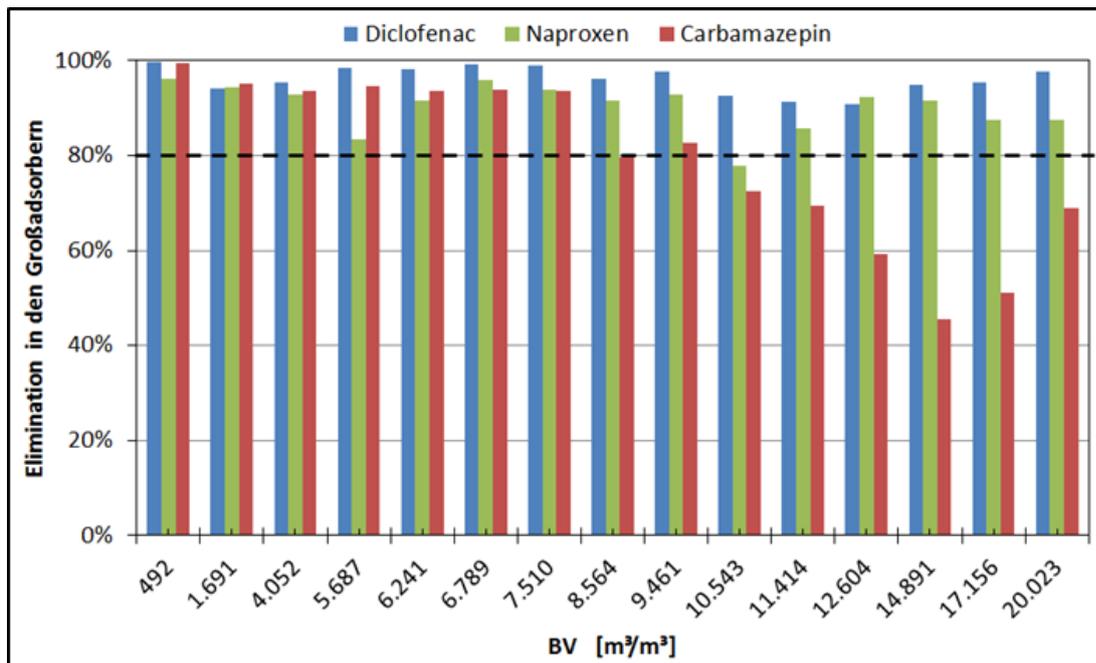


Abbildung 6-36 Elimination von sonstigen Humanpharmaka in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

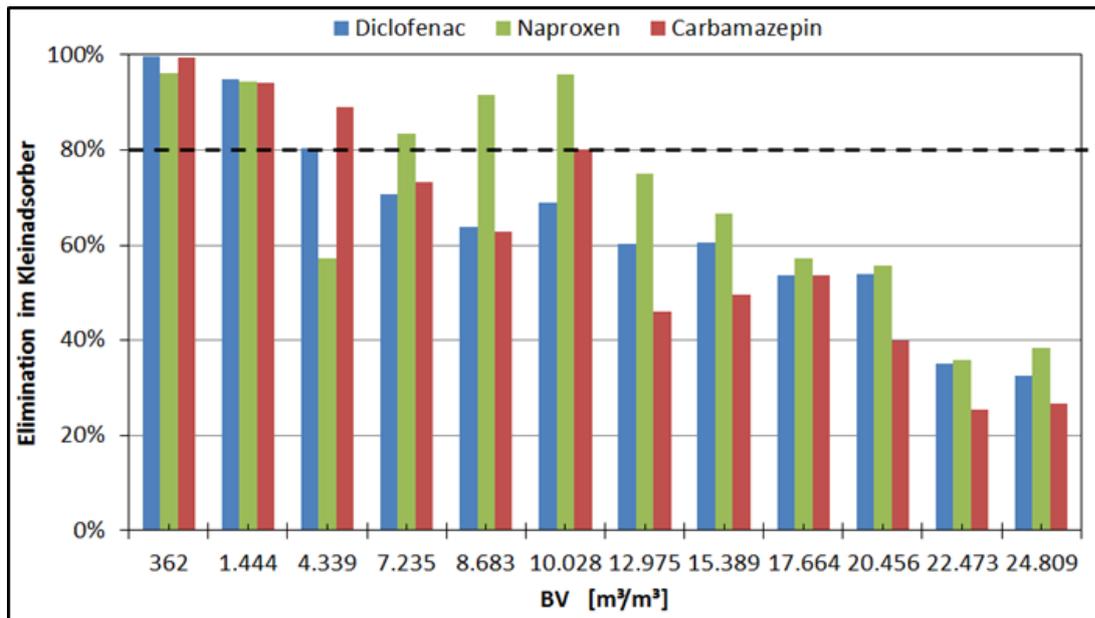


Abbildung 6-37 Elimination von sonstigen Humanpharmaka im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

6.3.2.3 Haushalts- und Industriechemikalien

Aus der Gruppe der Haushalts- und Industriechemikalien wurden die Benzotriazole untersucht. Diese werden überwiegend als Korrosionsschutz-, Frostschutz und Enteisungsmitteln eingesetzt, sind gut wasserlöslich und schwer abbaubar. In Abbildung 6-38 wurde die Elimination dieser Substanzen in den beiden Großadsorbern und Abbildung 6-39 im Kleinadsorber dargestellt. Bis ca. 8.000 BV erfolgt eine sehr gute Elimination von über 90 % mit nahezu konstanten Werten. Erst danach ist eine leicht abnehmende Tendenz zu erkennen, wobei in den Großadsorbern bis gut 17.000 BV noch mindestens 80 % eliminiert werden. Im KA schreitet der Durchbruch der Benzotriazole - wie für die anderen Stoffgruppen auch - schneller voran.

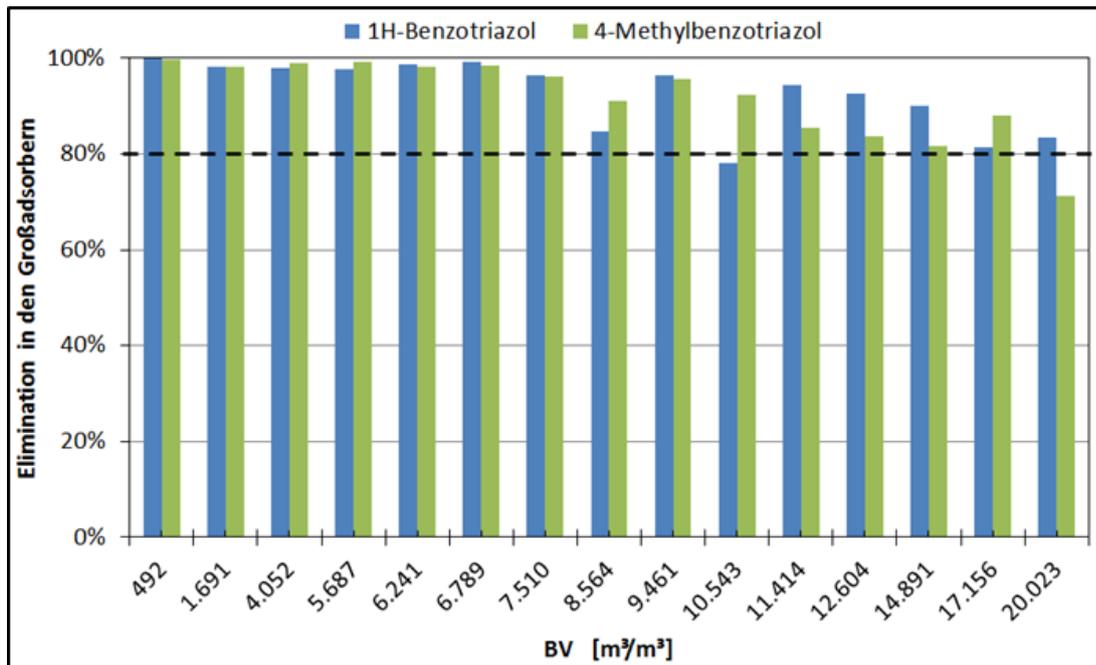


Abbildung 6-38 Elimination von Industriechemikalien in den Großadsorbern der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

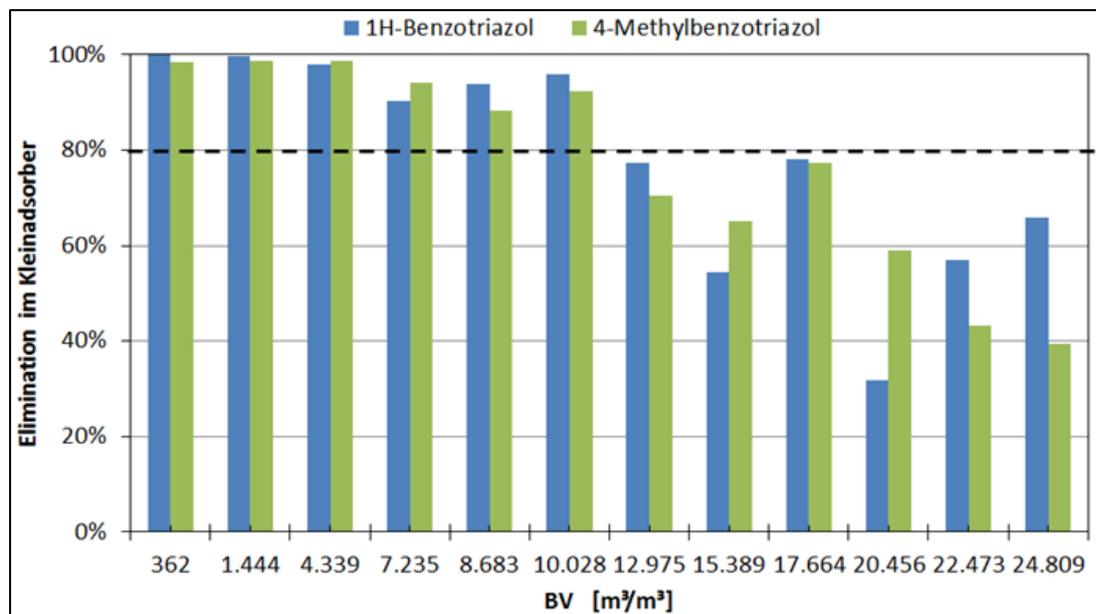


Abbildung 6-39 Elimination von Industriechemikalien im Kleinadsorber der Kläranlage Putzhagen. BV = Bettvolumina

6.3.3 Biotestbatterie

Die nachfolgende Ergebnisdarstellung der öko-toxikologischen Effekte ist nach den beteiligten Projektpartnern IWW und ISA aufgeteilt. Die Darstellung der Ergebnisse der Kläranlage Putzhagen erfolgte in chronologischer Reihenfolge, wie auch bei den beiden vorherigen KA. Allerdings ist hier bei der Ergebnisdarstellung (Abbildung 6-40 bis Abbildung 6-46) zu beachten, dass der Kleinadsorber im Vergleich zu den beiden Großadsorbern aufgrund seiner technischen Eigenschaften zu einem früheren Zeitpunkt ein höheres durchgesetztes Bettvolumen aufweist.

6.3.3.1 MTT-Test (IWW)

Vergleichsweise zu den beiden anderen KA konnten die beiden Adsorber GA 1 und 2 der Kläranlage Putzhagen über den längsten Zeitraum beprobt werden, so dass beide GA bei der letzten Probenentnahme ein durchgesetztes BV von ca. 20.100 m³ Wasser / m³ GAK aufwiesen. Der Kleinadsorber wurde mit einem durchgesetzten BV von fast 25.000 Wasser / m³ GAK Anfang 2016 außer Betrieb genommen.

Der Ablauf Nachklärung sowie die Abläufe der verschiedenen Adsorber der KA Putzhagen zeigen im MTT-Test ebenfalls keine Unterschiede im Vergleich zur Negativkontrolle (Abbildung 6-40). Somit wirken alle getesteten Proben der Kläranlage Putzhagen nicht zytotoxisch auf die T47Dluc-Zellen.

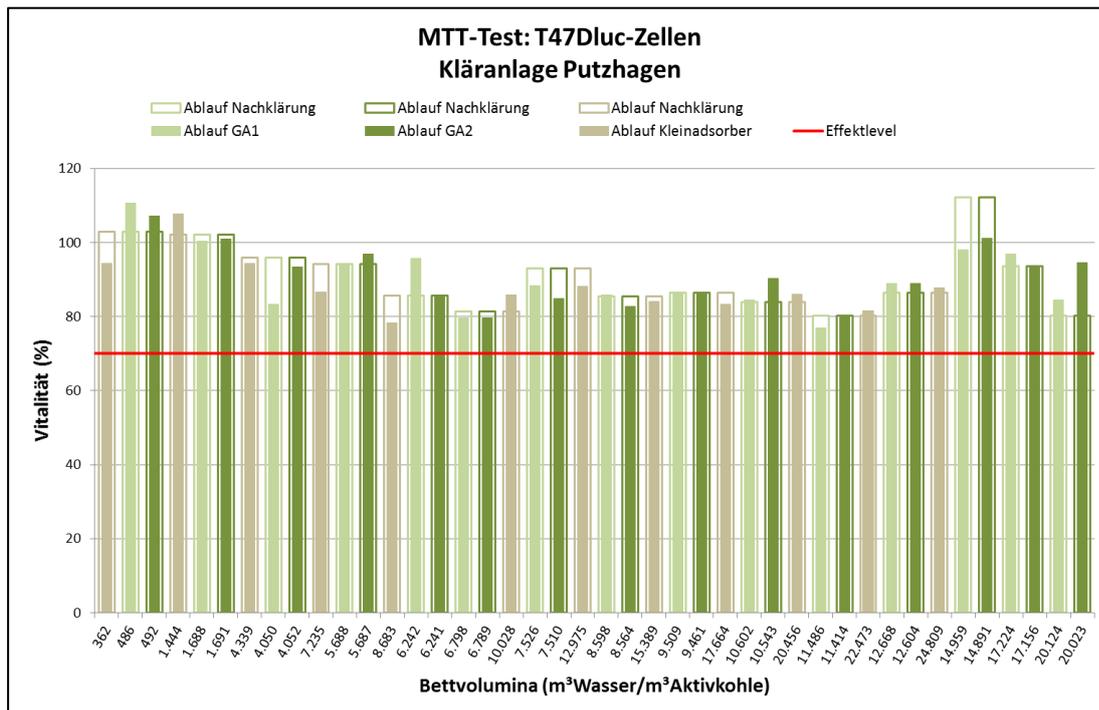


Abbildung 6-40 MTT-Test – KA Putzhagen

Relative Vitalität von T47Dluc-Zellen bezogen auf die Negativkontrolle im MTT Zytotoxizitätstest (n= 3) nach 24 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:10 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, unterhalb des Effektniveaus von 70 % (rote Linie) liegt eine zytotoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber.

6.3.3.2 ER-CALUX (IWW)

Da keine signifikante zytotoxische Schädigung der T47Dluc-Zellen vorlag, sind alle Proben unverdünnt mittels ER-CALUX auf ihre östrogene Wirksamkeit überprüft worden.

Zur Bestimmung der Östrogenität wurde eine 17β-Estradiol (E2) Standardreihe (0 - 8,16 ng/L im Well) verwendet. Die Ergebnisse der Proben werden mit Hilfe der Standardreihe in Estradiol-Äquivalenten (EEQ) ausgedrückt.

Alle Testergebnisse liegen auch hier unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ng EEQ/L. Somit konnte ebenfalls keine östrogene Aktivität der Proben der KA Putzhagen ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde von einer tabellarischen Ergebnisdarstellung abgesehen.

Wie bereits in Kapitel 6.1.3.2 diskutiert, decken sich die Ergebnisse mit aktuellen Literaturdaten.

6.3.3.3 umuC-Test (IWW)

Der umuC-Test wurde sowohl mit als auch ohne S9-Fraktion durchgeführt. Die Induktionsrate entspricht der Zunahme der Extinktion bei 420 nm gegenüber der Negativkontrolle, wobei der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte bei 600 nm bestimmt wird, bei der Berechnung berücksichtigt wird.

a. umuC-Test ohne S9-Fraktion

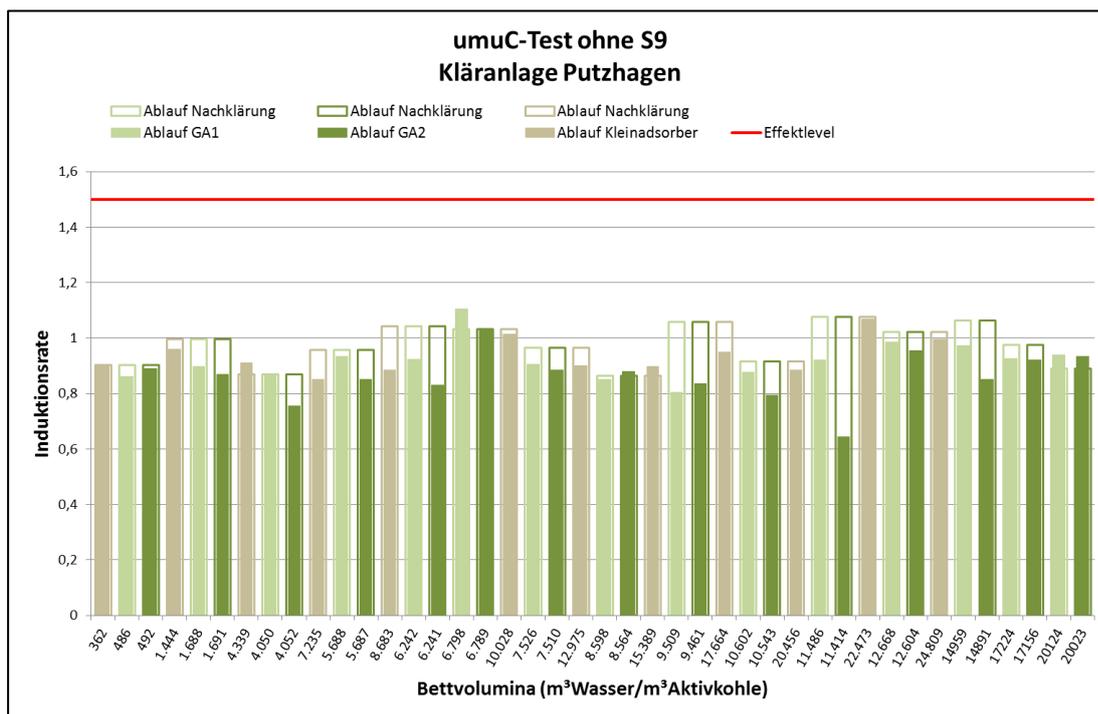


Abbildung 6-41 umuC-Test ohne S9-Fraktion KA – Putzhagen

Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test ohne S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, oberhalb des Effektlevels von 1,5 (rote Linie) liegt eine gentoxische Wirkung vor. GA = Großadsorber.

Auch die Proben der KA Putzhagen sind mittels umuC-Test ohne S9-Fraktion als nicht gentoxisch einzustufen (Abbildung 6-41).

b. umuC-Test mit S9-Fraktion

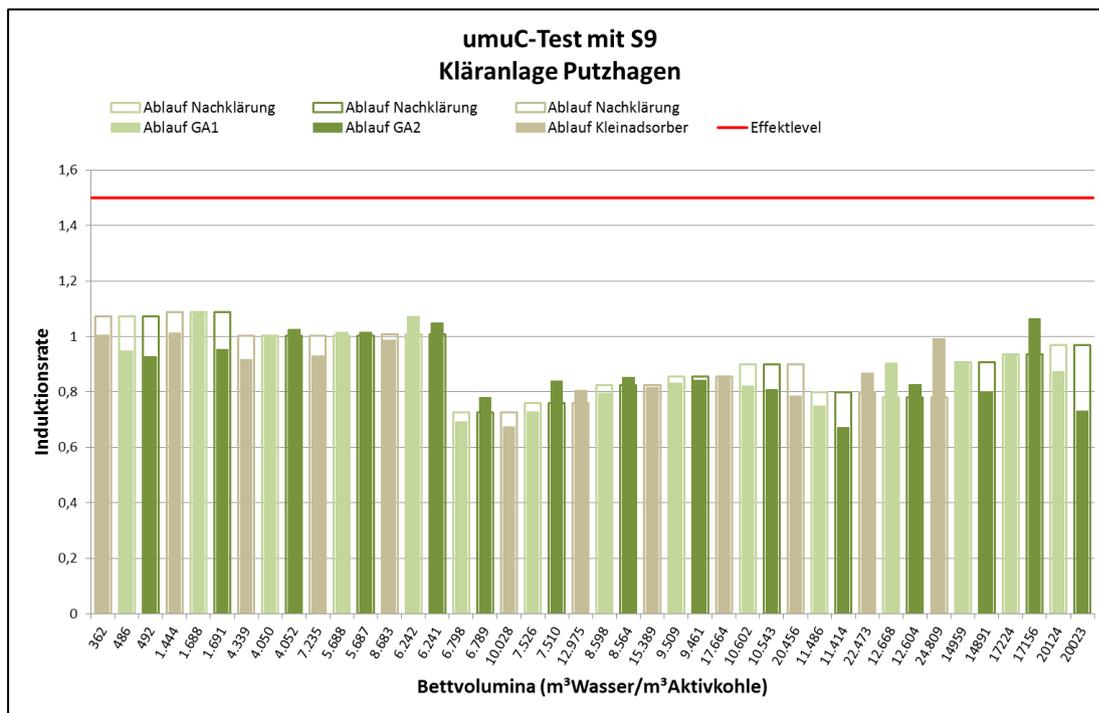


Abbildung 6-42 umuC-Test mit S9-Fraktion KA – Putzhagen

Induktionsrate (n= 3) im umuC-Test mit S9-Fraktion mit *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 nach 2 h Exposition gegenüber nativen Abwasserproben (1:1,5 im Test verdünnt) der Kläranlage Putzhagen, oberhalb des Effektlevels von 1,5 (rote Linie) liegt eine genotoxische Wirkung vor. GA= Großadsorber

Alle Proben der Kläranlage Putzhagen lagen unter dem Effektlevel mit einer Induktionsrate von 1,5 und sind somit als nicht genotoxisch einzustufen (Abbildung 6-42).

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass weder die im gereinigten Abwasser enthaltenen Substanzen der KA Putzhagen, noch ihre Metabolite, eine genotoxische Wirkung auf den Bakterienstamm *S. typhimurium* TA1535/pSK1002 hervorrufen.

6.3.3.4 Algen - Wachstumshemmtest (ISA)

In Abbildung 6-43 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe dargestellt. Es treten sowohl im Ablauf der Nachklärung als auch in den Abläufen der Adsorber wachstumshemmende und auch -fördernde Effekte auf. In einigen Fällen lag die Hemmung des Wachstums im Ablauf des Adsorbers höher als im Ablauf der Nachklärung, allerdings wurde das Effektlevel von 5 % nicht jedes Mal überschritten.

Ein Trend der hemmenden bzw. fördernden Wirkung in Abhängigkeit vom durchgesetzten Bettvolumen ist nicht zu erkennen. Allerdings traten bei den letzten Probenentnahmen bis auf eine Ausnahme nur noch wachstumsfördernde Effekte auf. Dies kann jedoch nicht auf eine

erhöhte Nährstoffsituation im Abwasser zurückgeführt werden. Alle Proben wurden in der Probenvorbereitung gleich behandelt und bis zu 2 Monate bei -18 °C eingefroren.

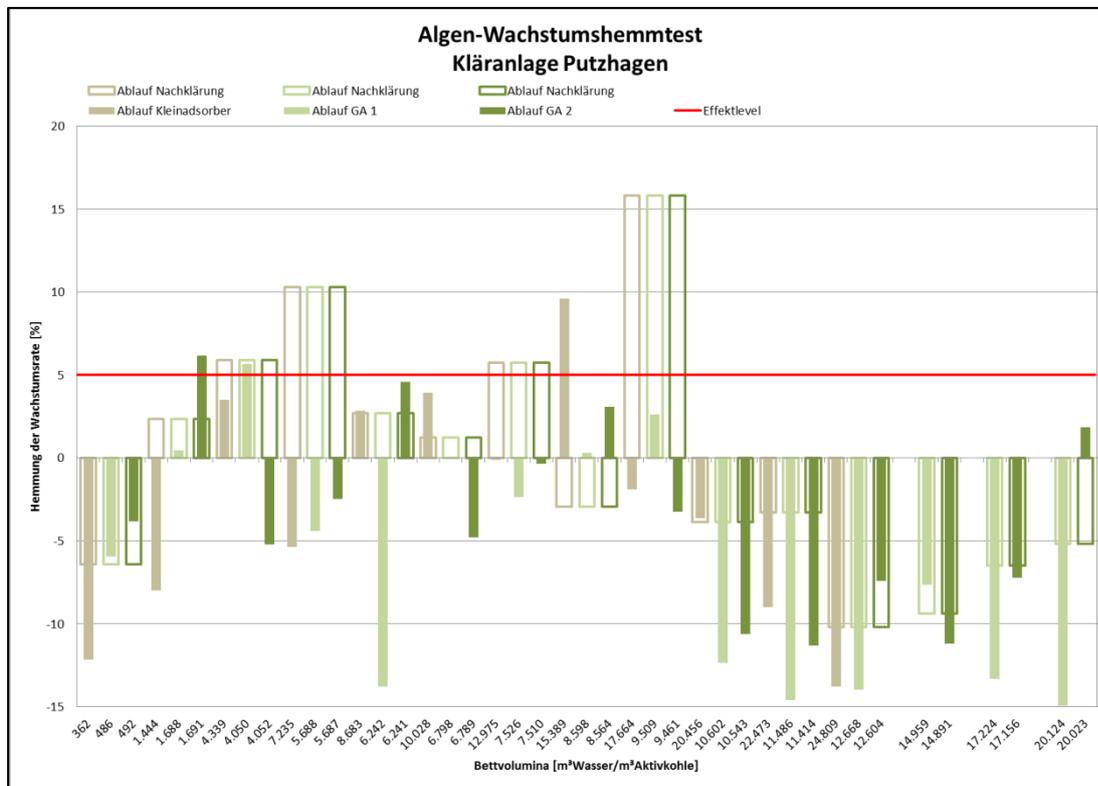


Abbildung 6-43 Algentoxizität in der Kläranlage Putzhagen (Hemmung bzw. Förderung der Wachstumsrate im Vergleich zu Kontrollen)

Aufgetragen sind nur die $G_A 1$ Werte. Ab einer Hemmung von 5 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). G_A = Großadsorber

Der Ablauf der Nachklärung hatte an vier Probenentnahmetagen einen negativen Effekt auf das Algenwachstum bis zu einem G_A Wert von 4 (Tabelle 6-7). Der Ablauf des Adsorbers $G_A 1$ (bei 4.050 m³ Wasser/m³ GAK), der Ablauf des Adsorbers $G_A 2$ (bei 1.691 m³ Wasser/m³ GAK) und der Ablauf des Kleinadsorbers (bei 15.389 m³ Wasser/m³ GAK) zeigte singular an unterschiedlichen Tagen, einen toxischen Effekt auf die Algen (alle $G_A 2$). Dabei ist im Fall des Kleinadsorbers und des Adsorbers $G_A 2$ die Toxizität durch die Adsorber im Vergleich zum Ablauf der Nachklärung gestiegen.

Tabelle 6-7 Verdünnungsstufen (G_A -Werte) der Proben, die zur Unterschreitung des Effektlevels von 5 % im Algen-Wachstumshemmtest benötigt wurden

| Probenentnahmestelle | Bettvolumina Kleinadsorber/GAK1/GAK2 [m ³ Wasser/m ³ Aktivkohle] | G_A -Wert |
|----------------------|--|-------------|
| Ablauf Nachklärung | 4.339 / 4.050 / 4.052 | 2 |
| | 7.235 / 5.688 / 5.687 | 2 |
| | 12.975 / 7.526 / 7.510 | 2 |
| | 17.664 / 9.509 / 9.461 | 4 |
| Ablauf GA1 | 4.050 | 2 |
| Ablauf GA2 | 1.691 | 2 |
| Ablauf Kleinadsorber | 15.389 | 2 |

Alle gemessenen Probenentnahmestellen zeigten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und zum Teil nur einmalig Effekte, welche für die Abläufe der Adsorber als nicht toxische Wirkung einzustufen sind. Für den Ablauf der Nachklärung hingegen zeigten sich signifikante Effekte. Durch den Einsatz der AK-Adsorber konnte dieser Effekt reduziert werden, so dass der Kläranlagenablauf als nicht toxisch eingestuft werden kann. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit der weiterführenden Abwasserreinigung.

6.3.3.5 Lemna - Wachstumshemmtest (ISA)

Der Wachstumshemmtest mit der Wasserlinse *Lemna minor* wurde nur bei einer Erhöhung der Algtoxizität durchgeführt. Für den Ablauf GA1 wurde bei einem durchgesetzten Bettvolumen von 1691 m³Wasser/m³GAK eine toxische Wirkung der Algen beobachtet. Leider konnte aufgrund zu geringen Probenvolumens kein Lemna - Wachstumshemmtest durchgeführt werden.

In Abbildung 6-44 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe dargestellt. Für den Ablauf der Nachklärung wurde an zwei Probenentnahmetagen das Effektlevel von 10 % sowohl für die Frondzahl als auch -fläche überschritten. Auch hier zeigte sich die Frondfläche als sensitiverer Endpunkt im Test. Sowohl für den Ablauf des Kleinadsorbers als auch des Ablaufs GA2 konnte für die Frondzahl kein Effekt, für die Frondfläche hingegen eine leichte Hemmung ermittelt werden.

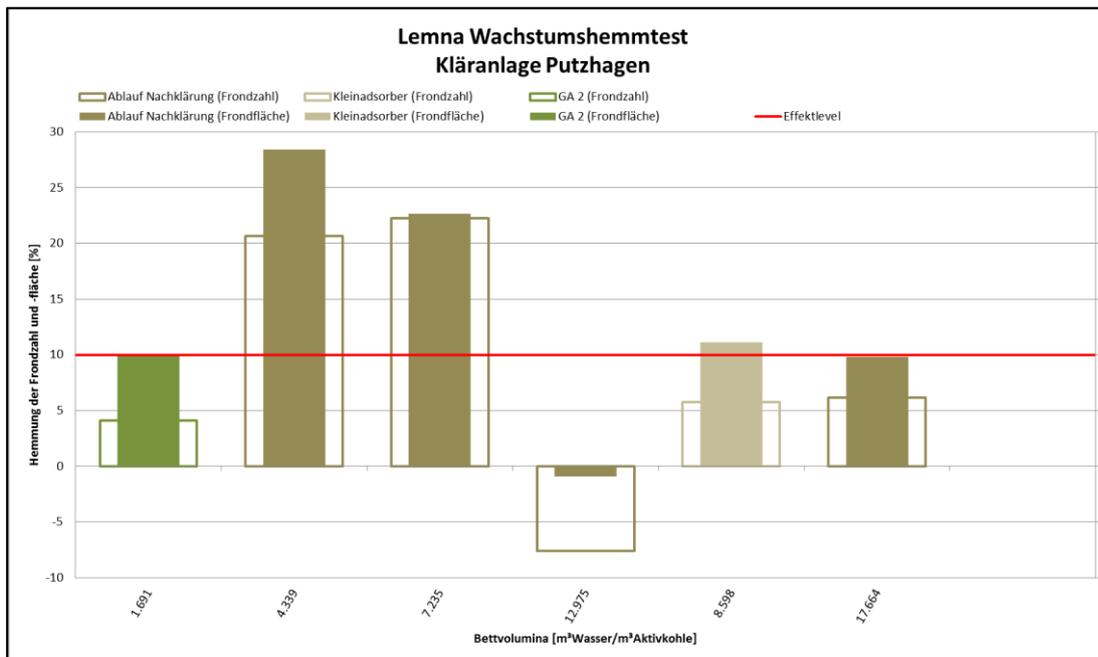


Abbildung 6-44 Lemna Wachstumshemmtest der KA Putzhagen

Aufgetragen sind nur die G_{LE} 1 Werte. Ab einer Hemmung von 10 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA= Großadsorber

Im Ablauf der Nachklärung wurde an vier verschiedenen Probenentnahmetagen eine Lemnatoxizität der Abwasserproben ermittelt (Tabelle 6-8). Die Ergebnisse zeigen für die Frondzahl einen G_{LE} -Wert zwischen 1 und 6, für die Frondfläche einen G_{LE} -Wert zwischen 1 und 4. Der Ablauf Nachklärung ist somit als mäßig toxisch bis toxisch einzustufen und hat auf das Wachstum von höheren Pflanzen zu einigen Zeitpunkten einen stark negativen Effekt. Ob diese Effekte auf das Wachstum von *Lemna minor* auch im Ablauf der Adsorber auftraten wurde nicht untersucht, da die Proben im Algen – Wachstumshemmtest nicht auffällig waren.

Für den Ablauf GA2 und den Kleinadsorber wurde zum jeweiligen Zeitpunkt ein G_{LE} -Wert von 2 ermittelt. Da zur Auswertung beide Endpunkte betrachtet werden und die Frondfläche deutlich sensibler reagierte, bestimmt dieses Ergebnis das Gesamtergebnis als „Worst-case“-Betrachtung.

Tabelle 6-8 Hemmung im Lemna - Wachstumshemmtest bei Proben (G_{LE1}) der KA Putzhagen.

Ab einer Hemmung von 10 % liegt eine toxische Wirkung vor.

| Probenentnahmestelle | Probenentnahme/Bettvolumina [m ³ Wasser/m ³ Aktivkohle] | Fronzzahl [G _{LE} Wert] | Frondfäche [G _{LE} Wert] |
|----------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Ablauf Nachklärung | 3. Probenentnahme | 3 | 4 |
| | 4. Probenentnahme | 6 | 3 |
| | 7. Probenentnahme | 1 | 1 |
| | 9. Probenentnahme | 1 | 1 |
| Ablauf GA2 | 2. Probenentnahme / 1.691 | 1 | 2 |
| Kleinadsorber | 8. Probenentnahme / 15.389 | 1 | 2 |

6.3.3.6 Daphnien - Immobilisationstest (ISA)

Es fanden keine Überschreitungen des Effektniveaus von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest statt, so dass auf eine Ergebnisdarstellung verzichtet wurde. Ab drei immobilen Organismen pro Verdünnungsstufe tritt ein signifikanter Effekt auf. Bei den Proben der Kläranlage Putzhagen wurde maximal eine immobile Daphnie in einer Verdünnungsstufe ermittelt. Die Daphnie als Modellorganismus für Primärkonsumenten wird somit weder durch den Ablauf der Nachklärung geschädigt, noch verursachen die Abläufe der Adsorber eine erhöhte Toxizität.

6.3.3.7 Leuchtbakterientests (ISA)

Die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe ist in Abbildung 6-45 dargestellt. Die Proben hatten sowohl lumineszenzhemmende als auch -fördernde Wirkungen. Das Effektniveau von 20 % wurde von keiner Probe überschritten. Ein Trend zu einer steigenden oder verringerten Hemmung mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen.

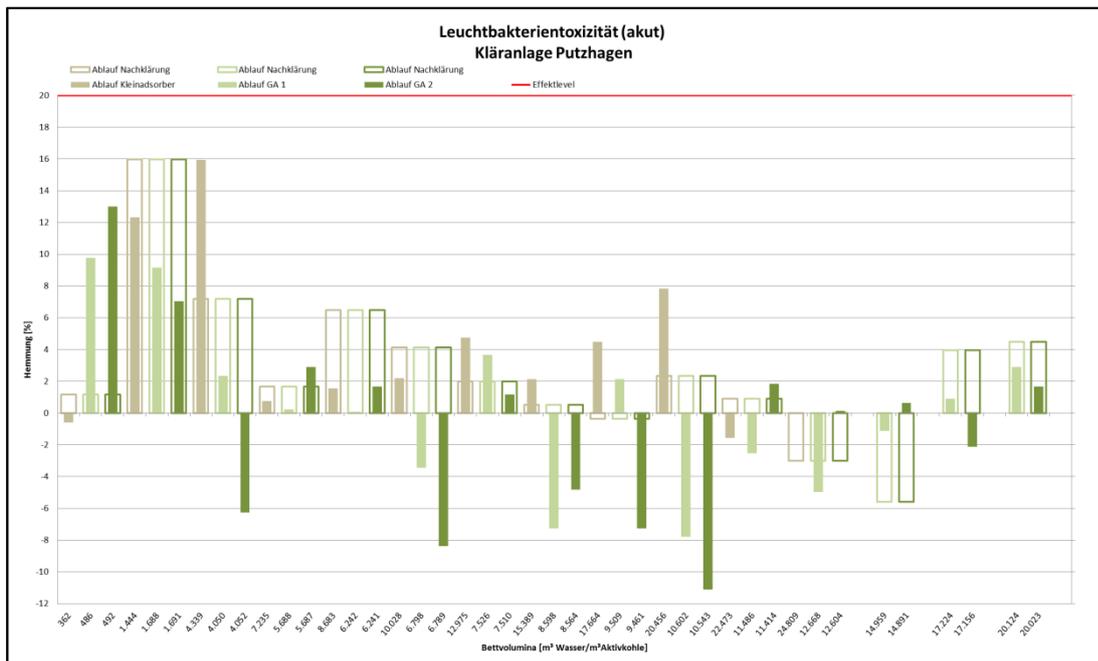


Abbildung 6-45 Leuchtbakterientest in der Kläranlage Putzhagen (Hemmung der Lumineszenz)

Aufgetragen sind nur die GL₁ Werte. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA= Großadsorber

In Abbildung 6-46 ist die hemmende bzw. fördernde Wirkung der jeweiligen Probe im chronischen Leuchtbakterientest dargestellt. Die Proben hatten überwiegend wachstumsfördernde Wirkungen. Dies könnte an den vorhandenen Nährstoffen liegen, welche im Vergleich zu den Kontrollen zusätzliches Wachstum begünstigen. Ein Trend zu einer steigenden oder verringerten Förderung mit steigenden Bettvolumina ist auch hier nicht zu erkennen.

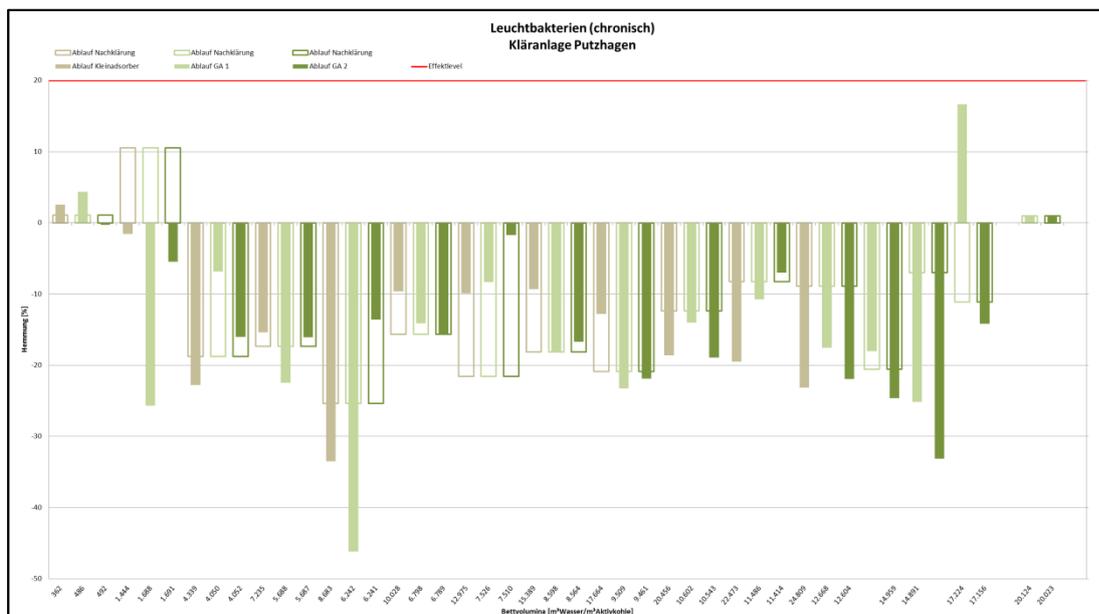


Abbildung 6-46 Leuchtbakterien-Wachstumshemmtest in der KA Putzhagen

Aufgetragen sind nur die $G_{LW 1}$ Werte. Die Hemmung des Wachstums nach 7 ± 1 h ist gegen die entsprechenden Bettvolumina aufgetragen. Ab einer Hemmung von 20 % tritt ein Effekt auf (Effektlevel). GA= GroÙadsorbler

Während der Laufzeit der Adsorber konnte weder für den akuten noch für den chronischen Leuchtbakterientest eine erhöhte Toxizität ermittelt werden. Die Kombination aus beiden Tests zeigte, dass die Leuchtbakterien kurzfristig von dem getesteten Abwasser in ihrer Biolumineszenz beeinträchtigt wurden, langfristig jedoch eine fördernde Wirkung auf die Vermehrung der Bakterien auftrat.

Auch für den Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Putzhagen waren die Primärproduzenten (Algen und Wasserlinsen) die empfindlichsten Organismen der Biotestbatterie, so dass in 4 von 15 Proben eine Phytotoxizität nachgewiesen werden konnte. Wie schon bei der Kläranlage AOL wurde auch hier eine Verringerung der Toxizität durch die Adsorber festgestellt.

6.4 Schnellfiltertests

6.4.1 Auswahl der Modellspurenstoffe

Die Durchführung der Schnellfiltertests (SFT) mit Modellspurenstoffen ist eng an die betrachteten halb- und großtechnischen Versuche angelehnt. Aus diesem Grund beschränkte sich das mögliche Portfolio für die beiden Modellsubstanzen auf die 12 Leitparameter des Untersuchungsspektrums. Die Auswahl der zwei Modellspurenstoffe erfolgte anhand folgender Kriterien:

- Unterschiedliche Wellenlängenbereiche und Trennung der Adsorptionsmaxima im UV-Spektrum, um eine messtechnische Erfassung mittels UV Spektroskopie im Gemisch zu ermöglichen (siehe Abbildung 5-7).
- Unterschiedliche Adsorbierbarkeit der Modellkomponenten an Aktivkohle.
- Auslösung von Wirkpotentialen in den für die Biotestbatterie ausgewählten Biotests.
- Statistische Auffälligkeiten der beiden Substanzen (siehe separates Ergebniskapitel der statistischen Auswertungen) in den Großadsorbern.
- Gute Löslichkeit der Stoffe in Wasser zur Herstellung der dotierten Modellwässer.
- Verfügbarkeit und Finanzierbarkeit der Modellsubstanzen in größeren Mengen.

Aus den genannten Gründen wurden die beiden Substanzen Diclofenac (DCF) und 1H-Benzotriazol (BTZ) als Modellspurenstoffe in den folgenden Untersuchungen mit den Schnellfiltertests verwendet.

6.4.2 Vorversuche mit Modellwasser (MW)

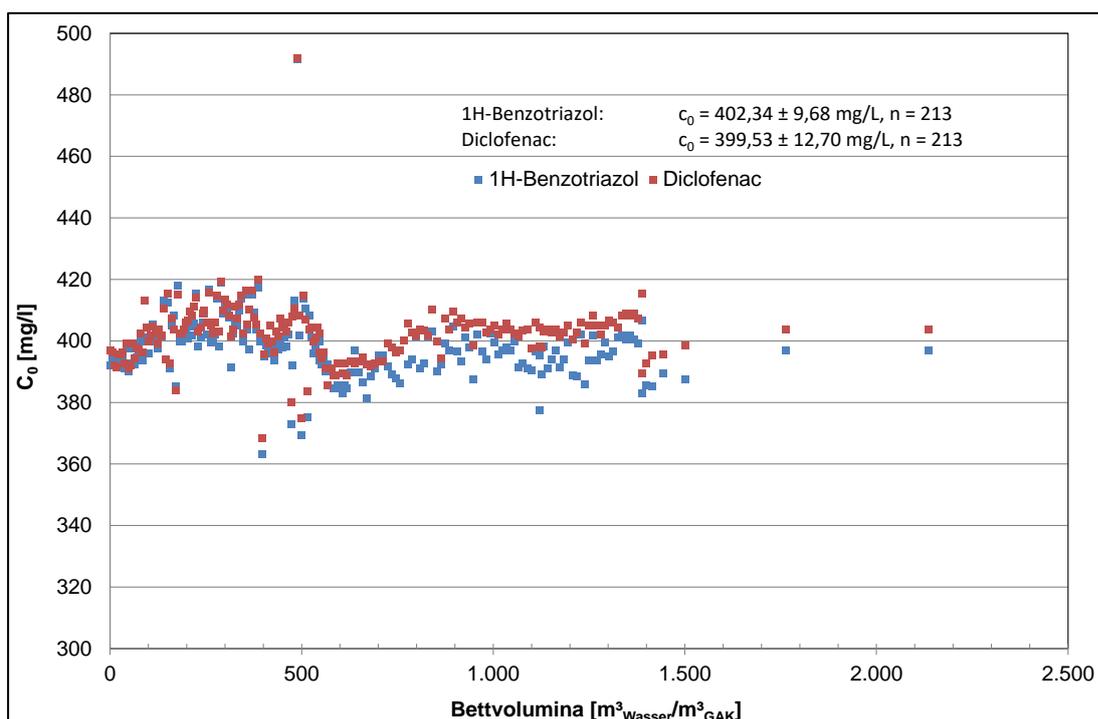


Abbildung 6-47 Mittels UV/VIS Spektroskopie ermittelte Zulaufkonzentrationen der SFT von 1H-Benzotriazol (BTZ) und Diclofenac (DCF) in Modellwasser
Die Sollkonzentration je Spurenstoff beträgt 400 mg/L

Zur Herstellung des Modellwassers wurden die Spurenstoffe 1H-Benzotriazol und Diclofenac in Aachener Trinkwasser dotiert. Die Messung der Konzentrationen im Zulauf der Schnellfilter (SF) mittels UV-Spektrometer ist in Abbildung 6-47 dargestellt. Die Methode zur Berechnung der einzelnen Konzentrationen ist in Kapitel 5.3.2 dargestellt. Die gemessenen

Konzentrationen beider Spurenstoffe (je $n = 213$, 1H-BTZ: $402,32 \pm 9,68$ mg/L, DCF: $399,53 \pm 12,70$ mg/L) stimmen mit den eingestellten Sollkonzentrationen überein. Die Konzentration der Spurenstoffe im Zulauf c_0 der Versuche kann damit als konstant betrachtet werden, ein maßgeblicher biologischer Abbau, eine Ausfällung etc. war nicht zu beobachten.

6.4.2.1 MW-1: Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac und 1H-Benzotriazol aus Modellwasser

Zur Untersuchung, ob zwei unterschiedlich gut adsorbierbare Spurenstoffe (1H-Benzotriazol und Diclofenac) einander von der GAK verdrängen wurden Versuche durchgeführt, die voraussetzen, dass beide Substanzen kontinuierlich und in konstanter Konzentration im Zulauf der Adsorber vorliegen (MW-1).

Die auf den Zulauf (400 mg/L je Spurenstoff) normierte Ablaufkonzentration ist für die GAK AquaSorb 5000 in Abbildung 6-48 gegen die durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen.

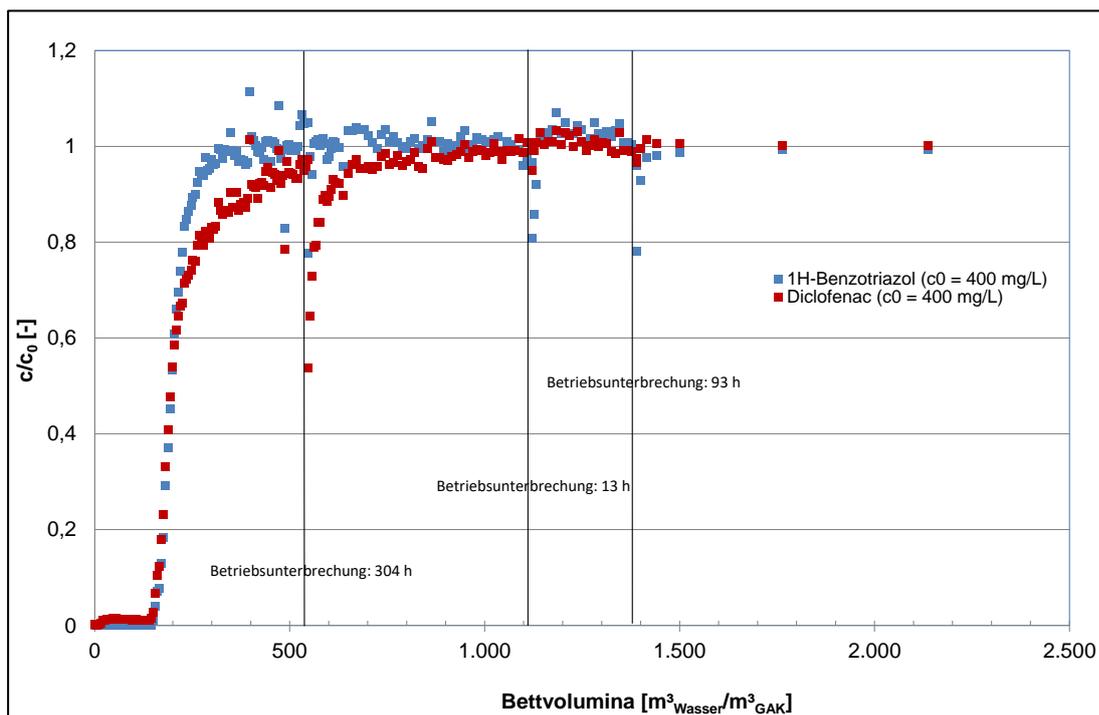


Abbildung 6-48 Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac (DCF) und 1H-Benzotriazol (BTZ) aus dotiertem Modellwasser (je 400 mg/L) mit AquaSorb 5000 (MW-1)

Bis etwa 200 BV zeigen beide Stoffe ein identisches Durchbruchverhalten. Es wird ersichtlich, dass sich für 1H-Benzotriazol nach bereits etwa 300 BV das Equilibrium einstellt, wobei dies für Diclofenac erst nach mehr als 500 BV der Fall ist. Demnach ist hier Diclofenac besser adsorbierbar als 1H-Benzotriazol. Für 1H-Benzotriazol und Diclofenac lässt sich als Maß für

die Adsorbierbarkeit aus Reinstwasser ein $\log D^1$ bei pH 7 von 1,44 resp. 1,66 angeben (Kazner and Melin 2012). Demnach wäre 1H-Benzotriazol tatsächlich etwas schlechter adsorbierbar als Diclofenac. Diese beiden $\log D$ Werte unterscheiden sich jedoch nur unwesentlich voneinander. Carbamazepin als sehr gut adsorbierbarer Stoff hat zum Vergleich einen $\log D$ bei pH 7 von 2,45, Amidotrizoesäure als sehr schlecht adsorbierbare Substanz einen $\log D$ bei pH 7 von -2,23 (Kazner and Melin 2012). In halb- und großtechnischen Versuchen zeigt sich 1H-Benzotriazol allerdings als in der Regel besser adsorbierbare Substanz (siehe Ergebnisse der Kapitel 6.1.2, 6.2.2 und 6.3.2). Die Ursachen können im Rahmen dieser Untersuchungen nicht ergründet werden. Der Einfluss der DOC-Matrix, biologische Abbauvorgänge, und unterschiedliche Konzentrationen der Spurenstoffe in realer Matrix sind jedoch zu vermutende Ursachen.

Während der Versuche kam es bedingt durch Abwesenheit des erforderlichen Betriebspersonals zu Betriebsunterbrechungen. Diese drei Betriebsunterbrechungen (keine Förderung von Wasser über die Schnellfilter) von 304 h, 13 h und 93 h (senkrechte Markierung in Abbildung 6-48 und Abbildung 6-49) führten jeweils zu einer sehr kurzfristigen Verbesserung der Eliminationsleistung unmittelbar nach dem Wiederaufstart der Säulen. Der Effekt ist umso deutlicher ausgeprägt, je mehr Restkapazität die GAK noch für den betrachteten Spurenstoff bei Beginn der Betriebsunterbrechung aufgewiesen hat. Ursächlich hierfür ist ein Ausgleich der Konzentrations- und Beladungsgradienten für Oberflächen- und Porendiffusion innerhalb des GAK-Korns. Dadurch bauen sich hohe Beladungen und Konzentrationen am Kornrand ab und die von außen wirkende Filmdiffusion kann nach Wiederaufnahme des Filtrationsbetriebs schneller ablaufen, wodurch die Elimination steigt. Damit wird deutlich, dass durch eine nur zeitweise Nutzung von Adsorbentien (beispielsweise nur an Werktagen) – biologische Vorgänge nicht betrachtend – offensichtlich nicht von einer wesentlich längeren Nutzungsdauer der GAK ausgegangen werden kann. Eine tatsächliche, praktisch nutzbare „Regeneration“ durch Stillstandzeiten lässt sich daraus nicht ableiten.

¹ Beim $\log D$ -Wert handelt es sich um ein Maß für die "Lipophilie" eines Stoffs unter Normbedingungen, ähnlich wie dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$). Der $\log D$ -Wert hat aber im Vgl. zum $\log K_{ow}$ den Vorteil, dass er auch die dissoziierten Spezies des Substanz betrachtet. Dadurch wird er aber auch pH abhängig.

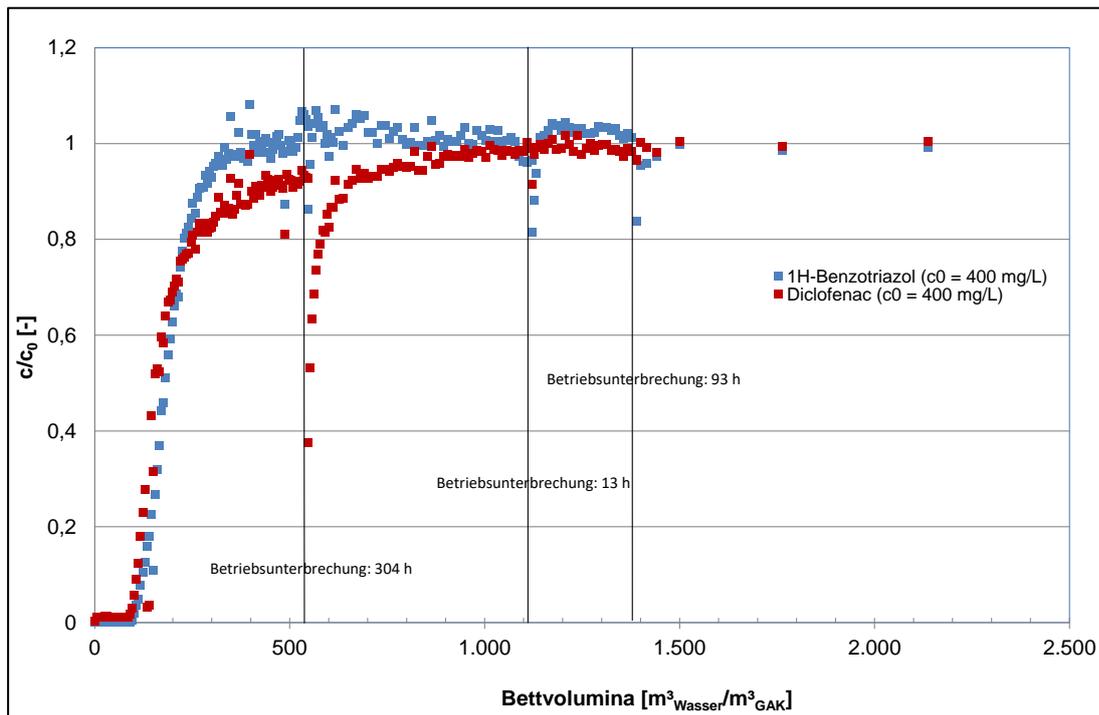


Abbildung 6-49 Zeitgleiche Adsorption von Diclofenac und 1H-Benzotriazol aus dotiertem Modellwasser (je 400 mg/L) mit Hydraffin AR (MW-1).

Senkrechte schwarze Linien stellen den Zeitpunkt des kurzzeitigen Stillstands (keine Förderung von Wasser über SF) dar.

In Abbildung 6-49 sind – analog zu Abbildung 6-48 jedoch mit der GAK Hydraffin AR – die normierten Durchbruchkurven dargestellt. Das Verhalten beider GAK ist als identisch zu bewerten.

6.4.2.2 MW-2a: Verdrängung von 1H-Benzotriazol durch Diclofenac mit Modellwasser

Im folgenden Versuch wurden die Adsorber zunächst mit 1H-Benzotriazol ($c_0 = 400 \text{ mg/L}$) bis zum Equilibrium beladen. Anschließend wurde in den Zulauf der SF zusätzlich Diclofenac ($c_0 = 400 \text{ mg/L}$) gegeben. Der Versuch wurde insgesamt zweimal durchgeführt (1. Versuch und 2. Versuch). Die Messung von 1H-Benzotriazol und Diclofenac erfolgte UV-spektrometrisch. Während der Versuche wurden drei Proben (PN-Bio1, PN-Bio2 und PN-Bio3) aus den Zu- und Abläufen der Adsorber entnommen, um ökotoxikologische Tests durchzuführen (siehe Kapitel 6.4.4.1).

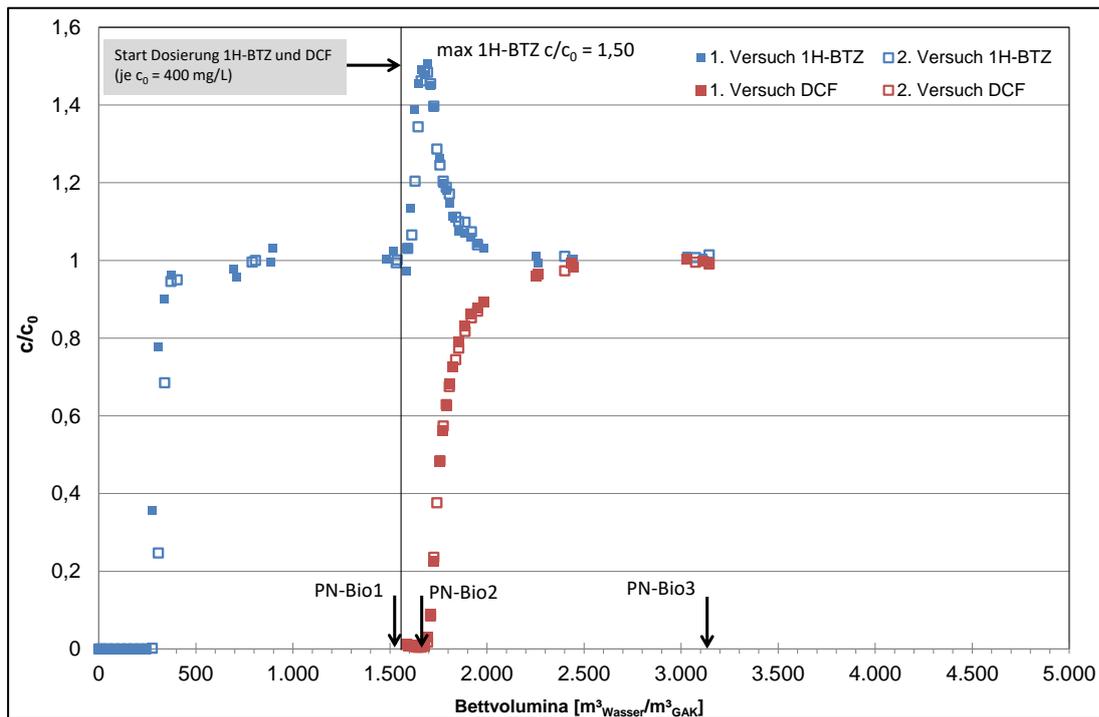


Abbildung 6-50 Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von AquaSorb 5000 mit dotiertem Modellwasser (MW-2a)

In Abbildung 6-50 ist die Verdrängung von 1H-Benzotriazol durch Diclofenac von AquaSorb 5000 als normierte Ablaufkonzentration gegen die durchgesetzten Bettvolumina dargestellt. Beide Versuche zeigen ein identisches Ergebnis. Damit kann der Versuch als sehr gut reproduzierbar bezeichnet werden.

Es zeigt sich, dass es bei der zusätzlichen Dosierung von Diclofenac ab 1.500 BV zu einer Desorption des 1H-Benzotriazol kommt. Die Desorption bis in das Filtrat stellt sich als Peak (max $c/c_0 = 1,5$; entsprechend max. 600 mg/L 1H-Benzotriazol im Ablauf bei 1.690 BV) dar, der ein Abklingverhalten zeigt, bis sich das Equilibrium von Diclofenac bei 2.250 BV im Adsorber eingestellt hat.

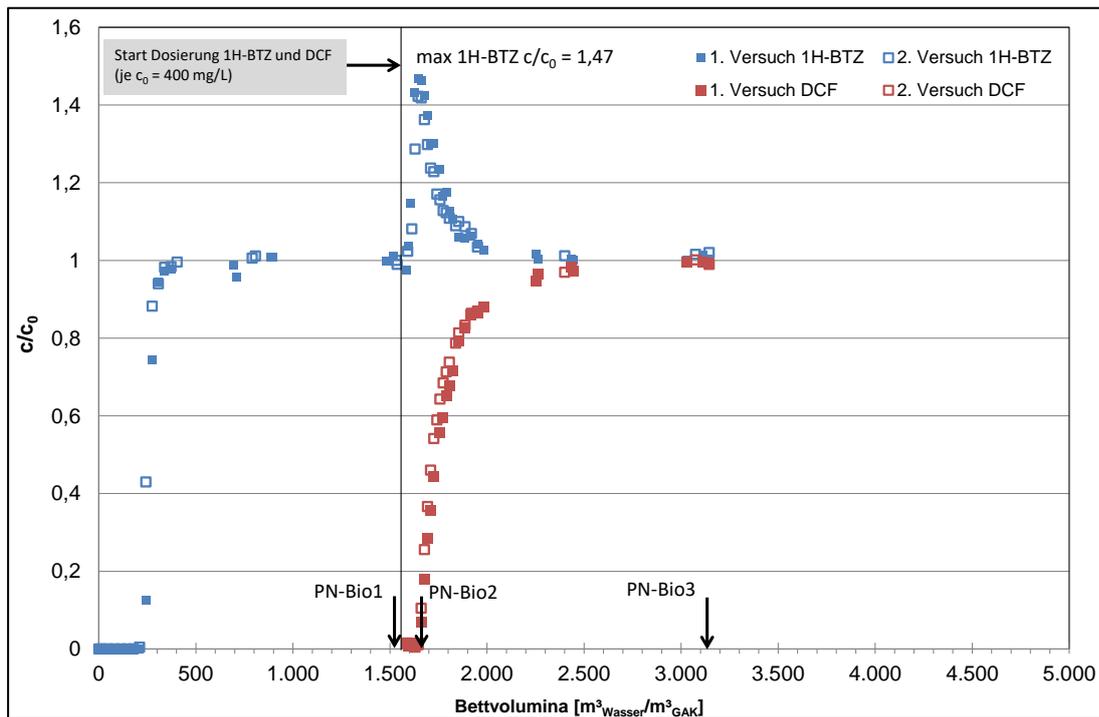


Abbildung 6-51 Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2a)

In Abbildung 6-51 ist – analog zu Abbildung 6-50 – die Verdrängung von 1H-Benzotriazol jedoch mit der GAK Hydraffin AR dargestellt. Der Peak des desorbierten 1H-Benzotriazols wird bei 1.645 BV erreicht und liegt bei $c/c_0 = 1,47$. Das neue Equilibrium stellt sich dann bei etwa 2.250 BV ein. Die Reproduzierbarkeit dieses Versuchs ist ebenfalls sehr hoch, das Durchbruchs- und Verdrängungsverhalten ist im Vergleich zu Abbildung 6-50 als prinzipiell gleich zu bewerten.

Tabelle 6-9 Massenbilanzen bei der Verdrängung von 1H-Benzotriazol (BTZ) durch Diclofenac (DCF) von AquaSorb 5000 und Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2a)

| Spurenstoff im Zulauf (je 400 mg/L) | integrierte BV [m ³ Wasser/ m ³ GAK] | Hydraffin AR BTZ [mg/g _{GAK}] | Hydraffin AR DCF [mg/g _{GAK}] | AquaSorb 5000 BTZ [mg/g _{GAK}] | AquaSorb 5000 DCF [mg/g _{GAK}] |
|-------------------------------------|--|---|---|--|--|
| 1. Versuch | | | | | |
| BTZ | 0 – 1.520 | 244 | 0 | 264 | 0 |
| BTZ und DCF | 1.520 – 3.140 | 169 | 254 | 177 | 263 |
| desorbierte Masse | 1.520 – 3.140 | 75 (=31 %) | 0 | 86 (=33 %) | 0 |
| 2. Versuch | | | | | |
| BTZ | 0 – 1.540 | 223 | 0 | 307 | 0 |
| BTZ und DCF | 1.540 – 3.140 | 146 | 205 | 217 | 240 |
| desorbierte Masse | 1.540 – 3.140 | 76 (=34 %) | 0 | 90 (=29 %) | 0 |

In Tabelle 6-9 sind die mittels Integration der adsorbierten Massen von 1H-Benzotriazol und Diclofenac auf die beiden GAK über die Zeit ermittelten Massenbilanzen dargestellt (vgl. Abbildung 6-50 und Abbildung 6-51). Dabei wurden der 1. und 2. Versuch separat über die Bettvolumina integriert.

Die erzielten Feststoffbeladungen für 1H-Benzotriazol lagen zwischen 223 und 244 mg Stoff / g GAK für Hydraffin AR und zwischen 264 und 307 mg Stoff / g GAK für AquaSorb 5000. Damit stellt sich AquaSorb 5000 als die GAK mit der höheren Adsorptionskapazität heraus, was durch die halbtechnischen Versuche in Rodenkirchen mit Abwassermatrix bestätigt wird (vgl. Kapitel 6.1).

Bei beiden Versuchen zeigt sich für beide GAK, dass durch die zusätzliche Dosierung von Diclofenac zwischen 29 und 34 % des zuvor adsorbierten 1H-Benzotriazols wieder desorbiert wurden. Wesentliche Unterschiede zwischen den GAK sind hier – anders als bei der Adsorption (MW-1, Kapitel 6.4.2.1) – nicht zu erkennen.

6.4.2.3 MW-2b: Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol mit Modellwasser

Im folgenden Versuch wurden die Adsorber zunächst mit Diclofenac ($c_0 = 400$ mg/L) bis zum Equilibrium beladen. Anschließend wurde in den Zulauf der SF zusätzlich 1H-Benzotriazol ($c_0 = 400$ mg/L) gegeben. Der Versuch wurde insgesamt zweimal durchgeführt (1. Versuch und 2. Versuch). Die Messung von 1H-Benzotriazol und Diclofenac erfolgte UV-spektrometrisch. Während der Versuche wurden drei Proben (PN-Bio4, PN-Bio5 und PN-Bio6)

aus den Zu- und Abläufen der Adsorber entnommen, um ökotoxikologische Tests durchzuführen (siehe Kapitel 6.4.4.1).

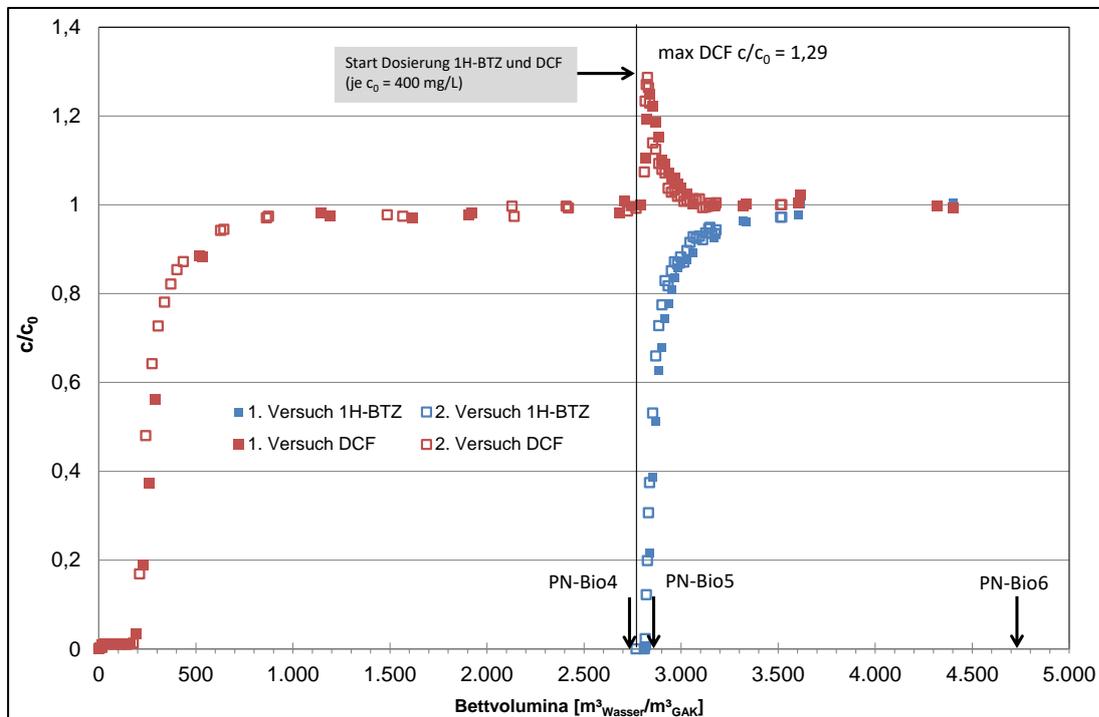


Abbildung 6-52 Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von AquaSorb 5000 mit dotiertem Modellwasser (MW-2b)

In Abbildung 6-52 ist die Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol von AquaSorb 5000 als normierte Ablaufkonzentration gegen die durchgesetzten Bettvolumina dargestellt. Beide Versuche zeigen ein praktisch identisches Ergebnis. Damit kann der Versuch als sehr gut reproduzierbar bezeichnet werden.

Es zeigt sich, dass es bei der zusätzlichen Dosierung von 1H-Benzotriazol zu einer Verdrängung des Diclofenac kommt. Die Verdrängung stellt sich als plötzlicher Peak (max $c/c_0 = 1,29$, entsprechend max. 516 mg/L Diclofenac im Ablauf bei 2.830 BV) dar, der ein Abklingverhalten zeigt, bis sich das Equilibrium von Diclofenac bei etwa 3.600 BV im Adsorber eingestellt hat.

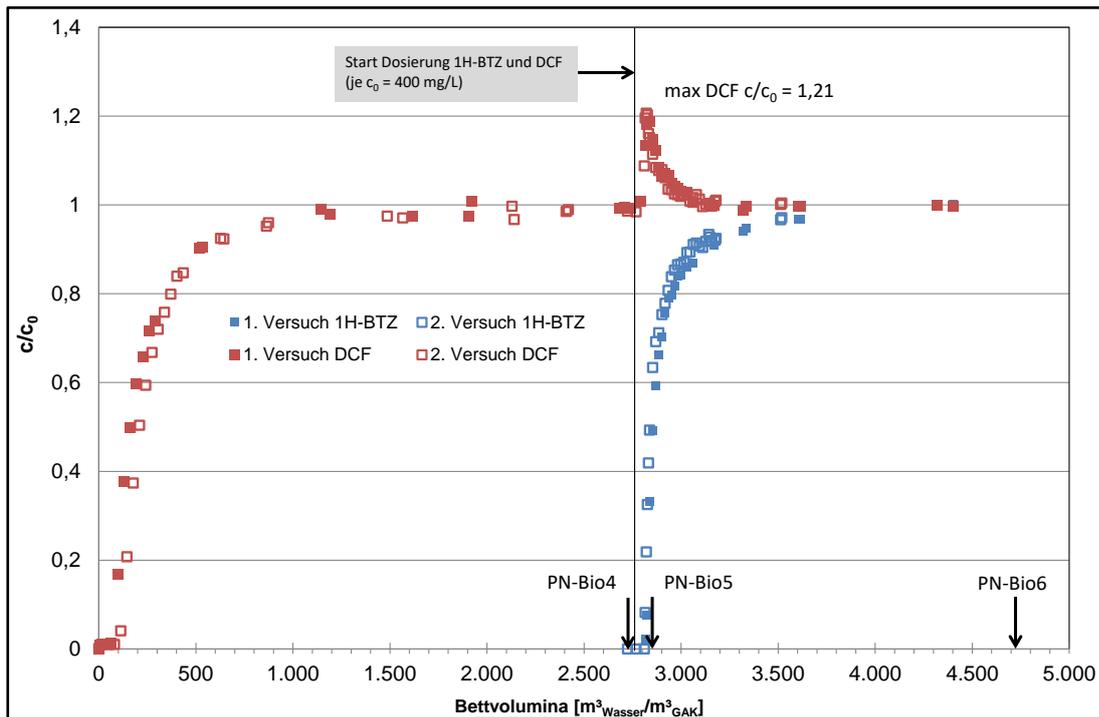


Abbildung 6-53 Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2b)

In Abbildung 6-53 ist – analog zu Abbildung 6-52 – die Verdrängung von Diclofenac jedoch mit der GAK Hydraffin AR dargestellt. Der maximale Peak des Diclofenacs liegt bei $c/c_0 = 1,21$ und wird bei 2.820 BV erreicht. Die Reproduzierbarkeit ist wie in Abbildung 6-52 ebenfalls sehr hoch, das Durchbruchs- und Verdrängungsverhalten der beiden Versuche ist ebenso als prinzipiell gleich zu bewerten.

Tabelle 6-10 Massenbilanzen bei der Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von AquaSorb 5000 und Hydraffin AR mit dotiertem Modellwasser (MW-2b)

| Spurenstoff im Zulauf (je 400 mg/L) | integrierte BV [m³Wasser/m³GAK] | Hydraffin AR BTZ [mg/gGAK] | Hydraffin AR DCF [mg/gGAK] | AquaSorb 5000 BTZ [mg/gGAK] | AquaSorb 5000 DCF [mg/gGAK] |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. Versuch | | | | | |
| DCF | 0 – 2.770 | 0 | 314 | 0 | 325 |
| DCF und BTZ | 2.770 – 3.520 | 106 | 294 | 103 | 304 |
| desorbierte Masse | 2.770 – 3.520 | 0 | 20 (=6 %) | 0 | 21 (=7 %) |
| 2. Versuch | | | | | |
| DCF | 0 – 2.820 | 0 | 259 | 0 | 381 |
| DCF und BTZ | 2.820 – 4.400 | 126 | 245 | 112 | 352 |
| desorbierte Masse | 2.820 – 4.400 | 0 | 15 (=6 %) | 0 | 29 (=8 %) |

In Tabelle 6-10 sind die mittels Integration der adsorbierten Massen von Diclofenac und 1H-Benzotriazol auf die beiden GAK über die Zeit ermittelten Massenbilanzen dargestellt (vgl. Abbildung 6-52 und Abbildung 6-53). Dabei wurden der 1. und 2. Versuch separat über die Bettvolumina integriert.

Die erzielten Feststoffbeladungen für Diclofenac lagen zwischen 259 und 314 mg Stoff / g GAK für Hydrffin AR und zwischen 325 und 381 mg Stoff / g GAK für AquaSorb 5000. Damit erweist sich AquaSorb 5000 als die GAK mit der höheren Adsorptionskapazität, was durch die halbtechnischen Versuche in Rodenkirchen mit Abwassermatrix bestätigt wird (vgl. Kapitel 6.1).

Bei beiden Versuchen und bei beiden GAK wurden durch die zusätzliche Dosierung von Diclofenac zwischen 6 und 8 % des zuvor adsorbierten 1H-Benzotriazols desorbiert. Wesentliche Unterschiede zwischen den GAK sind hier – anders als bei der Adsorption (MW-1) – nicht zu erkennen.

Vergleicht man die Desorption von 1H-Benzotriazol (Tabelle 6-9) mit der Desorption von Diclofenac (Tabelle 6-10) so zeigt sich, dass beide Stoffe grundsätzlich zu einem Teil desorbiert werden können. Beim 1H-Benzotriazol ergibt sich jedoch eine etwa fünffach höhere prozentual desorbierte Masse im Gegensatz zum Diclofenac. Gemäß logD Wert müsste 1H-Benzotriazol geringfügig schlechter adsorbieren als Diclofenac (s. Kapitel 6.4.2.1). Damit könnte auch die prinzipielle Neigung zu einer leichteren Desorption gegeben sein. Da die Versuche zweimal mit je zwei GAK durchgeführt wurden, sind hier Messfehler als unwahrscheinlich zu betrachten.

6.4.3 Hauptversuch mit realem Abwasser (AW) der KA Gütersloh-Putzhagen

Zur Untersuchung des Desorptionsverhalten von 1H-Benzotriazol und Diclofenac wurden zunächst vier SF mit realem Abwasser (Ablauf der KA Putzhagen) bis zur Einstellung des Equilibriums vorbeladen. Anschließend wurde zunächst Diclofenac ($c_0 = 400$ mg/L) in den Zulauf der SF zum Abwasser dotiert. Nach Einstellung des Equilibriums mit Diclofenac im Abwasser wurde zusätzlich 1H-Benzotriazol ($c_0 = 400$ mg/L) ins Abwasser dotiert, um eine mögliche Verdrängung des Diclofenac zu untersuchen. Der Versuch wurde insgesamt zweimal durchgeführt (1. Versuch und 2. Versuch). Die Versuche wurden mit Diclofenac als zu desorbierenden Spurenstoff durchgeführt, da dieser in der aktuellen politischen, wasserwirtschaftlichen und ökotoxikologischen Diskussion relevanter eingestuft wird als 1H-Benzotriazol (Richtlinie 2008/105/EG).

6.4.3.1 AW-3: Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol mit Abwasser

a) Vorbeladung der GAK mit biologisch gereinigtem Abwasser der KA Putzhagen

Es wird angenommen, dass Desorptionseffekte insbesondere dann zu verzeichnen sind, wenn ein Adsorber eine längere Zeit betrieben wurde. Dann sind viele der Adsorptionsplätze auf der GAK belegt und eine Änderung der äußeren Randbedingungen (Änderung der Konzentration einzelner Stoffe im Zulauf etc.) könnte zu einer potentiell höheren Freisetzung von zuvor adsorbierten Stoffe durch Desorption führen. Die in den folgenden Versuchen verwendeten Säulen wurden deshalb zuvor mit Abwasser des Ablaufs der KA Putzhagen betrieben, um eine Vorbeladung auf der GAK zu erzeugen. Dies entspricht in der Realität dem Fall eines über längere Zeit betriebenen Adsorbers, der anschließend eine Änderung der Betriebsbedingungen (hier: Änderung der Konzentration im Zulauf) erfährt.

In Abbildung 6-54 ist der auf den Zulauf der SF normierte spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK_{254}) gegen die Bettvolumina während der Vorbeladung der SF mit Abwasser des Ablaufs der KA Putzhagen dargestellt. Die Versuche zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Während der Beladung mit biologisch gereinigtem Abwasser wurden drei Proben (PN-Bio7, PN-Bio8 und PN-Bio9) zur Durchführung von biologischen Wirktests entnommen (siehe Kapitel 6.4.4.2).

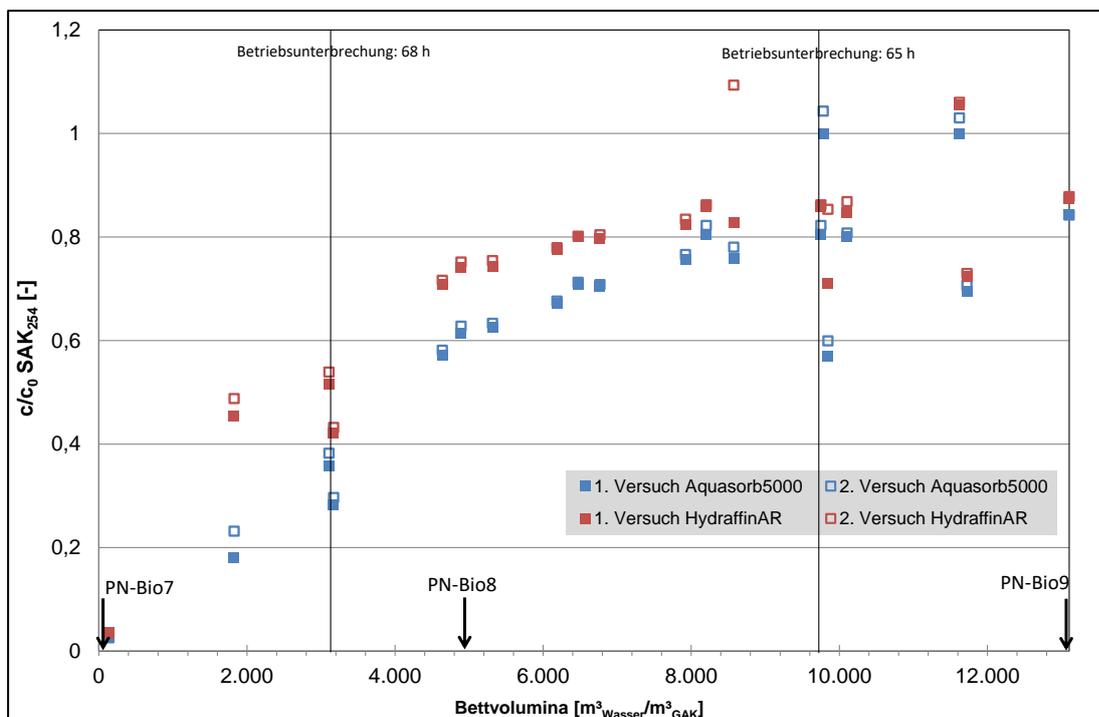


Abbildung 6-54 (Vor-)beladung der vier parallelen Adsorber (2 x AquaSorb 5000 und 2 x Hydraffin AR) mit Ablauf der KA Putzhagen (AW-3)

Es zeigt sich, dass das Equilibrium hier für den SAK_{254} für Hydrffin AR nach etwa 6.000 BV, für AquaSorb 5000 etwa nach 8.000 BV erreicht ist. Damit zeigt AquaSorb 5000 eine höhere Adsorptionskapazität, was durch die SFT mit Modellwasser und die halbtechnischen Untersuchungen auf der KA Rodenkirchen bestätigt wird. Die zwei in der Abbildung verzeichneten Betriebsunterbrechungen von jeweils mehreren Tagen führten nur unmittelbar nach Wiederinbetriebnahme der SFT zu einer höheren Elimination. Die folgenden Messpunkte lagen jedoch wieder auf der „zu erwartenden“ Durchbruchskurve. Dieses Verhalten wurde bereits für das Modellwasser beobachtet (Kapitel 6.4.2) und liegt während des Filtrationsbetriebes in der geschwindigkeitslimitierenden Oberflächen- und Porendiffusion begründet (Sontheimer, Crittenden et al. 1988).

b) Verdrängung von Diclofenac durch 1H-Benzotriazol von einem mit Abwasser beladenen Adsorber

In Abbildung 6-55 ist der SAK_{254} im Ablauf der SF für die Vorbeladung mit biologisch gereinigtem Abwasser und die anschließende Dotierung mit Diclofenac resp. Diclofenac und 1H-Benzotriazol gegen die Bettvolumina im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen. Deutlich wird, dass der SAK_{254} bei der Dotierung von Diclofenac in den Zulauf (13.100 BV) um etwa eine Größenordnung höher ist als bei der Vorbeladung der GAK mit biologisch gereinigtem Abwasser der KA Putzhagen. Dies liegt in der hohen Konzentration des Spurenstoffs ($c_0 = 400 \text{ mg/L}$) im Vergleich zur organischen Hintergrundmatrix in der Größenordnung von etwa 5 mg/L DOC begründet. Eine weitere Dotierung von 1H-Benzotriazol in den Zulauf (13.760 BV) führt zu einer weiteren, deutlichen Zunahme des SAK_{254} im Ablauf des Adsorbers. Eine so deutliche Überhöhung der Konzentration der Spurenstoffe im Abwasser ist erforderlich, um diese noch mittels UV-Spektroskopie messtechnisch erfassen zu können und toxikologische Effekte nachweisen zu können.

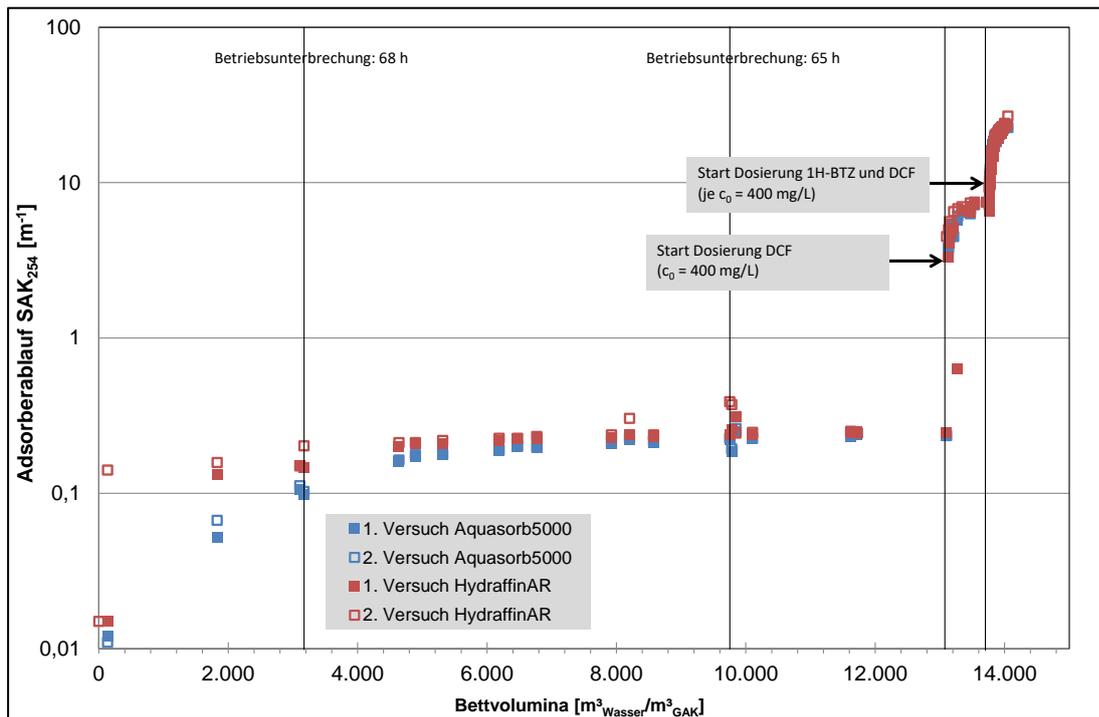


Abbildung 6-55 Halblogarithmische Darstellung des SAK_{254} im Ablauf der vier parallelen Adsorber (2 x AquaSorb 5000 und 2 x Hydraffin AR) bei der Vorbeladung mit Abwasser und der Dosierung der dotierten Spurenstoffe (AW-3)

In Abbildung 6-56 sind die auf den Adsorberzulauf normierten Ablaufkonzentrationen von 1H-Benzotriazol und Diclofenac gegen die Bettvolumina ab Beginn der Dotierung von Diclofenac (vgl. Abbildung 6-55) für AquaSorb 5000 aufgetragen. Während der Beladung mit Diclofenac und anschließend 1H-Benzotriazol in Abwassermatrix wurden sechs Proben (PN-Bio10 bis PN-Bio15) zur Durchführung von Wirktests entnommen (siehe Kapitel 6.4.4.2).

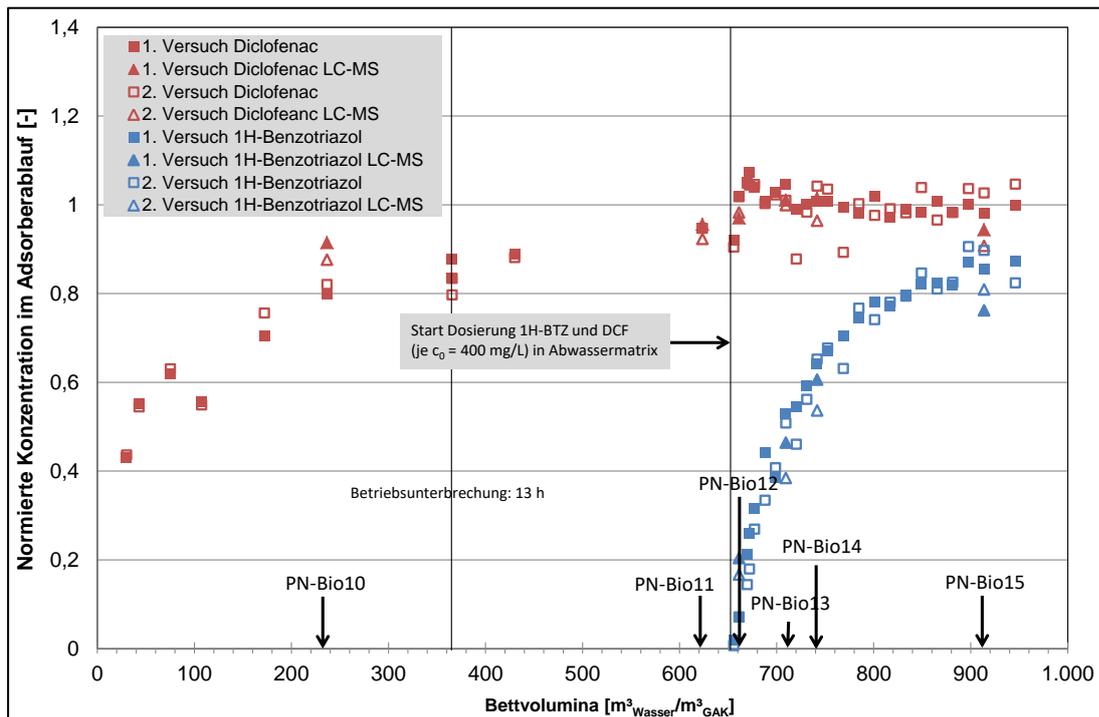


Abbildung 6-56 Beladung von mit Abwasser der KA Putzhagen vorbeladenen Adsorbent (AquaSorb 5000) mit Diclofenac und nach Einstellung des Equilibriums mit 1H-Benzotriazol und Diclofenac (AW-3)

Zusätzlich zu den Messwerten mit UV-Spektroskopie, wurden seitens des IWW LC-MS Analysen durchgeführt, um die Messergebnisse mit einem unabhängigen Verfahren abzusichern. Obwohl die Proben für die LC-MS Messung stark verdünnt werden mussten und damit der potentielle Fehler der Messung erhöht ist, bestätigen die LC-MS-Messungen, die mit UV-spektroskopisch erzeugten Daten. Die Daten zeigen insgesamt eine gute Reproduzierbarkeit.

Die Betriebsunterbrechung von 13 h zeigte – ebenso wie bei der Beladung mit dotierten Modellwasser und der Adsorption von biologisch gereinigtem Abwasser – eine kurzfristig erhöhte Elimination, die jedoch unmittelbar auf das Niveau der „gedachten Durchbruchkurve“ zurückfällt.

Aus Abbildung 6-56 erschließt sich, dass es nach der Beladung mit Diclofenac bis zum Equilibrium und anschließender Beladung mit 1H-Benzotriazol zu keiner erkennbaren Desorption von Diclofenac kommt. Damit zeigt sich ein anderes Verhalten eines Zweistoffgemisches von Spurenstoffen im Modellwasser im Vergleich zu einem mit kommunalem Abwasser vorbeladenen Adsorber.

In Abbildung 6-57 sind – analog zu Abbildung 6-56 jedoch mit der GAK Hydriffin AR – die normierten Durchbruchskurven dargestellt. Das Verhalten beider GAK ist als identisch zu bewerten.

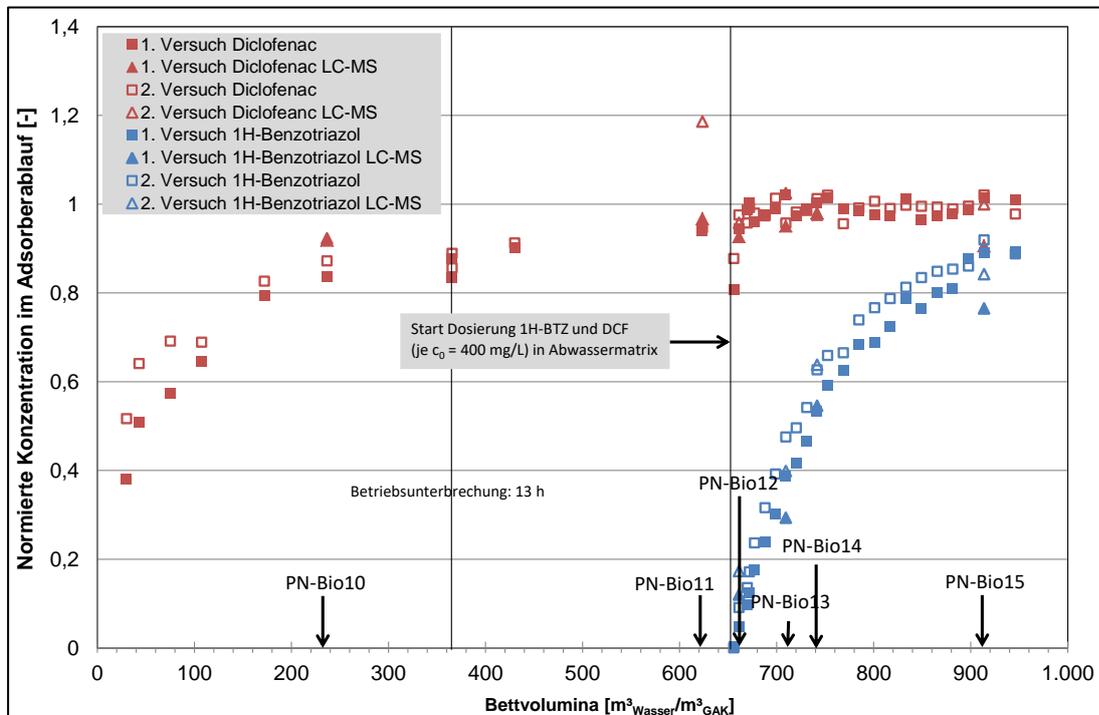


Abbildung 6-57 Beladung von mit Abwasser der KA Putzhagen vorbeladenen Adsorbentien (Hydriffin AR) mit Diclofenac und nach Einstellung des Gleichgewichts mit 1H-Benzotriazol und Diclofenac (AW-3)

In Tabelle 6-11 sind die mittels Integration der adsorbierten Massen von Diclofenac und 1H-Benzotriazol auf die beiden GAK über die Zeit ermittelten Massenbilanzen dargestellt (vgl. Abbildung 6-56 und Abbildung 6-57). Dabei wurden der 1. und 2. Versuch separat über die durchgesetzten Bettvolumina integriert.

Tabelle 6-11 Massenbilanzen bei der Verdrängung von Diclofenac (DCF) durch 1H-Benzotriazol (BTZ) von mit Abwasser vorbeladener AquaSorb 5000 und Hydraffin AR (AW-3)

| Spurenstoff im Zulauf (je 400 mg/L) | integrierte BV [m ³ Wasser/m ³ GAK] | Hydraffin AR BTZ [mg/g _{GAK}] | Hydraffin AR DCF [mg/g _{GAK}] | AquaSorb 5000 BTZ [mg/g _{GAK}] | AquaSorb 5000 DCF [mg/g _{GAK}] |
|-------------------------------------|---|---|---|--|--|
| 1. Versuch | | | | | |
| DCF | 0 – 660 | 0 | 105 | 0 | 126 |
| DCF und BTZ | 660 – 950 | 86 | 109 | 73 | 126 |
| desorbierte Masse | 660 – 950 | 0 | -4 (= -4 %) | 0 | 0 (< 1 %) |
| 2. Versuch | | | | | |
| DCF | 0 – 660 | 0 | 94 | 0 | 125 |
| DCF und BTZ | 660 – 950 | 75 | 97 | 76 | 126 |
| desorbierte Masse | 660 – 950 | 0 | -3 (= -3 %) | 0 | 0 (< 1 %) |

Die erzielten Feststoffbeladungen für Diclofenac bis zum Erreichen des Equilibriums lagen zwischen 94 und 105 mg Stoff / g GAK für Hydraffin und zwischen 125 und 126 mg Stoff / g GAK und damit um etwa einen Faktor drei geringer als bei den Versuchen mit Modellwasser (vgl. Tabelle 6-10). Diese erheblichen reduzierten Beladungen sind durch die Beladung mit DOC des biologisch gereinigten Wassers der KA Putzhagen zu erklären. Der DOC nimmt hier Adsorptionsplätze ein, die dem Diclofenac dann nicht mehr zur Verfügung stehen. Gleichzeitig weist die GAK aber auch nach Erreichen des Equilibriums für den DOC noch Adsorptionskapazität für Diclofenac auf. Ob dies durch die stark erhöhte Konzentration des Spurenstoffs im Vergleich zum DOC im Zulauf der Adsorber oder auch durch die Nutzung unterschiedlicher Adsorptionsplätze von DOC und Diclofenac erklärt werden kann, lässt sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht eindeutig abgrenzen. Ebenso wie bei den SFT-Versuchen mit Modellwasser und den halbtechnischen Versuchen in Köln Rodenkirchen, zeigt AquaSorb 5000 eine höhere Beladungskapazität als Hydraffin AR.

Nach der Dosierung von 1H-Benzotriazol wurden bei beiden Versuchen von der AquaSorb 5000 weniger als 1 % der Masse des zuvor adsorbierten Diclofenac wieder desorbiert (Tabelle 6-11). Eine rechnerische Desorption von 1 % liegt im Bereich der Messungenauigkeit des Verfahrens. Bei der GAK Hydraffin AR wurde eine rechnerisch negative Desorption zwischen -3 und -4 % berechnet. Dies liegt entweder in der tatsächlichen weiteren Adsorption von Diclofenac nach Beginn der Dosierung von 1H-Benzotriazol begründet oder Schwankungen in den Messungen führten zu diesem rechnerischen Ergebnis. Eine Abgrenzung dieser beiden möglichen Ursachen ist im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht möglich.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass in den hier durchgeführten Untersuchungen mit biologisch gereinigtem Abwasser mit zwei verschiedenen GAK und jeweils doppelter Versuchsdurchführung im Betrachtungszeitraum – anders als im Modellwasser – keine Desorption von Diclofenac beobachtet werden konnte. Bei den mit Abwasser vorbeladenen Säulen wurde – im Vergleich zu den Versuchen mit Modellwasser – nur etwa 1/3 der Masse des Diclofenac an die GAK adsorbiert, was sich durch vorherige Beladung mit DOC des realen Abwassers erklärt. Jedoch war selbst eine geringfügige Desorption des Diclofenac von den Säulen mit realem Abwasser nicht messbar.

6.4.4 Biologische Untersuchungen

Die über die Projektlaufzeit etablierte Biotestbatterie musste für die SFT komprimiert werden, da aufgrund des Versuchstands der SF nur ein geringes Probenvolumen (von 12 ml/min) zur späteren Analyse zur Verfügung stand. Da sich das zu untersuchende Wasser über einen längeren Zeitraum in einem Vorlagebehälter befand, wurde aufgrund ihrer schnellen Abbaubarkeit bei Raumtemperatur, von der Dotierung mit Hormonen, im Speziellen von Östrogenen, abgesehen. Der ER-CALUX wurde dennoch durchgeführt, auch wenn von keiner östrogen aktiven Wirkung der beiden Substanzen auszugehen ist. Die Wirkung des Diclofenac beruht auf einer nichtselektiven Hemmung der Cyclooxygenasen. Diese Enzyme kommen in Zellen von Tieren seit der frühen Entwicklung der wirbellosen Tiere vor, nicht jedoch in einzelligen Organismen, Pflanzen oder Insekten. Aus diesem Grund wurde auch im umuC-Test von keiner gentoxischen Wirkung des Diclofenac ausgegangen. Da sich die Literaturdaten zum 1H-Benzotriazol auf ökotoxikologische Wirkpotentiale beschränken, lag der Fokus bei den SFT auf der ökotoxikologischen Wirkung beider Substanzen.

Da sich die Annahmen bestätigt haben und weder Diclofenac noch 1H-Benzotriazol Wirkpotentiale im ER-CALUX oder umuC-Test ausgelöst haben, wurde nachfolgend auf eine Ergebnisdarstellung verzichtet, so dass ausschließlich die Ökotoxizität betrachtet wird.

In Tabelle 6-12 sind die Literaturergebnisse aus Untersuchungen von Quinn, Schmidt et al. (2011) und Seeland, Oetken et al. (2012) aufgeführt. Im Daphnien - Immobilisationstest wurde ein EC_{50} von 67 mg/L und 107 mg/L für Diclofenac und 1H-Benzotriazol ermittelt. Die Primärproduzenten reagierten sensitiver auf die Substanzen als die Wasserflöhe. Aufgrund des Zeitaufwands konnte jedoch kein Test mit Primärproduzenten (Algen und Wasserlinsen) durchgeführt werden.

Tabelle 6-12 Literaturdaten zu mittleren Effektkonzentrationen bzw. inhibitorischen Konzentrationen in biologischen Testsystemen für Diclofenac und 1H-Benzotriazol

| Substanz | Daphnien-Immobilisationstest EC ₅₀ [mg/L] 48 h | Algen-Wachstumshemmtest [mg/L] | Lemna-Wachstumshemmtest [mg/L] |
|-------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Diclofenac (DCF)* | 67,0 | IC ₅₀ = 64,8 | IC ₅₀ = 47,6 |
| 1H-Benzotriazol (BTZ)** | 107 | EC ₁₀ = 1,18 | EC ₁₀ = 3,94 |

* Quinn, Schmidt et al. (2011) Alge: *Pseudokirchneriella subcapitata*

** Seeland, Oetken et al. (2012)

In Tabelle 6-13 sind die Ergebnisse ausgewählter Biotests dargestellt. Der Leuchtbakterientest (akut) hat sich für beide Substanzen als sensitivster Test heraus gestellt. Für den Daphnien - Immobilisationstest konnten die EC₅₀ Werte aus der Literatur (48 h) mit 64,8 mg/L für DCF und 107 mg/L BTZ (24 h) bestätigt werden. Nach DIN EN ISO 6341:2013-01 kann die Testdauer 24 h oder 48 h betragen. Aufgrund eines anfänglichen Vergleichs zwischen beiden Testdauern konnte für das untersuchte Abwasser kein Unterschied herausgestellt werden. Daher wurde für die SFT ebenfalls 24 h als Testdauer gewählt. Durch den Vergleich mit der Literatur tritt in diesem Fall ebenfalls kein Unterschied auf.

Tabelle 6-13 Biotests zur Prüfung der Sensitivität
Rot markiert das empfindlichste Testsystem

| Substanz | Daphnien – Immobilisationstest EC ₅₀ [mg/L] | Leuchtbakterientest (akut) EC ₅₀ [mg/L] | Leuchtbakterien – Wachstumshemmtest EC ₅₀ [mg/L] |
|--------------------|--|--|---|
| Diclofenac (DCF) | 64,83 | 10,34 | 37,30 |
| Benzotriazol (BTZ) | 106,7 | 42,78 | 358,1 |

Auf die Durchführung des Leuchtbakterien - Wachstumshemmtest wurde verzichtet, da, wie bereits erwähnt, nur ein geringes Probenvolumen zur Verfügung stand. Stattdessen wurde der Daphnien - Immobilisationstest als weiteres Prüfverfahren für die Untersuchungen der SFT durchgeführt, um eine weitere Trophieebene zu betrachten.

In den SFT wurden zu unterschiedlichen Zeiten, bzw. Bettvolumina, Proben entnommen. Um genügend Probenvolumen zu erhalten wurden aus zusammenhängenden Einzelproben Mischproben erzeugt, welche folglich eine Spannweite von Bettvolumina abbildet. Angegeben in den Ergebnissen ist jeweils der Mittelwert des durchgesetzten Bettvolumens. Je nach gemessenen Konzentrationen an DCF und BTZ wurden unterschiedliche Verdünnungsstufen eingesetzt (Tabelle 6-14).

Tabelle 6-14 Abstufung der eingesetzten Verdünnungsstufen
 pro Leuchtbakterientest wurden 7 Verdünnungen, pro Daphnientest wurden 4 oder 7 Verdünnungen getestet

| G_L-Wert Schwache bis hohe Hemmung | G_L-Wert Sehr hohe Hemmung | G_D-Wert |
|---|---|---------------------------|
| 96 | 120 | 48 |
| 64 | 80 | 32 |
| 48 | 60 | 24 |
| 32 | 40 | 16 |
| 24 | 30 | 12 |
| 16 | 20 | 8 |
| 12 | 15 | 6 |
| 8 | 10 | 4 |
| 6 | | 3 |
| 4 | | 2 |
| 3 | | |
| 2 | | |
| 1 | | |

6.4.4.1 Versuche mit Modellwasser

Beim ersten Durchlauf (MW-2a) mit dotiertem Modellwasser (Vorbeladung der Säulen mit 400 mg/L BTZ und anschließendem Zulauf von 400 mg/L BTZ und 400 mg/L DCF) wurden drei Mischproben bei BV 1.540 bis 3.140 entnommen (PN-Bio-1 bis PN-Bio-3, siehe Abbildung 6-50).

Gleichermaßen wurde beim zweiten Durchlauf (MW-2b) mit dotiertem Modellwasser (Vorbeladung der Säulen mit 400 mg/L DCF und anschließendem Zulauf von jeweils 400 mg/L DCF und BTZ) verfahren. Es wurden ebenfalls im Versuchsverlauf 3 Mischproben erzeugt (PN-Bio-4 bis PN-Bio-6, siehe Abbildung 6-51).

In Tabelle 6-15 sind die Ergebnisse des Daphnien - Immobilisationstest der Modellwasserversuche dargestellt. Trotz recht stabiler Zulaufkonzentrationen steigt der G_D Wert im ersten Versuch im Zulauf mit steigenden Bettvolumina von 8 auf 32 an. Es wurden keine Prozesskontrollen mitgeführt, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, ob Schadstoffe ins System gelangen konnten oder sonstige Störfaktoren eine negative Wirkung auf die Daphnien hatten. Eine eindeutige Erklärung konnte somit nicht gefunden werden. Der Ablauf der Säulen hingegen zeigte im Vergleich zum Zulauf eine geringere, bzw. gleichermaßen hohe toxische Wirkung auf Daphnien.

Im zweiten Versuch (Vorbeladung mit DCF, PN-Bio4 bis PN-Bio6) ist die Wirkung auf die Daphnien im Zulauf höher und annähernd gleichbleibend über den Versuchszeitraum. Wie auch in den Vorversuchen zu sehen war, reagieren die Daphnien empfindlicher auf DCF (Tabelle 6-12) als auf BTZ. Zwischen den beiden Aktivkohlen ist kein Unterschied erkennbar. Anzumerken ist bei der Probe PN-Bio-4, dass der Ablauf einen leicht höheren Effekt aufwies als der Zulauf.

Tabelle 6-15 Verdünnungsstufen (G_D -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit Modellwasser, die zur Unterschreitung des Effektniveaus von 15 % im Daphnien-Immobilisationstest benötigt wurden

| Probenbezeichnung | Durchgesetztes Bettvolumen | Zulauf der Säulen | Ablauf AquaSorb 5000 | Ablauf Hydraffin AR |
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| 1. Versuch | | | | |
| PN-Bio-1 | 1.540 | 8 | 8 | 8 |
| PN-Bio-2 | 1.660 | 24 | 12 | 12 |
| PN-Bio-3 | 3.140 | 32 | 12 | 32 |
| 2. Versuch | | | | |
| PN-Bio-4 | 2.770 | 32 | 48 | 48 |
| PN-Bio-5 | 2.850 | 24 | 16 | 16 |
| PN-Bio-6 | 4.230 | 24 | 24 | 24 |

In Tabelle 6-16 sind die Ergebnisse des Leuchtbakterientests aufgeführt. Die Leuchtbakterien reagierten, wie in den Vorversuchen gezeigt, auf den Zulauf der Säulen in beiden Versuchen toxischer als die Daphnien. Der Zulauf wies, ausgenommen PN-Bio-1, einen erwartend stabilen G_L Wert von 96 auf. Zwischen beiden Versuchen ist hierbei kein Unterschied zu erkennen.

Tabelle 6-16 Verdünnungsstufen (G_L -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit Modellwasser, die zur Unterschreitung des Effektniveaus von 20 % im Leuchtbakterientest benötigt wurden

| Probenbezeichnung | Durchgesetztes Bettvolumen | Zulauf der Säulen | Ablauf AquaSorb 5000 | Ablauf Hydraffin AR |
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| 1. Versuch | | | | |
| PN-Bio-1 | 1.540 | 24 | 24 | - |
| PN-Bio-2 | 1.660 | 96 | 36 | 48 |
| PN-Bio-3 | 3.140 | 96 | 96 | 96 |
| 2. Versuch | | | | |
| PN-Bio-4 | 2.770 | 96 | 96 | 96 |
| PN-Bio-5 | 2.850 | 96 | 80 | 80 |
| PN-Bio-6 | 4.230 | 96 | 96 | 96 |

Im ersten Durchlauf (PN-Bio-1 bis PN-Bio-3) steigt die Toxizität des Ablaufs der Aktivkohle AquaSorb 5000 deutlich im Versuchsverlauf von 24 auf 96 an. Ähnlich ist es auch im Ablauf von Hydraffin AR zu beobachten. Für Hydraffin AR war das Ergebnis der Probe PN-Bio-1 nicht valide, so dass hier keine Auswertung möglich war.

Im zweiten Durchlauf mit DCF (PN-Bio-4 bis PN-Bio-6) sind im Ablauf beider Säulen schon zu Beginn starke Effekte im Testsystem aufgetreten. Ein deutlicher Unterschied zwischen Zulauf und Ablauf ist zu angegebenen Bettvolumina nicht zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass anhand der Wirkpotentiale kein Unterschied bezüglich des Rückhaltevermögens beider Aktivkohlen festgestellt werden kann. Der in der chemischen Analytik beobachtete Chromatographieeffekt konnte trotz der hochkonzentrierten und somit biologisch wirksamen Substanzen anhand der Ergebnisse der beiden Biotests wider erwartend nicht dargestellt werden.

6.4.4.2 Versuche mit Abwasser der Kläranlage Putzhagen

Die Ergebnisse der Daphnien - Immobilisationstests der Versuche mit Abwasser sind in Tabelle 6-17 aufgeführt.

Im ersten Versuchsteil (Bettvolumina 130 bis 13.100), indem kommunales Abwasser über die Säulen gegeben wurde, traten keine hemmenden Effekte bei den Daphnien auf. Diese Ergebnisse spiegeln die Untersuchungen im Projekt wider (vgl. Kapitel 6.3.3.6).

Der Zulauf liegt bei allen Proben bei $G_D 12$ (± 1 Verdünnungsstufe, außer PN-Bio-15). Es macht demnach keinen Unterschied, ob nur DCF (Proben PN-Bio-10 und-11) oder beide Substanzen hinzugegeben werden. Im Vergleich zum Modellwasser liegen die Werte niedriger (Tabelle 6-15). Dies kann durch Wechselwirkungen der Stoffe mit dem Stoffgemisch im Abwasser erklärt werden.

Die Proben PN-Bio-10 und -11 sind während des Zuflusses des dotierten Abwassers mit DCF genommen worden. Sowohl zwischen Ablauf und Zulauf, als auch zwischen den Aktivkohlearten und den Replikaten besteht maximal eine Verdünnungsstufe Unterschied. Auch hier sind die Effekte im Vergleich zum Modellwasser niedriger (Tabelle 6-15). Direkt nach der Zugabe von Abwasser mit DCF und BTZ steigt die Immobilität der Daphnien zunächst an (PN-Bio-12) und nimmt anschließend wieder ab (PN-Bio-13 und-14). Die erhöhte Toxizität zu Beginn könnte an der kurzen Reaktionszeit der Substanzen mit der Abwassermatrix im Vorlagebehälter liegen. Bei den letzten Probennahmen (Bettvolumina 13.850 - 14.020) nahm

die Toxizität jedoch wieder zu (auch im Zulauf). Dies passt zu den chemischen Ergebnissen, da für beide Stoffe leicht höhere Konzentrationen bestimmt wurden (vgl. Abbildung 6-56 und Abbildung 6-57).

Tabelle 6-17 Verdünnungsstufen (G_D -Werte) der Proben aus Untersuchungen u.a. mit dotiertem Abwasser der KA Putzhagen, die zur Unterschreitung des Effektniveaus von 15 % im Daphnien - Immobilisationstest benötigt wurden

| Probenbezeichnung | Durchgesetztes Bettvolumen | Zulauf der Säulen | Ablauf AquaSorb 5000 (1) | Ablauf AquaSorb 5000 (2) | Ablauf Hydrffin AR (1) | Ablauf Hydrffin AR (2) |
|-------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| PN-Bio-7 | 130 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PN-Bio-8 | 4.890 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PN-Bio-9 | 13.100 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PN-Bio-10 | 13.340 | 16 | 12 | 12 | 8 | 12 |
| PN-Bio-11 | 13.730 | 12 | 12 | 16 | 12 | 12 |
| PN-Bio-12 | 13.770 | 16 | 24 | 24 | 32 | 24 |
| PN-Bio-13 | 13.810 | 12 | 12 | 12 | 16 | 16 |
| PN-Bio-14 | 13.850 | 12 | 24 | 12 | 16 | 24 |
| PN-Bio-15 | 14.020 | 24 | 32 | 24 | 12 | 24 |

Die Ergebnisse der Leuchtbakterientests der Versuche mit Abwasser (AW-3) sind in Tabelle 6-18 aufgeführt.

Im ersten Versuchsteil mit kommunalem Abwasser (Bettvolumina 130-13.100) wurde das Effektniveau von 20 % für die Leuchtbakterien nicht überschritten. Gleiche Ergebnisse wurden auch schon in den Hauptuntersuchungen des Projektes erzielt (vgl. Kapitel 6.3.3.7). Wie zu erwarten war, reagieren die Leuchtbakterien sensibler auf das dotierte Abwasser als die Daphnien. Die Zulaufwerte sind ähnlich der Werte im Modellwasser (Tabelle 6-16). Im Verlauf des Versuchs unterscheiden sich weder Zulauf noch die Aktivkohlen, bzw. die Replikate voneinander. Wie auch schon bei den Daphnientests zu sehen (Tabelle 6-17) und mit der Konzentration an DCF und BTZ zu erklären, steigt die Toxizität bei den letzten beiden Probenahmen leicht an. Die Erhöhung der Toxizität, auch im Zulauf, ist jedoch unklar.

Tabelle 6-18 Verdünnungsstufen (G_L -Werte) der Proben aus Untersuchungen mit dotiertem Abwasser aus der Kläranlage Putzhagen, die zur Unterschreitung des Effektleveles von 20 % im Leuchtbakterientest benötigt wurden

| Durchgesetztes Bettvolumen | Zulauf der Säulen | Ablauf AquaSorb 5000 (1) | Ablauf AquaSorb 5000 (2) | Ablauf Hydraffin AR (1) | Ablauf Hydraffin AR (2) |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 130 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4.890 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 13.100 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 13.340 | 48 | 48 | 64 | 48 | 48 |
| 13.730 | 48 | 48 | 48 | 64 | 48 |
| 13.770 | 48 | 48 | 48 | 48 | 64 |
| 13.810 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 |
| 13.850 | 96 | 48 | 32 | 48 | 96 |
| 14.020 | 96 | 48 | 96 | 64 | 48 |

Anhand der SFT mit dotiertem Abwasser der Kläranlage Putzhagen kann durch die eingesetzten Biotests kein Chromatographieeffekt detektiert werden. Auch ein Trend zu steigender Toxizität mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen und die Biotests sind somit nicht als Monitoringinstrument für Diclofenac und 1H-Benzotriazol einsetzbar.

7 Statistik

Die statistischen Untersuchungen sollten eine mögliche Korrelation zwischen chemischer und biologischer Analytik aufdecken. Da im Verlauf des Projekts allerdings nur in wenigen Fällen biologische Wirkpotentiale überschritten wurden, konnte dieses Zwischenziel nicht erreicht werden. Die chemische Datenerfassung konnte trotzdem zur Beantwortung folgender Fragestellungen genutzt werden:

- 1) Lassen sich aus den Datensätzen Unterschiede im Betriebsverhalten und bei der Filtratqualität der Adsorber (aller Kläranlagen oder jeweils von einer KA) ableiten?
- 2) Lassen sich aus den entsprechenden Datensätzen Unterschiede zwischen den verschiedenen KA ableiten?
- 3) Besteht ein Zusammenhang zwischen bestimmten Variablen bzw. Variablengruppen?
 - a. Sind Unterschiede im Spurenstoffspektrum der verschiedenen KA sichtbar?
 - b. Sind Unterschiede im Spurenstoffspektrum des Ablaufs Nachklärung (bei der KA AOL ist es der Ablauf der Festbettdenitrifikation) und in den Abläufen der Adsorber erkennbar?
 - c. Lässt sich das Spurenstoffspektrum mit Hilfe der Aktivkohleeigenschaften und deren jeweils durch das Aktivkohlebett durchgesetzten Bettvolumen erklären?

- d. Welcher Aktivkohletyp eignet sich zur Elimination bestimmter Spitzenbelastungen?
- 4) Welche statistischen Modelle können zur Vorhersage der Adsorbereffektivität aus dem durchgesetzten Bettvolumen unter praktischen Bedingungen eingesetzt werden?
 - 5) Ist ein Zusammenhang zwischen den biologischen und den chemischen Messdaten darstellbar?

Ziel der statistischen Auswertung ist somit, die im Projekt erhobenen Daten im Kontext verschiedener Fragestellungen zu analysieren und die Rohdaten in bildlicher Form darzustellen. So werden die Daten zum einen mittels univariater Methoden (Boxplots), bei denen jeweils eine Variable isoliert betrachtet wird, ausgewertet, um Unterschiede zwischen den Adsorbieren oder zwischen verschiedenen Kläranlagen zu ermitteln. Zum anderen werden verschiedene multivariate Methoden wie die Korrespondenzanalyse (DCA), die Hauptkomponentenanalyse (PCA), die Redundanzanalyse (RDA) und Generalisierte Additive Modelle (GAM) verwendet, um Zusammenhänge zwischen einer Vielzahl von Variablen (Spurenstoffe, Kläranlagen, Aktivkohletypen, durchgesetztes Bettvolumen) darzustellen.

Zunächst wurden die absoluten Spurenstoffkonzentrationen (abs) mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) analysiert, um aufzuzeigen, inwieweit sich die Anlagen durch Abläufe der Nachklärung (entspricht der Eingangskonzentration zum Adsorber, c_0) und Abläufe der Adsorber (entspricht den Filtratkonzentrationen, c) bezüglich des Belastungsmusters (Spurenstoffspektrum) unterscheiden. Die Analyse der absoluten Elimination ($c_0 - c$) mittels einer Redundanzanalyse (RDA) soll das Spurenstoffspektrum mit Hilfe der Aktivkohleeigenschaften und des jeweils durchgesetzten Bettvolumens erklären und zeigen, welche Adsorber geeignet sind, bestimmte Spitzenbelastungen zu eliminieren. Mit Hilfe des Verhältnisses (c/c_0) der Konzentrationen der Spurenstoffe von Ablauf Adsorber c und Ablauf Nachklärung (bzw. Festbettdenitrifikation bei der KA AOL) c_0 werden die Adsorber bezüglich ihrer Rückhalteleistung bzw. Eliminationseffektivität beurteilt. Abschließend werden für die gemessenen Eliminationen für die beiden in den Schnellfiltertests (SFT) ausgewählten Modellsubstanzen (Diclofenac und 1H-Benzotriazol) durch Anwendung generalisierter additiver Modelle (GAM) Regressionen nach dem durchgesetzten Bettvolumen berechnet, um zu klären, welche statistischen Modelle in der späteren Auswertung der Säulenversuche zur Vorhersage der Adsorbereffektivität aus dem durchgesetzten Bettvolumen unter praktischen Bedingungen eingesetzt werden können. Aufgrund der praxisrelevanten, kontextuellen Bedeutung des Spurenstoffspektrums wurden multivariate Korrelationen einer einfachen paarweisen Korrelation der Konzentrationen von Diclofenac bzw. 1H-Benzotriazol und dem durchgesetzten Bettvolumen vorgezogen.

Die zur Verfügung gestellten Biotestdaten wurden ebenfalls multivariat analysiert, die Ergebnisse werden hier jedoch nicht dargestellt und diskutiert, da insgesamt wenig Effekte in den Testverfahren beobachtet wurden. Zudem ist der Anteil der Gesamtabundanz, die durch die ersten beiden Ordinationsachsen der multivariaten Analyse abgebildet wird (siehe Eigenwerte der Ordinationsachsen im Anhang 5 h) gering, wodurch die Gefahr der Überinterpretation der geringen Abweichungen besteht. Eine Darstellung der Analysen ist im Anhang 5 h zu finden.

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Datenbasis

Die Analysen basieren auf 31 Probenentnahmen, die an drei verschiedenen KA über 21 Monate durchgeführt wurden. Die Gesamtanzahl der Proben beträgt 104. Für die Kläranlage Putzhagen (PUH) wurden die Daten des Kleinadsorbers aus dem Datensatz entfernt, da diese Ergebnisse sehr untypische Verläufe zeigen und mit hoher Wahrscheinlichkeit durch versuchstechnische Artefakte (z.B. Aktivkohleumwälzung während der Wasserspülung) überlagert wurden und daher in Absprache mit dem Projektkonsortium für die statistische Analyse nicht verwendet werden sollen. Für die Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) wurden die Daten für die beiden identisch konfigurierten Filter GA3 und GA4 zusammengefasst zum Datensatz „GA3&4“, um die statistische Trennschärfe zu erhöhen. Der Filter GA5 wurde trotz der geringen Probenzahl (2 Probenentnahmen) separat betrachtet.

Die unterschiedlichen Aktivkohletypen wurden in der Analyse gekennzeichnet mit den Abkürzungen HF, HR1, AR1, AR2 und AF (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) und werden in diesem Kapitel als Aktivkohleeigenschaften bezeichnet. Als Unterschiede treten sowohl unterschiedliche Rohstoffe (AquaSorb 5000: Lignite; Hydriffin AR: Mischung aus Braun- und Steinkohle) und Aktivierung, als auch die Anzahl der erfolgten Einsätze bei der weitergehenden Abwasserreinigung mit anschließendem Reaktivierungsprozess auf.

Tabelle 7-1 Abkürzungsverzeichnis der unterschiedlichen Aktivkohlen

| Aktivkohleeigenschaften | Abkürzung |
|-------------------------------------|-----------|
| AquaSorb 5000, frisch | AF |
| AquaSorb 5000, einfach reaktiviert | AR1 |
| AquaSorb 5000, zweifach reaktiviert | AR2 |
| Hydraffin AR, frisch | HF |
| Hydraffin AR, einfach reaktiviert | HR1 |

Die Anlagenstandorte wurden gekennzeichnet mit ROK für die KA Rodenkirchen, PUH für die KA Putzhagen und AOL für die KA AOL und werden in diesem Kapitel als Anlagenvariablen bezeichnet.

7.1.2 Beschreibung der statistischen Methoden

Die Erstellung der Boxplots erfolgte für ausgewählte Einzelparameter mittels SigmaPlot 8.0 (SPSS Inc.). Boxplots stellen Daten von Parametern als Box mit Linien dar, die statistische Kennzahlen repräsentieren. Die linke Grenze der Box zeigt das 25. Perzentil und die rechte Grenze das 75. Perzentil. Die Linien innerhalb der Box markieren den Median (schmaler Strich) und zusätzlich wird der Mittelwert (breiter Strich) angezeigt. Linien (Whiskers) links und rechts außerhalb der Box geben das 90. bzw. 10. Perzentil an. Die Punkte außerhalb der Box stellen Ausreißer dar. Es wird eine Minimalzahl an Datenpunkten benötigt, um die Perzentile zu berechnen. Dies sind 3 Datenpunkte für das 25. und 75. Perzentil sowie 9 Datenpunkte für das 10. und 90. Perzentil. Wenn SigmaPlot einen Perzentilpunkt nicht berechnen kann, wird das damit verbundene Graphikelement nicht gezeichnet. Für AOL GA5 werden die Datenpunkte einzeln dargestellt, da zwei Datenpunkte für die Erstellung eines Boxplots nicht ausreichen.

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) stellt die Information, die in einer großen Anzahl von Variablen enthalten ist, auf wenigen und damit einfacher zu interpretierenden Linearkombinationen dar (Hotelling 1933). Die Variablen werden hierbei entsprechend der größten Varianzen angeordnet. Die Eigenwerte der resultierenden Ordinationsachsen sind ein Maß für den Varianzanteil, der durch die Achse erklärt wird, oder den Informationsgehalt der Achse. Die PCA kann als eine dimensionsreduzierende Technik angesprochen werden, denn sie reduziert zum einen die Dimensionalität der multivariaten Daten und zum anderen das Datenrauschen, welches die Datenanalyse oftmals erschwert. Sie dient also der Musterextraktion und zeigt welche Bedeutung die einzelnen Variablen im Hinblick auf dieses Muster haben.

Die Redundanzanalyse (RDA) stellt eine Erweiterung der Hauptkomponentenanalyse dar (Van Den Wollenberg 1977). Die Ordinationsachsen sind hierbei nicht nur Linearkombinationen der primären Variablen, sondern zusätzlich Linearkombinationen weiterer externer Größen. Durch einen zusätzlichen Regressionsschritt wird lediglich der Varianzanteil auf den Ordinationsachsen abgebildet, der sich linear an die externen Variablen binden lässt.

Die Frage, ob die Daten für eine lineare PCA geeignet sind, lässt sich durch Betrachtung der β -Diversität des Datensatzes beantworten. Eine geringe β -Diversität spricht für große Anteile linearer Zusammenhänge im Datensatz. In der Ordinationsanalyse hat sich die Abschätzung anhand der Achsen- oder Gradientenlänge aus der Detrended Correspondence Analysis (DCA, Hill and Gauch 1980), der so genannten length of gradient, als sinnvoll erwiesen (Jongman, Ter Braak et al. 1987). Die Gradientenlänge beschreibt die Länge des hypothetisch den Achsen zugrunde liegenden Gradienten. Je länger dieser ist, desto heterogener ist der Datensatz, d.h. desto größer ist die β -Diversität. Als Faustregel gilt eine lineare Analyse der Daten als gerechtfertigt, wenn die Gradientenlänge kleiner 3 ist (Ter Braak and Smilauer 2002).

Im Gegensatz zu herkömmlichen, einfachen, linearen Regressionsmodellen, wie der PCA und RDA, wird die Verteilung der Regressionsresiduen in generalisierten Modellen nicht zwangsläufig als normalverteilt angenommen. Stattdessen kann die Verteilung eine beliebige Form aus der Familie der Exponentialverteilungen (Gauß-, Binomial-, Poisson-, Gamma-Verteilung etc.) annehmen (Ter Braak and Smilauer 2002). Generalisierte Modelle werden, im Gegensatz zum einfachen, linearen Modell, nicht mit Hilfe der Kleinsten-Quadratmethode, sondern mittels Maximum Likelihood angepasst. Eine sogenannte Link-Funktion verbindet hierbei die abhängige Variable und die Prädiktoren, passend zur angenommenen Verteilungsform. Generalisierte additive Modelle (GAM) sind Regressionsmodelle, welche aus generalisierten linearen Modellen (GLM) entwickelt wurden (Hastie and Tibshirani 1990; Chambers 1992; Wood 2006). In GAMs werden jedoch, im Gegensatz zu GLMs, keine parametrischen, sondern nicht-parametrische Link-Funktionen eingesetzt, wie z.B. Loess oder Splines-Smoother. Hierdurch werden sehr flexible Anpassungen möglich, die auch nicht-lineare Abhängigkeiten der Variablen aufdecken können.

Weitergehende Details zu den Datentransformationen und Analyseeinstellungen sind im Anhang 5 a beschrieben.

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Absolute Konzentration der Spurenstoffe

Die Hauptkomponentenanalyse der absoluten Spurenstoffkonzentrationen zeigt, wie sich Anlagen bezüglich des Belastungsmusters unterscheiden (Abbildung 7-1).

Die Gradientenlänge in der DCA rechtfertigt eine lineare Hauptkomponentenanalyse ($\log DCA = 2,3$). Die lineare PCA erklärt 69 % der Variabilität im Datensatz auf den ersten beiden Ordinationsachsen (x- und y-Achse, Eigenwerte: 0,483 und 0,207, s. Anhang 5 b).

In der Analyse sind zwei Hauptfaktoren zu erkennen: 1. Einfluss des Reinigungsschritts, 2. Unterschiede in Kläranlagen. Der erste Faktor zeigt sich auf der ersten Ordinationsachse (x-Achse) und beschreibt die großen Unterschiede im Spurenstoffspektrum zwischen den Abläufen Nachklärung bzw. Festbettenitrifikation der KA AOL (gefüllte Symbole) und den Abläufen Adsorber (offene Symbole, Abbildung 7-1). Diese Unterschiede sind besonders stark ausgeprägt für Rodenkirchen. Auf der zweiten Ordinationsachse (y-Achse) beschreibt der zweite Hauptfaktor die Unterschiede zwischen den Kläranlagen AOL (grün), PUH (blau) und ROK (rot). Auch hier sind die Unterschiede zwischen den Adsorbern in ihren Zuläufen mit den hohen Spurenstoffkonzentrationen vor einer „4. Reinigungsstufe“ deutlich größer als in den Abläufen mit den deutlich verringerten Konzentrationen.

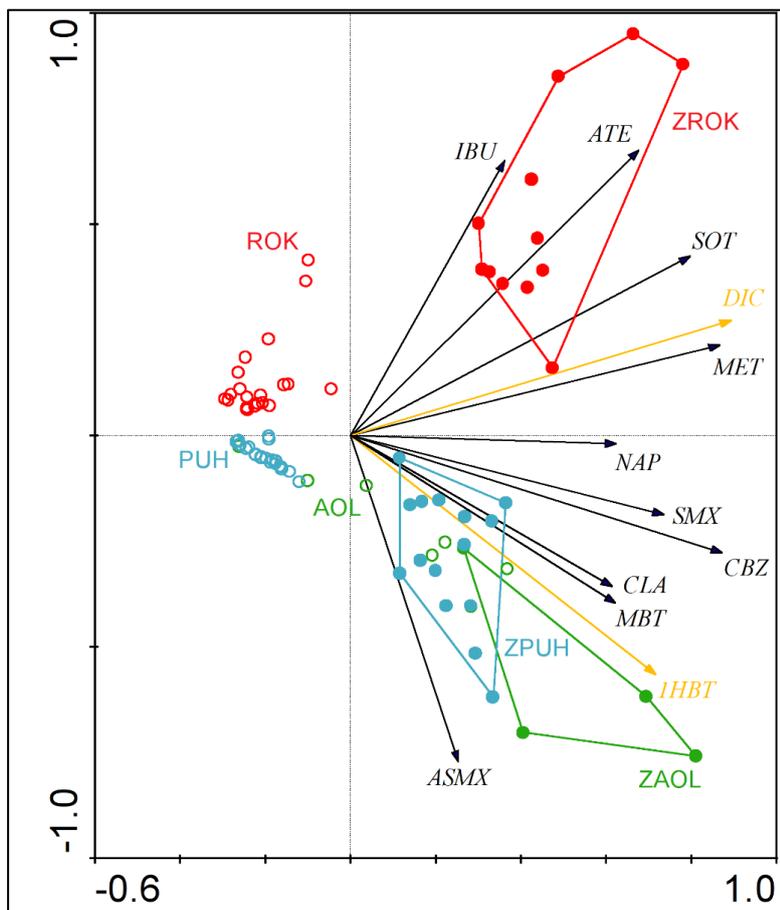


Abbildung 7-1 PCA Spurenstoffe für absolute Konzentrationen.

Abläufe Nachklärung (gefüllte Symbole, mit „Z“ gekennzeichnet), Abläufe Adsorber (offene Symbole), rot: KA Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: KA Putzhagen (PUH), Pfeile: Spurenstoffe, IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASM: N4-Acetylsulfamethoxazol

Bezüglich der anlagenspezifischen Belastungsspektren ist für den Ablauf Festbettdenitrifikation der KA AOL und den Ablauf Nachklärung PUH eine starke Korrelation v.a. mit N4-Acetylsulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazol, Clarithromycin, Sulfamethoxazol und Carbamazepin zu erkennen. Für den Ablauf Nachklärung Rodenkirchen zeigt sich eine starke Korrelation v.a. mit Ibuprofen, Atenolol, Sotalol, Diclofenac und Metoprolol. Diese Korrelationen resultieren aus den anlagentypischen erhöhten Konzentrationen und Variabilitäten dieser Spurenstoffe.

7.2.2 Absolute Elimination (c_0-c)

Die Redundanzanalyse der absoluten Elimination (c_0-c) erklärt das Spurenstoffspektrum im Ablauf der Adsorber mit Hilfe der Aktivkohleeigenschaften und der Bettvolumina (Abbildung

7-2). Sie kann genutzt werden, um zu zeigen, welche Adsorber geeignet sind, um bestimmte Spitzenbelastungen zu eliminieren.

Eine DCA ist in diesem Fall nicht möglich, da die Differenz $c_0 - c$ auch negative Werte annehmen kann. Die RDA erklärt 39 % der gesamten Variabilität im Datensatz auf den ersten beiden Ordinationsachsen (Eigenwerte: 0,289 bzw. 0,104, s. Anhang 5 c). Obwohl die Eigenwerte der RDA wesentlich geringer ausfallen als die der PCA, sind die erklärenden Variablen gut geeignet, das Spurenstoffspektrum zu erklären (s. hierzu die Signifikanzen (p) im folgenden Text). Der ersten Ordinationsachse (x -Achse) kommt aufgrund der Eigenwerte wesentlich größere Bedeutung zu als der zweiten Ordinationsachse (y -Achse). Die manuelle Variablenselektion resultierte in folgenden signifikanten Erklärungsvariablen im finalen Modell (angegeben ist jeweils der marginale Effekt sowie die Wahrscheinlichkeit für die Beibehaltung der Nullhypothese (Nullhypothese bedeutet: kein signifikanter Zusammenhang zwischen Belastungsspektrum und der erklärenden Variablen)): Rodenkirchen (ROK) (0,280; $p=0,0020$), Putzhagen (PUH) (0,108; $p=0,0020$), Bettvolumen (0,069; $p=0,0020$). Die Variable AOL gelangt aufgrund der Kollinearität zu Rodenkirchen und Putzhagen in das Modell hinein, d.h. alle Proben, die nicht aus den Anlagen PUH oder ROK stammen, müssen zwangsläufig aus der KA AOL stammen. Als nicht signifikante Erklärungsvariablen ergaben sich die Aktivkohleeigenschaften AF, AR1, AR2, HF, HR1. Dieser Effekt ergibt sich aus der Tatsache, dass die Variablenselektion primär auf die Anlagenvariablen gerichtet wurde sowie der Korrelation der Anlagenvariablen und der Aktivkohleeigenschaften. Im finalen Modell wurden nur die signifikanten erklärenden Variablen verwendet: die Schwerpunkte der Anlagenvariablen sind mit gefüllten Dreiecken markiert und das durchgesetzte Bettvolumen ist als roter Pfeil dargestellt (Abbildung 7-2). Nicht signifikante Variablen wurden als sogenannte „Supplementary variables“ in Form grauer Dreiecke mit in das Ordinationsdiagramm eingezeichnet. Die Clusterung der Proben ergibt sich aus nahezu perfekter Segregation der erklärenden Variablen, da die Anlagenvariable für alle Proben einer Anlage gleich ist und sich die Proben lediglich im durchgesetzten Bettvolumen unterscheiden.

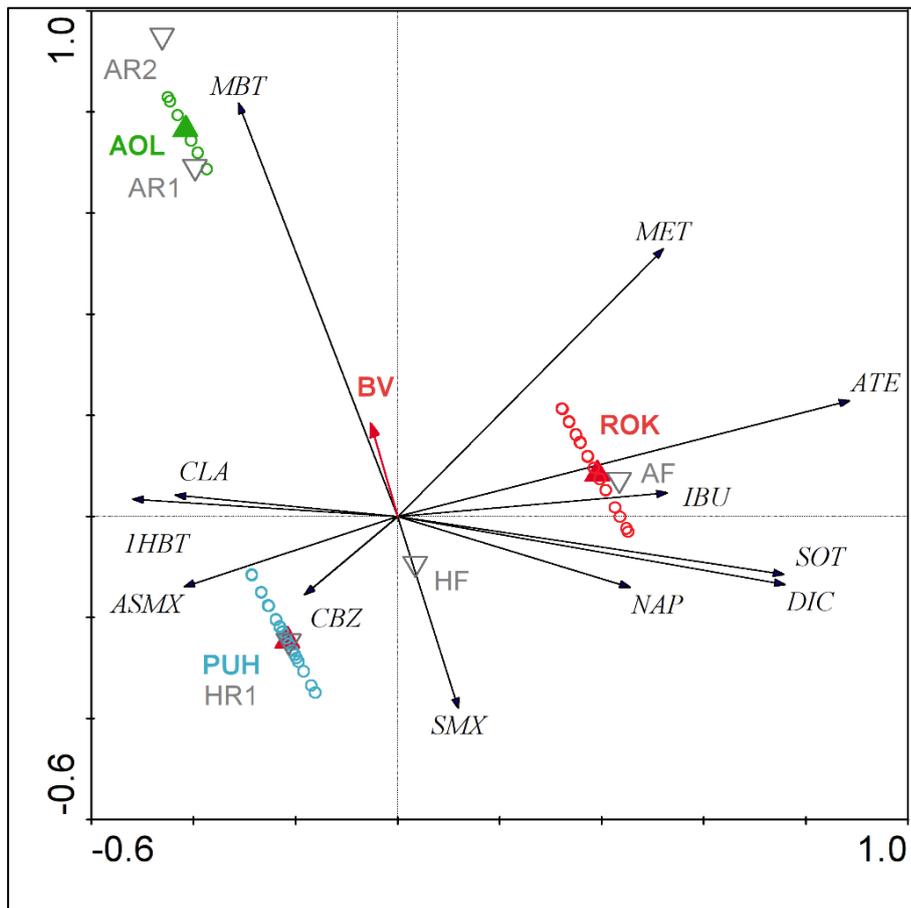


Abbildung 7-2 RDA Spurenstoffe absolute Elimination erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und Bettvolumina
 (offene Symbole: Abläufe Adsorber, rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASM: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac

Es sind starke Korrelationen zwischen den Anlagenvariablen und der Eliminationsrate für bestimmte Spurenstoffe zu erkennen. Besonders groß ist die absolute Elimination im Fall der KA AOL für 4-Methylbenzotriazol (Abbildung 7-3), in Rodenkirchen für Ibuprofen (Abbildung 7-4), Atenolol, Diclofenac (Abbildung 7-5), Sotalol und Metoprolol (Abbildung 7-6) und Naproxen (Abbildung 7-7) sowie in Putzhagen für Clarithromycin, 1H-Benzotriazol (Abbildung 7-8), N4-Acetylsulfamethoxazol und Carbamazepin. Die starken Korrelationen resultieren u.a. aus den anlagenspezifischen Belastungsmustern in den Abläufen Nachklärung. Hohe Eliminationsraten können in diesem Fall nur beobachtet werden, wenn die Spurenstoffe in den Abläufen Nachklärung (inklusive dem Ablauf der Festbettdenitrifikation der KA AOL) hohe Konzentrationen aufweisen. Die Boxplot-Diagramme zeigen für die Kläranlage Rodenkirchen

eine hohe absolute Elimination und auch eine gute relative Elimination (siehe Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) für Diclofenac, Metoprolol, 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol, Ibuprofen und Naproxen (Abbildung 7-3 bis Abbildung 7-8).

Für Ibuprofen wird deutlich, dass die Eliminationsleistungen schwanken und in einzelnen Proben auf der KA Rodenkirchen auch höhere Werte im Ablauf des Adsorbers als im Ablauf Nachklärung gemessen wurden, d.h. hier wurde eine Desorption vom Adsorber beobachtet. Diese Bereiche sind in den Boxplots (Abbildung 7-3 bis Abbildung 7-8) grau hinterlegt, wobei für die absolute Elimination (c_0-c) bei höheren Ablaufkonzentrationen die Differenz (c_0-c) < 0 ist und bei der relativen Filtratkonzentration (c/c_0) die Werte > 1 sind.

Für die KA Obere Lutter liegen weniger Messdaten vor. Hier schwanken die Eliminationsleistungen stärker als auf den anderen beiden Kläranlagen. Hohe absolute Eliminationsleistungen werden v.a. für 4-Methylbenzotriazol und 1H-Benzotriazol beobachtet. Auf der KA AOL werden häufiger höhere Werte im Ablauf als im Zulauf des Adsorbers gemessen. Dies betrifft die Spurenstoffe Ibuprofen, Diclofenac und Naproxen (Abbildung 7-4, Abbildung 7-5 und Abbildung 7-7: Eliminationswerte liegen im grauen Bereich, d.h. Ablaufwerte des Adsorbers waren höher als die Zulaufwerte des Adsorbers).

Die KA Putzhagen zeigt für die ausgewählten Spurenstoffe meist geringere absolute Eliminationswerte als die KA Rodenkirchen, aber eine gute relative Elimination, d.h. geringe relative Filtratkonzentrationen (Abbildung 7-4 bis Abbildung 7-8). Lediglich bei Metoprolol waren einzelne Ablaufwerte höher als die Zulaufwerte der Adsorber (Abbildung 7-6). Bei 1H-Benzotriazol schwankte die absolute Elimination stark, die relativen Filtratkonzentrationen zeigten jedoch eine gute Elimination von $> 80\%$ an (Abbildung 7-8).

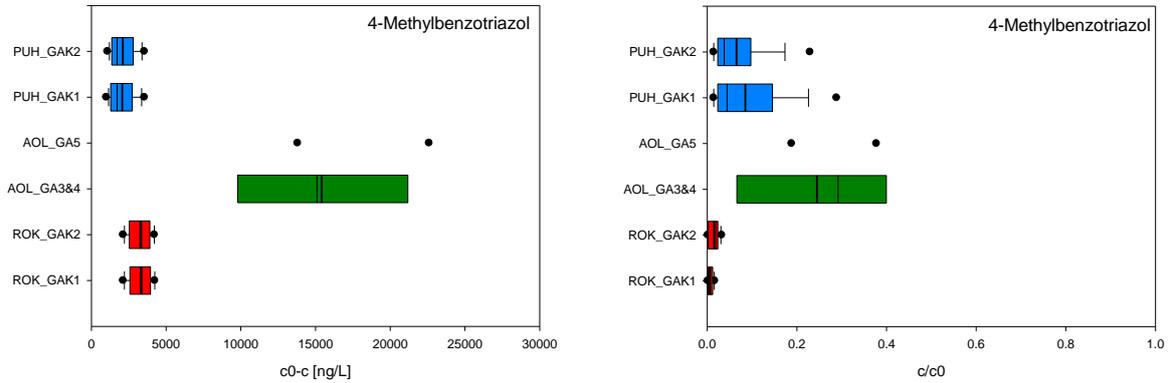


Abbildung 7-3 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs 4-Methylbenzotriazol der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau).

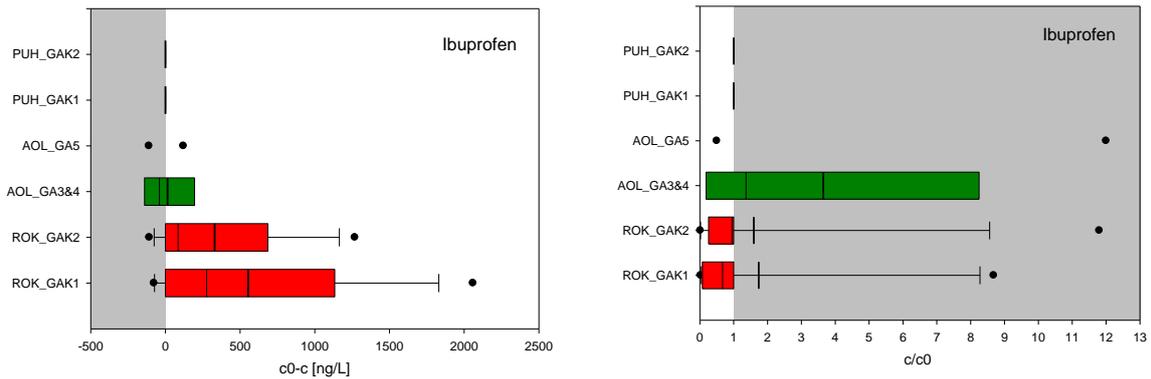


Abbildung 7-4 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Ibuprofen der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber.

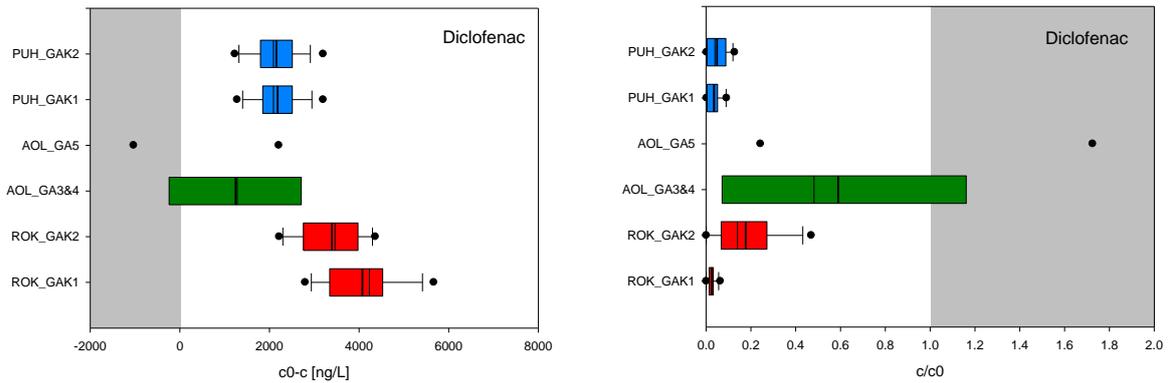


Abbildung 7-5 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Diclofenac der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber.

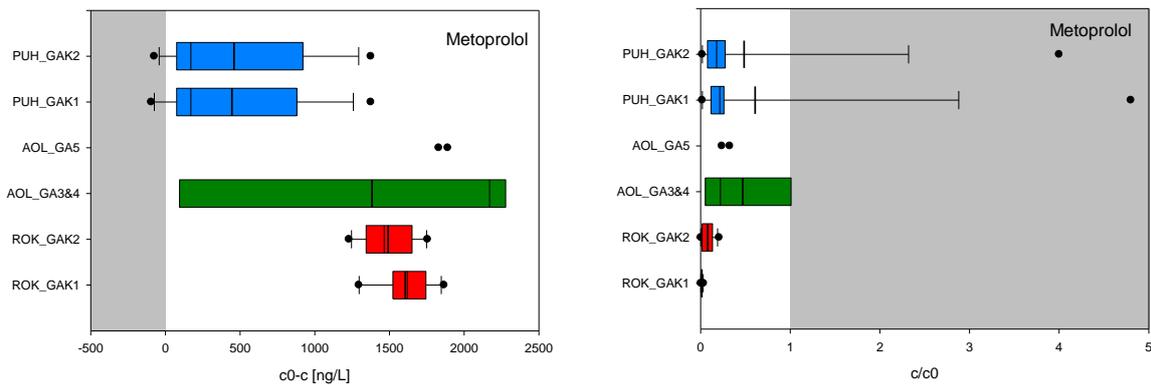


Abbildung 7-6 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination c_0-c (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Metoprolol der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber.

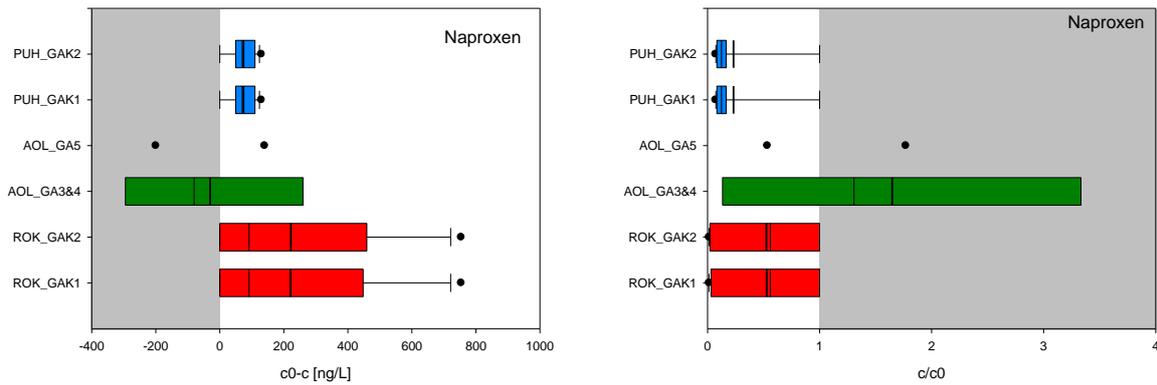


Abbildung 7-7 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination $c_0 - c$ (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs Naproxen der Abläufe der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau), grau: Bereich der Verdrängung infolge konkurrierender Stoffe mit höheren Konzentrationen im Ablauf der Adsorber als im Zulauf der Adsorber.

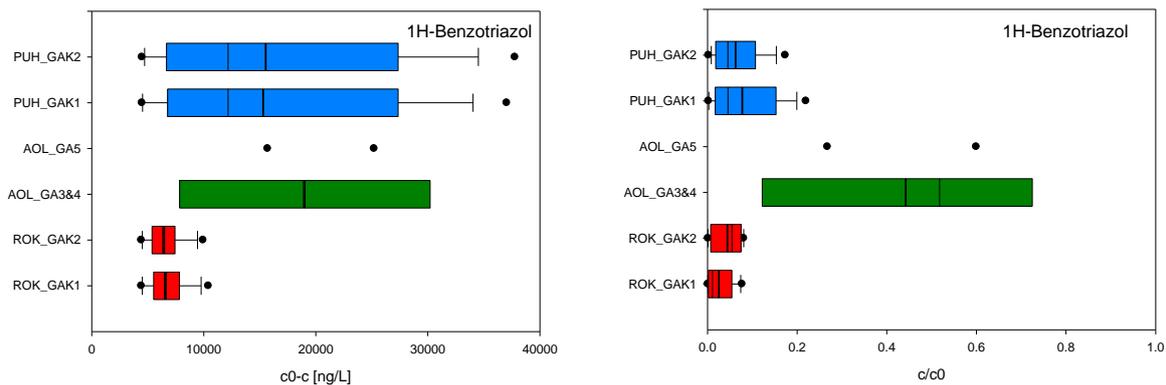


Abbildung 7-8 Boxplot-Diagramm zur absoluten Elimination $c_0 - c$ (links) und relativen Filtratkonzentration c/c_0 (rechts) des Spurenstoffs 1-H-Benzotriazol der Abläufe der Adsorber der KA Rodenkirchen (ROK, rot), KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL, grün) und Putzhagen (PUH, blau).

Durch die Schwankung der Spurenstoffkonzentrationen in den Abläufen der Nachklärung ist neben der absoluten Elimination im Folgenden auch die Betrachtung der relativen Elimination ($1 - c/c_0$) notwendig, für welche die relativen Ablaufkonzentrationen (c/c_0) statistisch ausgewertet wurden.

7.2.3 Relative Filtratkonzentration

7.2.3.1 Transformationsansatz für die Werteskala

Wird das Verhältnis der Spurenstoffkonzentration von Ablauf zu Zulauf der Adsorber für einen Adsorber berechnet (c/c_0), lässt sich der Adsorber bezüglich seiner relativen Rückhalteleistung ($1-c/c_0$) bzw. Eliminationsleistung beurteilen.

Das Verhältnis der Konzentration eines Spurenstoffes c im Ablauf eines Adsorbers zu der Konzentration im Zulauf c_0 ist ein Maß für den Stoffdurchbruch durch das Adsorberbett. Im Wertebereich $c/c_0 < 1$ ist die Spurenstoffkonzentration im Ablauf Adsorber kleiner als im Zulauf des Adsorbers. Somit findet für den betrachteten Spurenstoff eine Adsorption an der Aktivkohle mit einem entsprechenden Rückhalt oder einer entsprechenden Elimination ($(1-c/c_0) > 0$) statt. Für $c/c_0 \rightarrow 0$ wird der Spurenstoff nahezu vollständig zurückgehalten, da der Adsorber seine volle Leistung entfalten kann (im Ablauf nicht nachweisbare Konzentrationen von Spurenstoffen wurden mit dem halben Wert ihrer Nachweisgrenze angesetzt). Wird der Zustand von $c/c_0 = 1$ erreicht, ist die Spurenstoffkonzentration im Ablauf Nachklärung gleich der Spurenstoffkonzentration im Ablauf Adsorber, d.h. es findet keine Adsorption statt oder es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eines Stoffes ein, z.B. weil die Adsorptionskapazität des Adsorbers erschöpft ist. Der Aufbereitungsprozess ist in diesem Fall unwirksam gegenüber dem vollständig durchgebrochenen Spurenstoff. Wird die Spurenstoffkonzentration im Ablauf Adsorber jedoch größer als die Konzentration im Zulauf Adsorber ($c/c_0 > 1$), dann wird der Spurenstoff aus dem Adsorber bzw. von der bereits beladenen Aktivkohle so stark ins Filtrat verdrängt, dass auch dessen Beladung auf der Aktivkohle massiv abnimmt (Chromatographieeffekt).

Soll die Effektivität des Adsorbers in einer multivariaten Analyse beurteilt werden, ist es sinnvoll, die ursprüngliche Verhältnisskala mathematisch wie folgt zu transformieren (Abbildung 7-9): Der Ursprung des resultierenden Ordinationsdiagramms (0/0) wird mit einem unwirksamen Adsorber ($c/c_0 = 1$) gleichgesetzt und der perfekte Adsorber ($c/c_0 = 0$) auf den Wert $(c/c_0)_{\text{transformiert}} = 1$. Dadurch wird die Effektivität für die Reduzierung der Spurenstoffe mit z.T. sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen normiert. Der Wert $(c/c_0)_{\text{transformiert}} = 1$ steht dabei für einen perfekt zurückhaltenden Adsorber. Der Wert $(c/c_0)_{\text{transformiert}} = 0$ bedeutet, dass die Spurenstoffkonzentration im Ablauf Adsorber der Konzentration im Ablauf Nachklärung entspricht; negative Werte zeigen eine Konzentrationsüberhöhung im Filtrat und Beladungsabnahme des Adsorbers für den betrachteten Spurenstoff an.

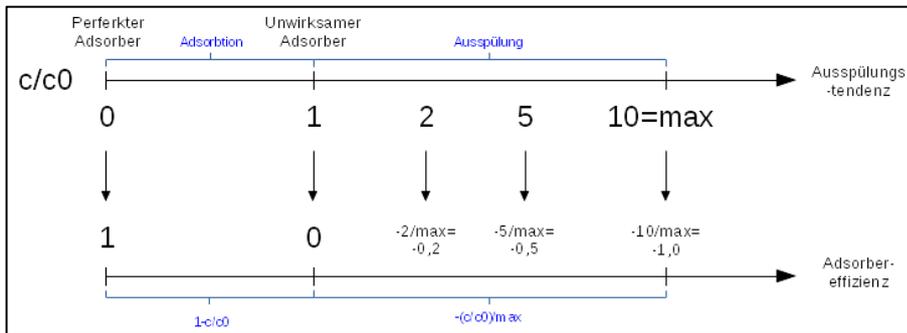


Abbildung 7-9 Transformation der c/c_0 -Werte auf $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$

7.2.3.2 Relative Filtratkonzentration c/c_0

Die untransformierten Daten für die relative Filtratkonzentration c/c_0 werden üblicherweise genutzt, um das Durchbruchverhalten der einzelnen Spurenstoffe in unterschiedlichen Adsorbern zu beschreiben. Die Redundanzanalyse erklärt ein solches Verhalten mit Hilfe der Anlagenvariablen, der Aktivkohleeigenschaften und des durchgesetzten Bettvolumens (Abbildung 7-10).

Die Gradientenlänge in der DCA rechtfertigt eine lineare Redundanzanalyse ($\log DCA = 1,9$). Die lineare RDA erklärt 20 % der Variabilität im Datensatz auf den ersten beiden Ordinationsachsen (Eigenwerte: 0,538 und 0,499, s. Anhang 5 d).

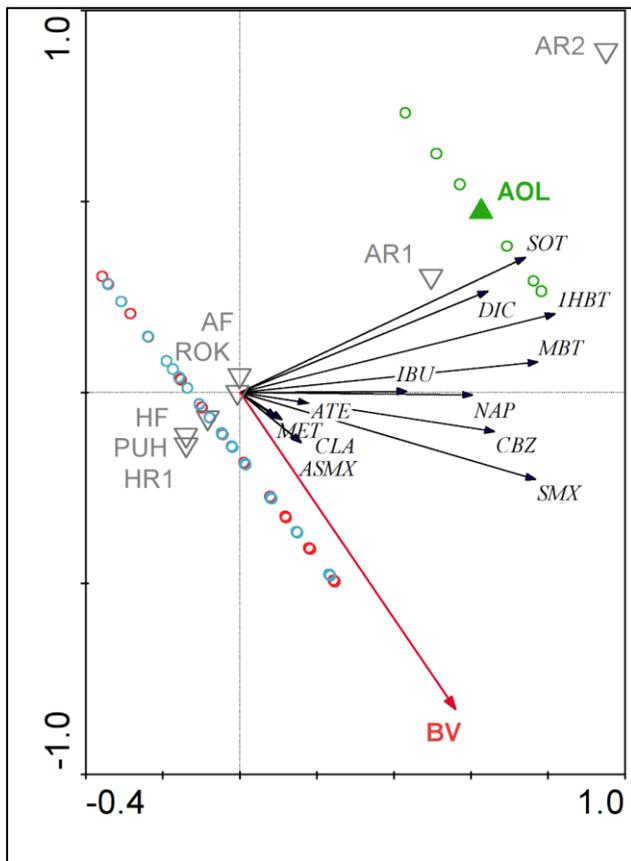


Abbildung 7-10 RDA für c/c_0 der Spurenstoffe erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und durchgesetzten Bettvolumina
 (offene Symbole: Abläufe, rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke, log DCA=1,9). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac

Die manuelle Variablenselektion resultierte in folgenden signifikanten Erklärungsvariablen im finalen Modell (angegeben ist jeweils der marginale Effekt sowie die Wahrscheinlichkeit für die Beibehaltung der Nullhypothese (= kein signifikanter Zusammenhang zwischen Belastungsspektrum und der erklärenden Variablen): AOL (0,125; $p = 0,0080$), BV (0,073; $p = 0,0140$). Als nicht signifikante Erklärungsvariablen ergaben sich die verbleibenden Anlagenvariablen (Rodenkirchen, Putzhagen) sowie die Aktivkohleeigenschaften (AR1, AR2, AF, HR1, HF). Im finalen Modell wurden wiederum nur die signifikanten erklärenden Variablen verwendet (Schwerpunkte der Anlagenvariablen mit gefüllten Dreiecken markiert, durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil). Nicht signifikante Variablen wurden als sogenannte

„Supplementary variables“ (ergänzende Variablen) in Form grauer Dreiecke mit in das Ordinationsdiagramm eingezeichnet.

Auf der ersten Ordinationsachse ist eine besonders große Durchbruchstendenz zu erkennen für Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sotalol auf der Kläranlage AOL. Diese Tendenz ist größtenteils unabhängig vom durchgesetzten Bettvolumen. Dies ist zu erkennen an der Orthogonalität der Vektoren für die Spurenstoffe und dem Vektor des durchgesetzten Bettvolumens. Der Winkel zwischen diesen Spurenstoffen und dem durchgesetzten Bettvolumen beträgt nahezu 90° (z.B. Sotalol, Diclofenac und 1H-Benzotriazol). Dagegen wird für die Spurenstoffe Sulfamethoxazol, N4-Acetylsulfamethoxazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol ein positiver Zusammenhang zwischen Durchbruchstendenz und Bettvolumen beobachtet. In diesen Fällen ist der Winkel zwischen den Vektoren deutlich kleiner als 90° . Für die Anlagen ROK und PUH sind generell keine deutlichen Zusammenhänge zwischen Durchbruchstendenzen und Bettvolumina erkennbar. Dies ist auch an der fehlenden Signifikanz dieser Variablen in der statistischen Analyse ersichtlich.

7.2.3.3 Einbuße an Adsorbereffektivität (c/c_0) transformiert

Nach Transformation der normierten Konzentrationen c/c_0 auf die Werteskala $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ kann eine nachlassende Effektivität der Adsorber inklusive einer ggf. stattfindenden Stoffverdrängung ins Filtrat besser beurteilt werden. Die Redundanzanalyse erklärt sie mit Hilfe der Anlagenvariablen, der Aktivkohleeigenschaften und des jeweils durchgesetzten Bettvolumens (Abbildung 7-11).

Eine DCA ist auch in diesem Fall nicht möglich, da das transformierte Verhältnis c/c_0 auch negative Werte annehmen kann. Die RDA erklärt 37 % der gesamten Variabilität im Datensatz auf den ersten beiden Ordinationsachsen (Eigenwerte: 0,256 bzw. 0,109, s. Anhang 5 e). Der ersten Ordinationsachse (x-Achse) kommt aufgrund der Eigenwerte wesentlich größere Bedeutung zu als der zweiten Ordinationsachse (y-Achse).

Die manuelle Variablenselektion resultierte in folgenden signifikanten Erklärungsvariablen im finalen Modell (angegeben ist jeweils der marginale Effekt sowie die Wahrscheinlichkeit für die Beibehaltung der Nullhypothese (= kein signifikanter Zusammenhang zwischen Belastungsspektrum und der erklärenden Variablen): BV (0,157; $p = 0,0020$), AOL (0,138; $p = 0,0020$), ROK (0,108; $p = 0,0020$). Die Variable PUH gelangt aufgrund der Kollinearität zu ROK und AOL in das Modell hinein. Als nicht signifikante Erklärungsvariablen ergaben sich die Aktivkohleeigenschaften hinsichtlich des Aktivkohletyps AF, AR1, AR2, HF, HR1. Auch hier ergibt sich dieser Effekt aus der Tatsache, dass die Variablenselektion primär auf die

Anlagenvariablen gerichtet wurde sowie der Korrelation der Anlagenvariablen und der Aktivkohleeigenschaften. Im finalen Modell wurden nur die signifikanten erklärenden Variablen verwendet (Schwerpunkte der Anlagenvariablen mit gefüllten Dreiecken markiert, Bettvolumina als roter Pfeil). Nicht signifikante Variablen wurden als sogenannte „Supplementary variables“ in Form grauer Dreiecke mit in das Ordinationsdiagramm eingezeichnet.

Die Analyse zeigt, wie effektiv die einzelnen Adsorber bei der Elimination bestimmter Spurenstoffe wirken. Aus der m.o.w. diametralen Anordnung von Spurenstoffvektoren und dem Vektor des durchgesetzten Bettvolumens (Winkel zwischen den Vektoren m.o.w. 180°) ist generell zu erkennen, dass die Effektivität wie zu erwarten für viele Stoffe mit zunehmenden Bettvolumina abnimmt (negative Korrelation, Interpretation der ersten Ordinationsachse = x-Achse). Dies gilt vor allem für Diclofenac und Sulfamethoxazol, aber auch für 1H-Benzotriazol, Sotalol, 4-Methylbenzotriazol, Carbamazepin und Naproxen. Für die Spurenstoffe N4-Acetylsulfamethoxazol, Atenolol und Metoprolol ist eine solche Abhängigkeit jedoch nicht zu erkennen (Orthogonalität der Spurenstoffvektoren und des Vektors des Bettvolumens, Winkel m.o.w. 90°), da auch bei hohen durchgesetzten Bettvolumina die Eliminationsleistung der Adsorber nur geringfügig abnimmt. An der Aufspaltung der Proben parallel zum Bettvolumen wird die große Bedeutung des Bettvolumens für die Reduktion der Eliminationsleistung in allen drei Anlagen deutlich. Vor allem am Standort der KA AOL scheint die Effektivität häufig reduziert und mit großen Bettvolumina korreliert zu sein (senkrechte Projektion des Schwerpunktes von AOL auf den Vektor des Bettvolumens).

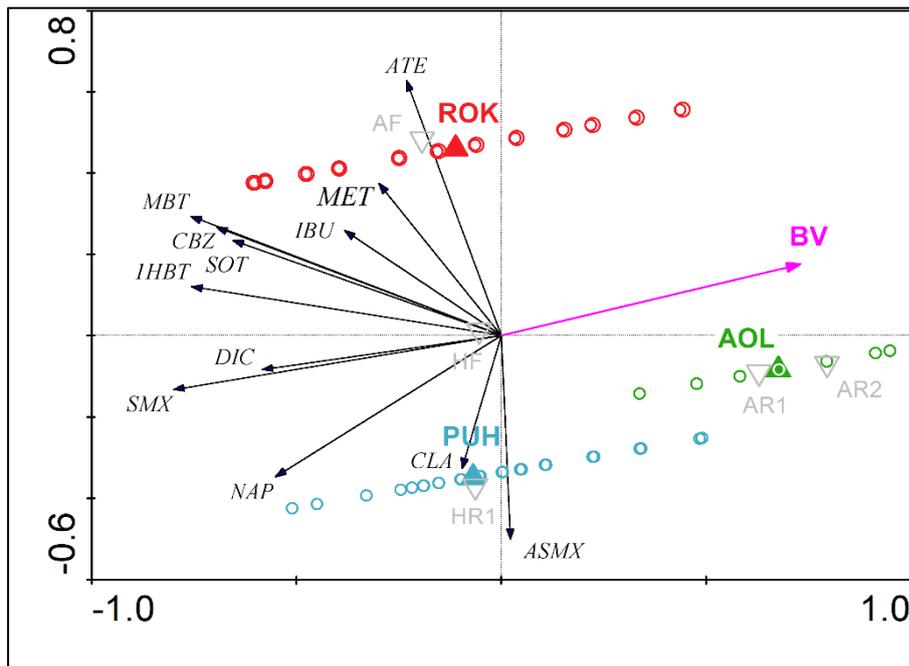


Abbildung 7-11 RDA für $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ der Spurenstoffe erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und Bettvolumina
 (offene Symbole: Abläufe, rot: Rodenkirchen (ROK), grün: KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL), blau: Putzhagen (PUH), Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes durchgesetztes Bettvolumen als roter Pfeil, nicht signifikante Erklärungsvariablen als graue Dreiecke). IBU: Ibuprofen, ATE: Atenolol, SOT: Sotalol, MET: Metoprolol, NAP: Naproxen, SMX: Sulfamethoxazol, CBZ: Carbamazepin, CLA: Clarithromycin, MBT: 4-Methylbenzotriazol, ASMX: N4-Acetylsulfamethoxazol, 1HBT: 1H-Benzotriazol, DIC: Diclofenac

7.2.4 Regressionsmodelle

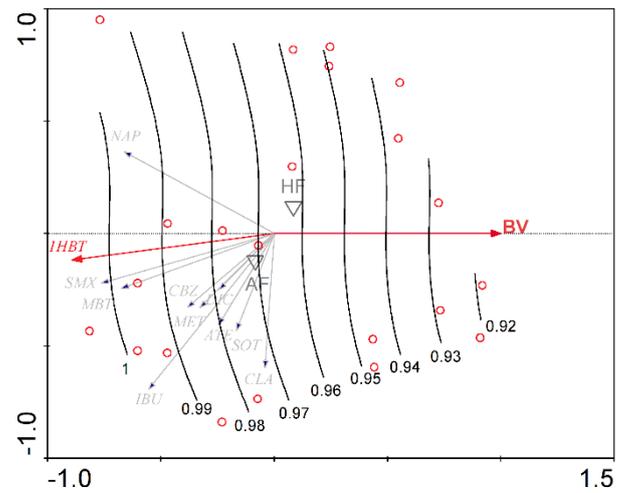
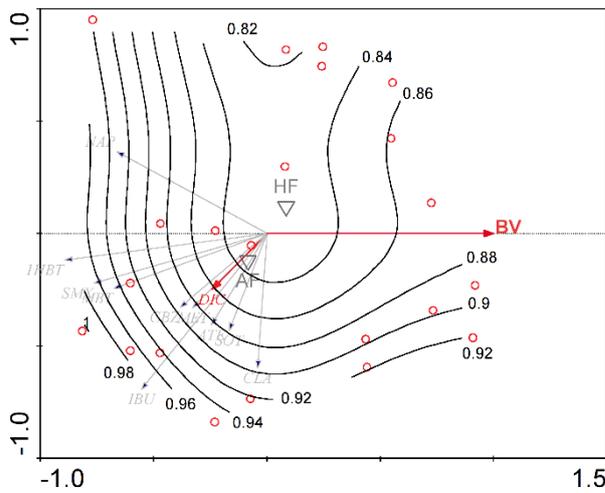
Basierend auf den transformierten Verhältnissen $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ wird mit Hilfe Generalisierter Additiver Modelle (GAM) genauer untersucht, welche Form von funktionaler Abhängigkeit zwischen dem durchgesetzten Bettvolumen und den Konzentrationen der in den nachfolgenden Schnellfiltertests eingesetzten Modellsubstanzen Diclofenac und 1H-Benzotriazol zu beobachten ist. Insbesondere soll überprüft werden, ob in der späteren Auswertung der SFT eine lineare Regression der beiden Variablen auch unter praktischen Bedingungen ein angemessenes statistisches Modell zur Vorhersage der Adsorbereffektivität aus den Bettvolumina darstellt. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob sich die gewählten Aktivkohleeigenschaften (AquaSorb 5000 und Hydriffin AR) in der Abhängigkeit der beiden Variablen maßgeblich unterscheiden.

Die negative Korrelation der Adsorbereffektivität bezüglich Diclofenac und 1H-Benzotriazol und dem durchgesetzten Bettvolumen ist in allen drei Anlagen deutlich zu erkennen (diametrale Anordnung der Vektoren) (Abbildung 7-12 und Anhang 5 f). Für 1H-Benzotriazol

ist diese deutlich größer als für Diclofenac (Winkel zwischen 1H-Benzotriazol und BV eher 180° als für Diclofenac und BV). Die Korrelation zwischen 1H-Benzotriazol und dem durchgesetzten Bettvolumen kann in allen drei Anlagen als linear angenommen werden. In den späteren Säulenversuchen wäre eine lineare Korrelation auch unter Annahme des anlagenspezifischen Spurenstoffspektrums ein angemessenes Modell, z.B. mit Hilfe von Generalisierten Linearen Modellen (GLM) oder der Partial Least Squares Regression (PLS).

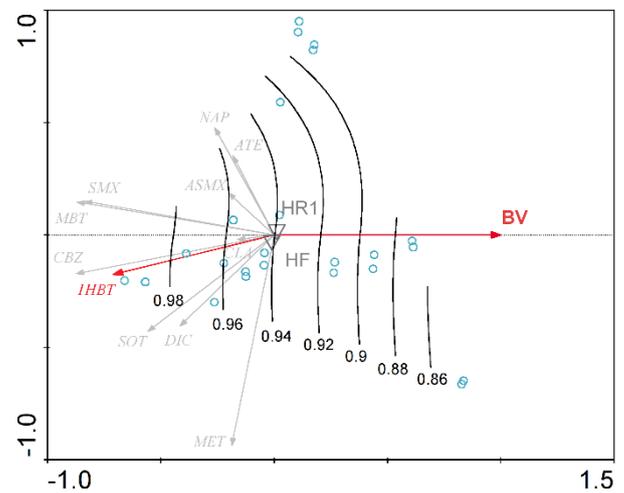
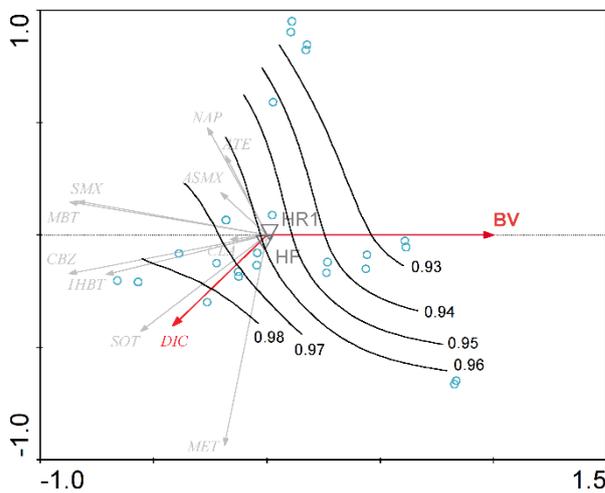
Für Diclofenac zeigt sich jedoch ein deutlich nicht-lineares Korrelationsmuster. Dies gilt vor allem in der KA Rodenkirchen und wird hervorgerufen von den Proben im rechten oberen Quadranten des Ordinationsdiagramms. Es handelt sich um Proben die vor allem eine sehr niedrige Eliminationsleistung für Ibuprofen aufweisen (starker Vektor parallel zu Diclofenac). Insbesondere in der Nähe der Bestimmungsgrenzen ergeben sich bei der Bildung von Verhältnissen (wie z.B. c/c_0) sehr große oder sehr kleine Werte, deren Zuverlässigkeit in Frage gestellt werden muss. Eine weitergehende Bereinigung der Daten, um diese eventuell durch Messungenauigkeiten verursachten Artefakte, wäre wünschenswert.

Generell werden von den Regressionsmodellen nur geringfügige Unterschiede in den vorhergesagten Eliminationsleistungen zwischen den unterschiedlich eingesetzten Aktivkohletypen in den drei Anlagen vorausgesagt (s. die Lage der Schwerpunkte im Verhältnis zu den Konzentrationskurven). Einzig in der Anlage AOL fallen diese Unterschiede etwas größer aus, jedoch ist hier die vorhergesagte Adsorbereffektivität auch bereits deutlich reduziert (siehe Anhang 5 g). In den späteren Säulenversuchen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Abhängigkeiten der Eliminationsleistungen für Diclofenac und 1H-Benzotriazol vom durchgesetzten Bettvolumen teilweise nicht unter Berücksichtigung der komplexen Hintergrundmatrix des anlagenspezifischen Spurenstoffspektrums untersucht werden. In diesen Fällen können die Unterschiede bezüglich der Effektivität zwischen den Aktivkohletypen u.U. deutlich größer ausfallen.



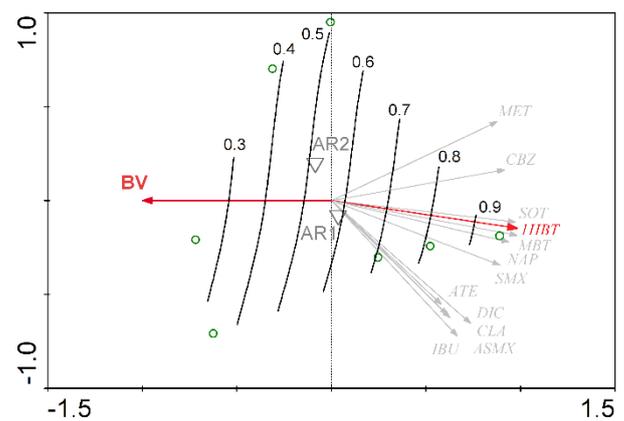
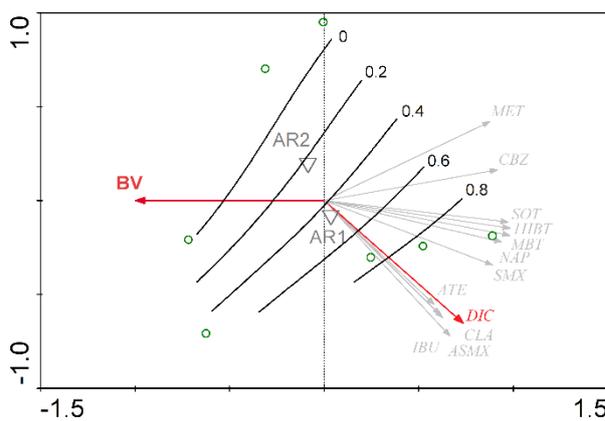
Rodenkirchen Diclofenac

Rodenkirchen 1H-Benzotriazol



Putzhagen Diclofenac

Putzhagen 1H-Benzotriazol



AOL Diclofenac

AOL 1H-Benzotriazol

Abbildung 7-12 Generalisierte additive Modelle für Diclofenac (links) und 1H-Benzotriazol (rechts) für Rodenkirchen (oben), Putzhagen (Mitte) und AOL (unten) basierend auf einer RDA Spurenstoffe $(c/c_0)_{\text{transformiert}}$ erklärt mit durchgesetztem Bettvolumen; offene Symbole: Abläufe, Bettvolumina (BV) als roter Pfeil, Aktivkohletypen als graue Dreiecke.

7.3 Fazit der Statistik

Mit Hilfe der Statistik wurden Korrelationen unterschiedlicher Variablen überprüft. Darunter fallen die Anlagenvariablen (ROK, AOL, PUH), das Bettvolumen und die AK-Eigenschaften (Hydraffin, AquaSorb, mit zusätzlicher Unterteilung in Frischkohle, einmal- bzw. zweimal-Reaktivat).

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) reduziert die Anzahl der zu betrachtenden Variablen. Dadurch wird eine Musterextraktion vorgenommen, die aufzeigt welche Bedeutung die einzelne Variable auf dieses Muster hat. Die sogenannten Eigenwerte stellen dabei das Maß für den Varianzanteil dar, der durch die Achse beschrieben wird. Dies bedeutet, dass der aussagekräftigste Informationsgehalt in den Vergleich eingeflossen ist.

Die Redundanzanalyse (RDA) ist eine Erweiterung der PCA um weitere externe Größen. Sie wird durch die β -Diversität gemessen. Mit einer β -Diversität < 3 ist die Durchführung der linearen PCA gerechtfertigt.

PCA und RDA setzen eine Normalverteilung der Daten voraus.

Generalisierte Modelle (GAM, GLM) sind nicht zwangsläufig normalverteilt, es kann z.B. auch eine Gaußverteilung der Daten vorliegen. Mit Hilfe der generalisierten Modelle werden flexible Anpassungen möglich, die auch nicht-lineare Abhängigkeiten der Variablen aufdecken können.

PCA der absoluten Spurenstoffkonzentration zeigt, wie sich Anlagen bezüglich des Belastungsmusters unterscheiden. In die statistischen Analysen sind die Unterschiede im Spurenstoffspektrum zwischen Zulauf und Ablauf Adsorber eingeflossen, sowie die Unterschiede zwischen den Kläranlagen. Das Ergebnis hat gezeigt, dass sich das Spurenstoffspektrum der drei Kläranlagen im Zulauf der Adsorber voneinander unterscheidet, wobei sich die KA PUH und AOL mehr ähneln als der KA Rodenkirchen. Die Abläufe der Adsorber der drei Kläranlagen unterscheiden sich insgesamt weniger deutlich voneinander.

Die RDA der absoluten Elimination erklärt das Spurenstoffspektrum mit Hilfe der AK-Eigenschaften, die in den einzelnen KA eingesetzt werden, und des durchgesetzten BV. Es sind starke Korrelationen zwischen den Anlagenvariablen und der Eliminationsrate für bestimmte Spurenstoffe zu erkennen. Besonders groß ist die absolute Elimination im Fall der KA AOL für 4-Methylbenzotriazol, in Rodenkirchen für Ibuprofen, Atenolol, Diclofenac, Sotalol, Metoprolol und Naproxen sowie in Putzhagen für Clarithromycin, 1H-Benzotriazol, N4-Acetylsulfamethoxazol und Carbamazepin. Die starken Korrelationen resultieren u.a. aus den anlagenspezifischen Belastungsmustern in den Abläufen Nachklärung. Nur im Fall, dass hohe

Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zum Adsorber gemessen wurden, können auch hohe Eliminationsraten auftreten.

Die relative Elimination beschreibt das Verhältnis zwischen der Spurenstoffkonzentration im Zu- und Ablauf der Adsorber. Die relative Elimination beschreibt also, ob ein Spurenstoff zurückgehalten wurde oder ob ein Durchbruch stattgefunden hat.

Die RDA der relativen Konzentration zur Überprüfung der Abhängigkeit zwischen Durchbruchstendenz und BV war nur für die KA AOL möglich. Eine Abhängigkeit war für Sulfamethoxazol, N4-Acetylsulfamethoxazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol sichtbar. Der Durchbruch der Spurenstoffe Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sotalol ist hingegen größtenteils unabhängig vom BV. Da es für die KA PUH und ROK keinen deutlichen Zusammenhang zwischen Durchbruch und BV gibt, konnte an dieser Stelle keine RDA der relativen Konzentrationen durchgeführt werden.

Zur besseren Beurteilung der nachlassenden Adsorbereffektivität (inkl. ggf. stattfindender Stoffverdrängung ins Filtrat) wurden die Daten der RDA transformiert. Mit zunehmendem BV nimmt die Effektivität der Adsorber ab, die folgende Spurenstoffe zurückzuhalten: Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, Sotalol, 4-Methylbenzotriazol, Carbamazepin und Naproxen. Diese Reduktion der Effektivität ist bei Anwendung der RDA mit transformierten Daten in allen KA zu beobachten. Vor allem am Standort der KA AOL scheint die Effektivität häufig reduziert und mit großen Bettvolumina korreliert zu sein. Für die Spurenstoffe N4-Acetylsulfamethoxazol, Atenolol und Metoprolol ist ein Verlust der Eliminationsleistung mit ansteigendem BV jedoch nicht zu erkennen.

Das Ziel der GAM lag in der Beantwortung der Frage, ob die lineare Regression des BV und der Spurenstoffkonzentration (nur von Diclofenac und 1H-Benzotriazol) ein angemessenes statistisches Modell zur Vorhersage der Adsorbereffektivität darstellt. Darüber hinaus wurde untersucht, ob sich die gewählten Aktivkohleeigenschaften in der Abhängigkeit der beiden Variablen maßgeblich unterscheiden. Die Ergebnisse legen nahe, dass für Anlagen mit ausreichender Adsorbereffektivität (Elimination > 80 %) eine lineare Korrelation ein angemessenes Modell zur Vorhersage des Abklingens der Adsorbereffektivität mit dem durchgesetzten Bettvolumen darstellt. Diese kann z.B. mit Hilfe von Generalisierten Linearen Modellen (GLM) oder der Partial Least Squares Regression (PLS) realisiert werden. Generell werden von den Regressionsmodellen nur geringfügige Unterschiede in den vorhergesagten Eliminationsleistungen zwischen den unterschiedlich eingesetzten Aktivkohletypen in den drei Anlagen vorausgesagt. Einzig in der Anlage AOL fallen diese Unterschiede etwas größer aus, jedoch ist hier die vorhergesagte Adsorbereffektivität auch bereits deutlich reduziert.

8 Wirtschaftlichkeitsberechnungen

Die Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen im Projekt dienen der Beurteilung der ökonomischen Konsequenzen einer auf Basis der zuvor dargestellten Projektergebnisse angepassten Monitoring-Strategie für den Betrieb der betrachteten Kläranlagen Putzhagen und AOL. Da die Untersuchungen auf der Kläranlage Rodenkirchen nur im Pilotbetrieb durchgeführt wurden, ist eine Extrapolation der Ergebnisse nicht ohne weiteres möglich. Aus diesem Grund beziehen sich die nachfolgenden Wirtschaftlichkeitsberechnungen ausschließlich auf die Kläranlagen des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) und Gütersloh-Putzhagen.

Im Projekt stand die Optimierung der Prozessstufe „Aktivkohlefiltration“ im Fokus, deshalb kann die Kostenbetrachtung auf die hierfür anfallenden Prozesskosten reduziert werden. Eine umfangreiche Erfassung aller Kostenbestandteile des Kläranlagenbetriebes ist nicht notwendig, da die weiteren Kostengruppen von den Optimierungen der Aktivkohlefiltration und der damit verknüpften Monitoring-Strategie nicht tangiert werden. Investitionskosten werden ebenfalls nicht berücksichtigt, da individuelle Investitionszuschüsse durch Bund und Länder sowie die spezifischen räumlichen Randbedingungen eine einzelfallspezifische Betrachtung erfordern und allgemeingültige Aussagen nicht ermöglichen (Herbst and Ante 2015).

Die Aufgabenstellung der Wirtschaftlichkeitsberechnung lässt sich grundlegend in drei Teilarbeitsschritte untergliedern, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln sukzessive vorgestellt werden sollen. Die Teilarbeitsschritte umfassen

- die Ermittlung der Betriebskosten der Aktivkohlefiltration (unter Berücksichtigung der Standzeit),
- die Ermittlung der Kosten für die Biotestbatterie und
- den Vergleich der Betriebskosten mit und ohne biologische Testverfahren.

8.1 Betriebskosten der Aktivkohlefiltration

Bereits aus Vorgängerprojekten, u.a. zur Kläranlage AOL (vgl. Kapitel 5.1.2), ist bekannt, dass sich die Betriebskosten der Adsorptionsstufe maßgeblich aus den drei Kostengruppen Personalkosten (inkl. Laborkosten zur monatlichen Untersuchung der Standardparameter), Energiekosten und den spezifischen Kosten der Frischkohlebeschaffung bzw. der Aktivkohlereaktivierung zusammensetzen. Im Vergleich zu den übrigen Jahreskostenbestandteilen der Aktivkohlefiltration fallen diese anteilig stark ins Gewicht (Pinnekamp, Beier et al. 2009). Weitere Betriebskostenbestandteile, wie Kapital-, Wartungs- und Versicherungskosten oder Einsparungen in der Abwasserabgabe haben nur einen sehr

geringen Anteil an den Jahreskosten und werden im Folgenden deshalb auch nicht weiter berücksichtigt (Alt and Kuhlmann 2013).

Da die Anzahl der Bettvolumina die Standzeit und die Betriebskosten bestimmen und somit wesentlicher Kostentreiber bei GAK-Anlagen sind (Herbst and Ante 2015), können die Betriebskosten der Aktivkohlefiltration durch eine Reduzierung des Aktivkohleeinsatzes wesentlich gesenkt werden. Da die Herstellung und Regeneration von Aktivkohle mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist, kommt der Minimierung der eingesetzten Menge an Aktivkohle aber auch aus Umweltgründen eine große Relevanz zu.

8.1.1 Fallstudie 1: Kläranlage Putzhagen

Basierend auf der Annahme eines spezifischen Personalkostensatzes (inkl. Lohnnebenkosten) von 68.000 €/Person/Jahr (brutto) für administrative Tätigkeiten (Bestellung/Abrechnung) und die Laboranalytik zur Überwachung der Filter sowie einem spezifischen Energiekostensatz von 0,18 €/kWh (brutto), belaufen sich die spezifischen Betriebskosten der Aktivkohlefiltration der Kläranlage Putzhagen in Summe auf etwa 8-10 Cent/m³ (Abbildung 8-1). Der Großteil der spezifischen Kosten wird dabei in Übereinstimmung mit bisherigen Erhebungen (z.B. Herbst and Ante 2015) von den Kosten zur Beschaffung bzw. Reaktivierung der Aktivkohle verursacht. Die Beschaffungskosten von Hydrffin AR liegen für die KA Putzhagen bei 417 €/m³. Da die Personalkosten aus einem fixen und einem variablen Kostenanteil bestehen, welcher ebenso wie die Energiekosten für Filtration und Spülung sowie die Kosten zum Austausch bzw. zur Reaktivierung der Aktivkohle von der Anzahl der GAK-Wechsel abhängig ist, kann bei zunehmender Filterzahl und einer für alle Filter als konstant angenommene Standzeit von 7.000 Bettvolumina ein degressiver Betriebskostenverlauf beobachtet werden. Eine detaillierte Kostenaufstellung ist Anhang 6 a zu entnehmen.

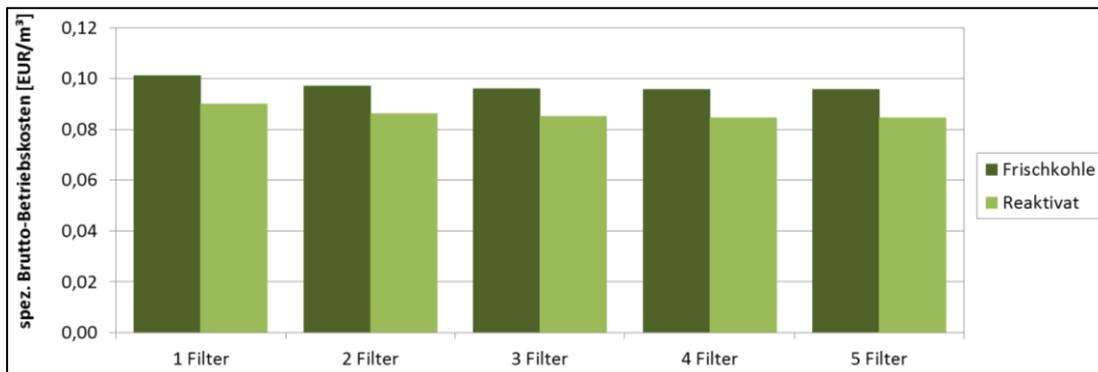


Abbildung 8-1 Vergleich der Betriebskosten der Aktivkohlefiltration auf der Kläranlage Putzhagen bei variierender Filteranzahl (Hydrarffin AR, 5 m/h, BV = 7000).

Werden die einzelnen Filter jedoch nicht gleichzeitig, sondern versetzt in Betrieb genommen, lassen sich die erzielbaren Bettvolumina bis zum Erreichen des Grenzkriteriums c/c_0 deutlich erhöhen. Während bei gleichzeitigem Betrieb von drei Filtern der Durchbruch des Stoffes Diclofenac im Sammelfiltrat der drei Filter bereits nach etwa 14.600 BV gemessen werden konnte, erhöht sich das erzielbare Bettvolumen bei versetzter Inbetriebnahme eigenen Berechnungen zu Folge auf ca. 18.100 BV (Abbildung 8-2).

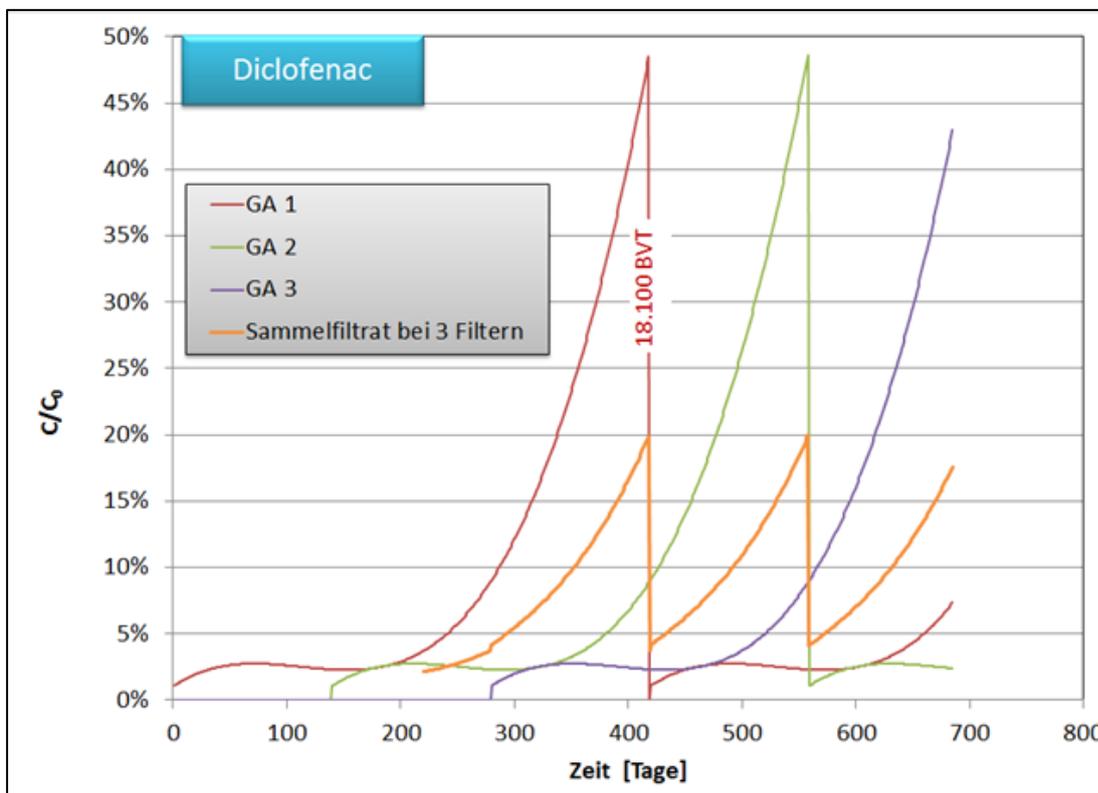


Abbildung 8-2 Bestimmung des erzielbaren Bettvolumens (BVT) zum Erreichen des Grenzkriteriums ($c/c_0 = 20\%$) für Diclofenac bei versetzter Inbetriebnahme von drei Filtern. GA = Großadsorber

Wird der Durchbruch des Stoffes Carbamazepin als Indikator zum GAK-Wechsel ausgemacht, muss bei gleichzeitigem Betrieb ein Wechsel bereits nach etwa 9.500 BV erfolgen, wohingegen sich die Laufzeit bei versetzter Inbetriebnahme auf 12.600 BV erhöht. Auf die spezifischen Betriebskosten wirkt dies unmittelbar kostensenkend. Bei einem Austausch der drei bestehenden Filter durch insgesamt zehn Filter gleicher Gesamtfläche, würde dieser Effekt noch weiter verstärkt (Abbildung 8-3).

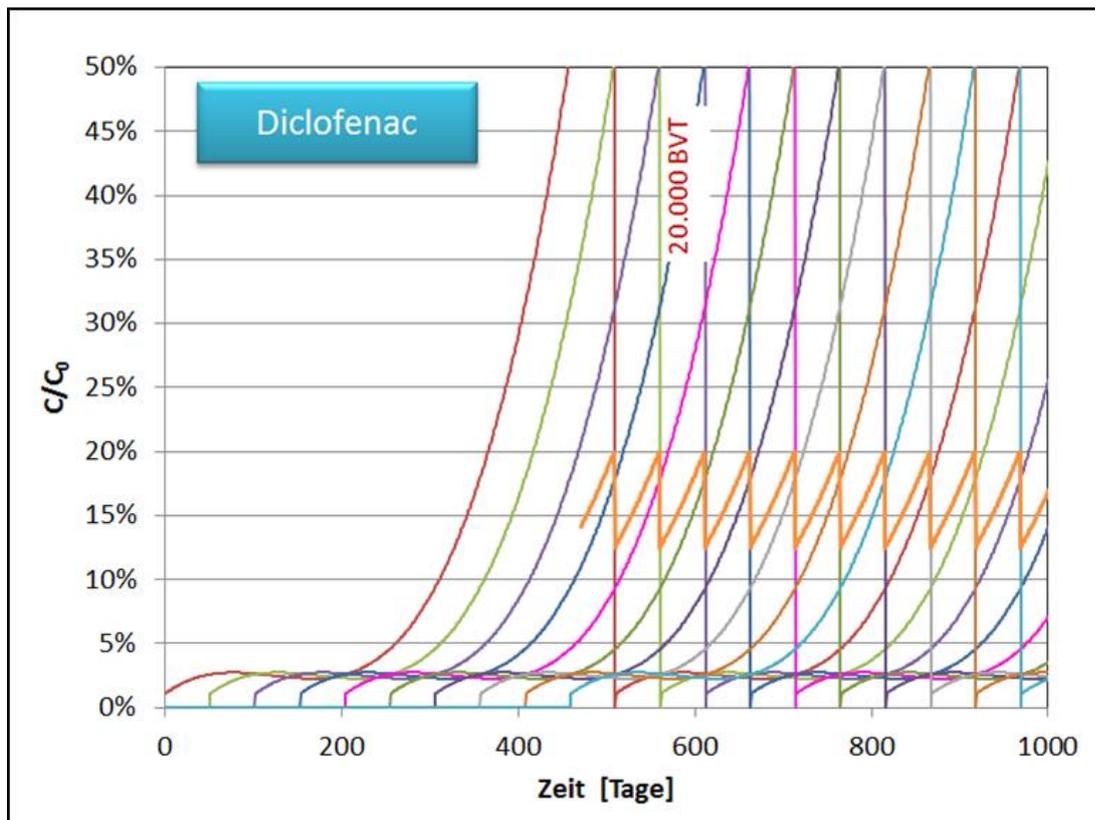


Abbildung 8-3 Bestimmung des erzielbaren Bettvolumens zum Erreichen des Grenzkriteriums ($c/c_0 = 20\%$) für Diclofenac bei versetzter Inbetriebnahme von zehn Filtern

Für den Vergleich dieser verschiedenen Szenarien wurden die Personalkosten, welche sich aus einem fixen Kostenbestandteil für Administration (Bestellung/Abrechnung) und Laboranalytik sowie einem von der Anzahl der GAK-Wechsel abhängigen Kostenanteil für die Filterbefüllung/-entleerung zusammensetzen, für jede Variante einzeln bestimmt. Da die Anzahl an GAK-Wechseln mit der Menge an erzielbaren Bettvolumen sinkt, sind die Personalkosten bei versetzter Inbetriebnahme geringer als bei gleichzeitigem Start des Betriebs. Aufgrund der geringeren Einzelfilterfläche wären die Personalkosten aufgrund der insgesamt größeren Anzahl an GAK-Wechseln pro Jahr um 41-53 % höher als beim Betrieb von nur drei Filtern größerer Einzelfläche. Der Energiebedarf für Filtration und Spülung liegt demgegenüber unter Berücksichtigung gleicher Druckverluste in Höhe von 700 mbar, gleicher

täglicher Filterlaufzeiten von 24 Stunden wie auch einer identischen Anzahl an Spülungen pro Jahr über alle Szenarien hinweg konstant bei 125,5 MWh/Jahr, was beim spezifischen Energiekostensatz von 0,18 €/kWh Gesamtennergiekosten von 21.958,81 € pro Jahr entspricht.

Maßgeblich für die auftretenden Kostenunterschiede sind hingegen die Aufwendungen für die granulierten Aktivkohle selbst, welche bei einem benötigten Schüttvolumen zwischen 256 m³/Jahr (versetzter Betrieb von zehn Filtern; Durchbruch bestimmt anhand des Stoffes Diclofenac) und 538 m³/Jahr (gleichzeitiger Betrieb von drei Filtern; Durchbruchbestimmung anhand des Stoffes Carbamazepin) Chemikalienkosten in Höhe von 112.625 €/Jahr bis 237.104 €/Jahr verursachen können.

Die spezifischen Betriebskosten liegen damit bei einem berechneten filtrierten Jahresvolumen von 5,11 Mio. m³/Jahr zwischen 0,03 €/m³ und 0,05 €/m³ (Abbildung 8-4). Der Anteil der Energiekosten variiert dabei zwischen den Varianten von 9 bis 15 %, während der Anteil der Personalkosten je nach erzieltm Filtratvolumen pro Jahr zwischen 7 und 14 % liegt. Der mit Abstand größte Anteil der Betriebskosten fällt somit zu 71 bis 85 % für die GAK-Beschaffung an.

Eine detaillierte Kostenaufstellung ist

| Kostenart | 1 Filter | 2 Filter | 3 Filter | 4 Filter | 5 Filter |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Personalkosten (inkl. Labor) | 14.996 | 17.850 | 20.069 | 21.217 | 21.376 |
| Energiekosten | 7.923 | 15.845 | 22.065 | 25.408 | 26.093 |
| - Filtration | 7.662 | 15.323 | 21.282 | 24.364 | 24.789 |
| - Spülung | 261 | 522 | 782 | 1.043 | 1.304 |
| Chemikalienkosten | 130.142 | 260.284 | 361.506 | 404.707 | 411.764 |
| Betriebskosten (brutto) | 153.061 | 289.221 | 397.035 | 413.857 | 421.073 |
| spez. Betriebskosten [€/m³] | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |

Anhang 6 b zu entnehmen

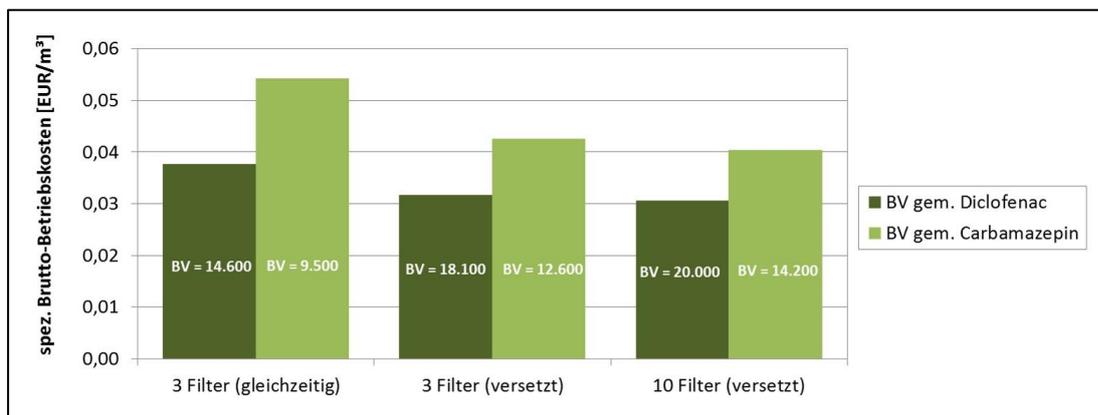


Abbildung 8-4 Vergleich der Betriebskosten der Aktivkohlefiltration auf der Kläranlage Putzhagen bei variierender Filteranzahl bei versetzter und gleichzeitiger Inbetriebnahme (Hydraffin AR, 5 m/h, ges. Filterfläche = 126 m², BV gemäß Angabe).

Die Ergebnisse der Kostenbetrachtung zur Kläranlage Putzhagen bestätigen somit die Ergebnisse der Kostenauswertungen von Herbst and Ante (2015) dahingehend, dass die Anzahl der Bettvolumina den wesentlichen Kostentreiber bei GAK-Anlagen darstellen. Der ermittelte Kostenanteil der GAK-Beschaffung für die Kläranlage Putzhagen von 71-85 % liegt zwar weit über dem durchschnittlichen Wert der vier Kläranlagen der Studie (18 %), jedoch wird dort ein mit 69 % der spezifischen Betriebskosten nicht unerheblicher Kostenblock „restlicher Betriebskosten“ ausgewiesen, welcher in den vorangehenden Berechnung größtenteils mit in die drei Kostengruppen Personal, Energie und Chemikalien/Betriebsmittel eingeflossen zu sein scheint. Die ermittelten Betriebskosten der Kläranlage Putzhagen liegen insgesamt zumindest nur geringfügig über den erhobenen Kostendaten von Herbst and Ante (2015), welche einen durchschnittlichen Wert von 3 Cent/m³ ausweisen.

8.1.2 Fallstudie 2: Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)

Aus den vorangegangenen Projekten zur Kläranlage Obere Lutter (siehe Kapitel 5.1.2) ist bekannt, dass die Betriebskosten der Adsorptionsstufe vor dem Hintergrund der relativ kleinen Investitionskosten zum Umbau der Filterzellen und dem damit verbundenen geringen Kapitaldienst eine dominante Rolle spielen. Im Rahmen der ersten Phase des MKULNV geförderten Projektes zur „CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett“ (2011 bis 2014) wurden bereits drei verschiedene Varianten des Aktivkohlefiltrationsbetriebes – zwei mit Frischkohleeinsatz und eine mit Reaktivat inkl. eines Makeup-Anteils zur Deckung der Reaktivierungsverluste von 10-20 % – miteinander verglichen. Die spezifischen Kostensätze

wurden sowohl für einen kontinuierlichen Betrieb als auch einen diskontinuierlichen (intermittierenden) Betrieb der Filter an nur fünf Tagen in der Woche kalkuliert.

Der Ansatz der Personalkosten wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Fallstudien im Rahmen dieses Projektes gegenüber der ursprünglichen Kalkulation auf einen spezifischen Kostenansatz von 68.000 €/Person/Jahr korrigiert. Arbeitszeiten für die Administration (Bestellung/Abrechnung) und die Laboranalytik zur Überwachung der Filter werden im Personalaufwand mit berücksichtigt. Der Energiebedarf, welcher zum Ausgleich des Druckverlusts beim Durchfluss durch die Filterzelle und die dabei zu überwindende Förderhöhe, sowie zur Förderung der Spülmedien gemäß des Spülprogramms (intermittierender Betrieb: zwei Spülungen/Woche; kontinuierlicher Betrieb: eine Spülung/Woche) aufgewandt wird, wurde mit einem spezifischen Kostensatz von 0,16 €/kWh (netto) multipliziert. Die spezifischen Kosten der Aktivkohlereaktivierung liegen mit rund 330 €/m³ (netto) etwa 180 €/m³ unter denen der Frischkohlebeschaffung. Der Kostenunterschied zur Aktivkohlebeschaffung gegenüber der Fallstudie 1 beträgt somit etwa 24 €/m³ (brutto) und beruht im Wesentlichen auf der Annahme einer preiswerten Reaktivierung der Aktivkohle in Fallstudie 2 sowie unterschiedlichen Beschaffungswegen. Die Anzahl der GAK-Wechsel wurde über die individuell erreichbaren Bettvolumenwerte je Variante (GA3 = 7000 BV; GA4 = 9000 BV; GA5 = 6000 BV) bzw. die umgerechneten Standzeiten in Tagen ermittelt. Das maßgebliche Kriterium zur Bestimmung der maximal durchsetzbaren Bettvolumina bestand dabei im Erreichen einer CSB-Elimination, wie es die parallel laufenden Flockungsfilter (allerdings ohne Flockungsmittelzusatz) rein durch die Partikelabscheidung und den mikrobiologischen Abbau erzielen (Burbaum, Alt et al. 2013).

Im Ergebnis liegen die spezifischen Bruttobetriebskosten sowohl im kontinuierlichen als auch im intermittierenden Betrieb für alle berechneten Varianten mit 10-15 Cent/m³ weit über den erhobenen Kostendaten von Herbst and Ante (2015). Der Anteil der Energiekosten ist dabei für alle Varianten sehr niedrig und in einem Bereich zwischen 6 und 7 % angesiedelt, während der Anteil der in dieser Fallstudie als fix angenommenen Personalkosten je nach erzieltm Filtratvolumen pro Jahr zwischen 16 und 30 % stark variiert. Der Anteil der GAK-Kosten liegt bei allen betrachteten Varianten stets über 63 %. Die Betriebsvariante 3 unter Verwendung von Reaktivat erweist sich im Vergleich der Betriebskosten für die kontinuierliche, aber in Hinsicht auf Filtergeschwindigkeit bzw. Volumenstrom und GAK-Status (Frischkohle/Reaktivat) unterschiedliche Betriebsweise der drei untersuchten Adsorber fast so günstig wie die Betriebskosten der Frischkohle. Auch für den diskontinuierlichen Betrieb, welcher nach Projektende als zukünftige Routinebetriebsweise der KA AOL gewählt wurde, zeigt der Vergleich der Betriebskosten der Varianten untereinander (Abbildung 8-5), dass die

Betriebsweise des GA4 „Frischkohle mit konstanter Filterbeschickung“ aus Sicht des Betreibers das wirtschaftliche Optimum darstellt (Burbaum, Alt et al. 2013).

Eine detaillierte Kostenaufstellung ist dem Anhang 6 c und

| Kostenart | Variante 1 – Frischkohle GA4 (q = 2 m/h) | Variante 2 – Frischkohle GA3 (q = 3,6 m/h) | Variante 3 – Reaktivat inkl. Makeup GA5 (q = 2 m/h) |
|---|---|---|--|
| Personalkosten (inkl. Labor) | 13.600 | 13.600 | 13.600 |
| Energiekosten | 3.708 | 6.434 | 3.708 |
| - Filtration | 3.359 | 6.085 | 3.359 |
| - Spülung | 349 | 349 | 349 |
| Chemikalienkosten | 39.658 | 92.364 | 38.491 |
| Betriebskosten (netto) | 56.966 | 112.398 | 55.799 |
| Betriebskosten (brutto) | 67.790 | 133.754 | 66.401 |
| Bruttokosten je m³ aufbereitetes Wasser | 0,13 | 0,15 | 0,13 |

Annahmen:

- Austauschintervall Aktivkohle GA3 = 7000 BVT; GA4 = 9000 BVT; GA5 = 6000 BVT
- Laborkosten: monatliche Entnahme von 24h-Mischproben

Anhang 6 d zu entnehmen.

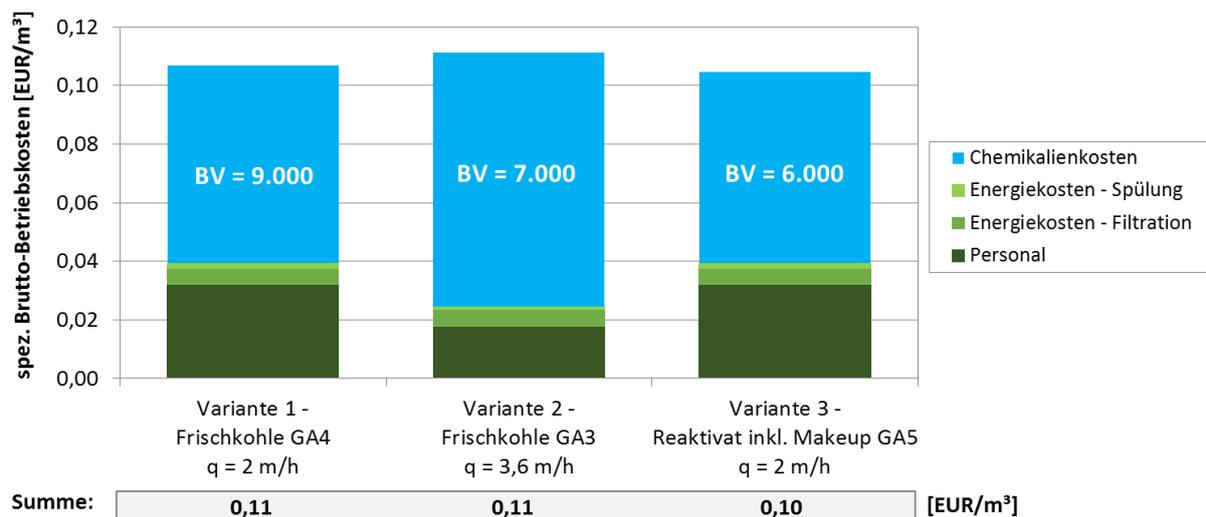


Abbildung 8-5 Betriebskostenvergleich (diskontinuierlicher Betrieb) für GA3 bis GA5 auf der Basis des Einsatzes von Frischkohle oder Reaktivat (in Anlehnung an Burbaum, Alt et al. 2013).

8.2 Monitoring

8.2.1 Organische Analytik

Da abgesehen von den Standardparametern weder verpflichtende Vorgaben zum Stoffspektrum des Mikroschadstoffscreenings noch zum Umgang und Folgemessungen existieren und die Analytik jedes einzelnen Parameters aus nicht durchführbar ist, sollen im Folgenden, in Anlehnung an die „Anleitung zur Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“ des Mikroschadstoffe.NRW, die Kosten für sieben verschiedene Monitoringszenarien verglichen werden (**BioMon:** in diesem Projekt untersuchte Stoffe

- KomS:** Empfehlung des Kompetenzzentrums Spurenstoffe BW
- TP 6:** Ergebnisse des FO-Projektes „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“
- CH:** Erfassung der 12 Leitsubstanzen der „Schweizer Liste“
- Kom.NRW:** Empfehlung des Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW
- Watch List:** Erfassung der „Watch List“-Substanzen
- Zukunft:** Erfassung der „Stoffgruppen der Zukunft“ (Pharmaka + Sartane, Röntgenkontrastmittel, Biozide, Benzotriazole inkl. Süßstoffe)

Tabelle 8-1):

- BioMon:** in diesem Projekt untersuchte Stoffe
- KomS:** Empfehlung des Kompetenzzentrums Spurenstoffe BW
- TP 6:** Ergebnisse des FO-Projektes „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“
- CH:** Erfassung der 12 Leitsubstanzen der „Schweizer Liste“
- Kom.NRW:** Empfehlung des Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW
- Watch List:** Erfassung der „Watch List“-Substanzen
- Zukunft:** Erfassung der „Stoffgruppen der Zukunft“ (Pharmaka + Sartane, Röntgenkontrastmittel, Biozide, Benzotriazole inkl. Süßstoffe)

Tabelle 8-1 Übersicht Monitoring-Szenarien

| Stoffgruppe | Parameter | BioMon | KomS | TP6 | CH | Kom. NRW | Watch List | Zukunft |
|--|----------------------------------|--------|------|-----|----|----------|------------|---------|
| Arzneimittel-wirkstoffe | Ibuprofen | ■ | ■ | | | | | ■ |
| | Metoprolol | ■ | ■ | ■ | | ■ | | ■ |
| | Carbamazepin | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| | Diclofenac | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| | Sulfamethoxazol | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| | Metabolit DHH | | ■ | | | | | ■ |
| | Ciprofloxacin | | | ■ | | ■ | | ■ |
| | Sotalol | ■ | | | | | | ■ |
| | Clarithromycin | ■ | | | | | | |
| | N4-Acetylsulfamethoxazol | ■ | | | | | | |
| | Atenolol | ■ | | | | | | |
| Naproxen | ■ | | | | | | | |
| Röntgenkontrast-mittel | Amidotrizoessäure | | ■ | ■ | | | | ■ |
| | Iohexol | | ■ | ■ | | | | ■ |
| | Iomeprol | | ■ | ■ | | | | ■ |
| | Iopromide | | ■ | ■ | | | | ■ |
| | Iopamidol | | ■ | ■ | | | | ■ |
| Östrogene | 17-alpha-Ethinylestradiol | | ■ | | | | ■ | |
| | 17-beta-Estradiol | | ■ | | | | ■ | |
| | Estron | | ■ | | | | | |
| | ER CALUX | | | | | ■ | | |
| Biozid / PSM Wirkstoffe | Carbendazim | | ■ | | | | | ■ |
| | Mecoprop | | ■ | | ■ | ■ | | ■ |
| | DEET | | ■ | | | | | ■ |
| | Terbutryn | | ■ | | | | ■ | ■ |
| | Cybutryn | | | | | | ■ | |
| | Dichlorvos | | | | | | ■ | |
| Korrosions-schutzmittel | 1H-Benzotriazol | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| | Summe 4 + 5 Methyl | ■ | ■ | | | | | |
| Komplexbildner | EDTA | | ■ | | | | | |
| | NTA | | ■ | | | | | |
| | DTPA | | ■ | | | | | |
| Industrie-chemikalien | Melamin | | ■ | | | | | |
| | Hexabromcyclododecan (HBCDD) | | | | | | ■ | |
| PFC | Perfluorbutansäure (PFBA) | | ■ | | | | | |
| | Perfluoroctansäure (PFOA) | | ■ | | ■ | ■ | | |
| | Perfluorbutansulfon-säure (PFBS) | | ■ | | | | | |
| | Perfluoroctansulfon-säure (PFOS) | | ■ | | ■ | ■ | ■ | |
| Synth. Duftstoffe | AHTN (Tonalide) | | ■ | | | | | |
| | HHCB (Galoxolide) | | ■ | | ■ | ■ | | |
| Flammschutz-mittel | TCEP | | ■ | | | | | |
| | TCPP | | ■ | | | | | |
| Süßstoffe | Acesulfama | | ■ | | ■ | | | ■ |
| Pflanzenschutz-mittel-Wirkstoffe | Aclonifen | | | | | | ■ | |
| | Bifenox | | | | | | ■ | |
| | Cypermethrin | | | | | | ■ | |
| | Dicofol | | | | | | ■ | |
| | Heptachlor | | | | | | ■ | |
| | Quinoxifen | | | | | | ■ | |
| Nebenprodukte des Verbren-nungsprozesses | Dioxin und dioxinähnliche PCB | | | | | | ■ | |

Unter der Annahme, dass für beide Kläranlagen das gleiche Stoffspektrum geprüft werden sollte, ergeben sich bei monatlicher Entnahme von 24 h-Mischproben aus dem Sammelfiltrat der fünf umgerüsteten Filterkammern der Kläranlage AOL sowie den zwei umgerüsteten

Filterkammern auf der Kläranlage Putzhagen zusätzliche Monitoringkosten (brutto) in Höhe von 0,1 bis 1,2 Cent/m³ für die Kläranlage AOL bzw. 0,2 bis 1,0 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen (Abbildung 8-6). Die höchsten Kosten entfallen dabei auf das sehr umfangreiche Stoffspektrum, das vom Kompetenzzentrum Spurenstoffe BW empfohlen wird. Lässt man dieses Monitoringprogramm im Kostenvergleich außen vor, so reduzieren sich die spezifischen Kostensätze auf 0,1 bis 0,7 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und 0,2 bis 0,6 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen. Die Kostenunterschiede zwischen den beiden Kläranlagen sind auf die unterschiedlichen Betriebskosten und Durchsatzmengen der Filteranlagen zurückzuführen (vgl. Kapitel 0).

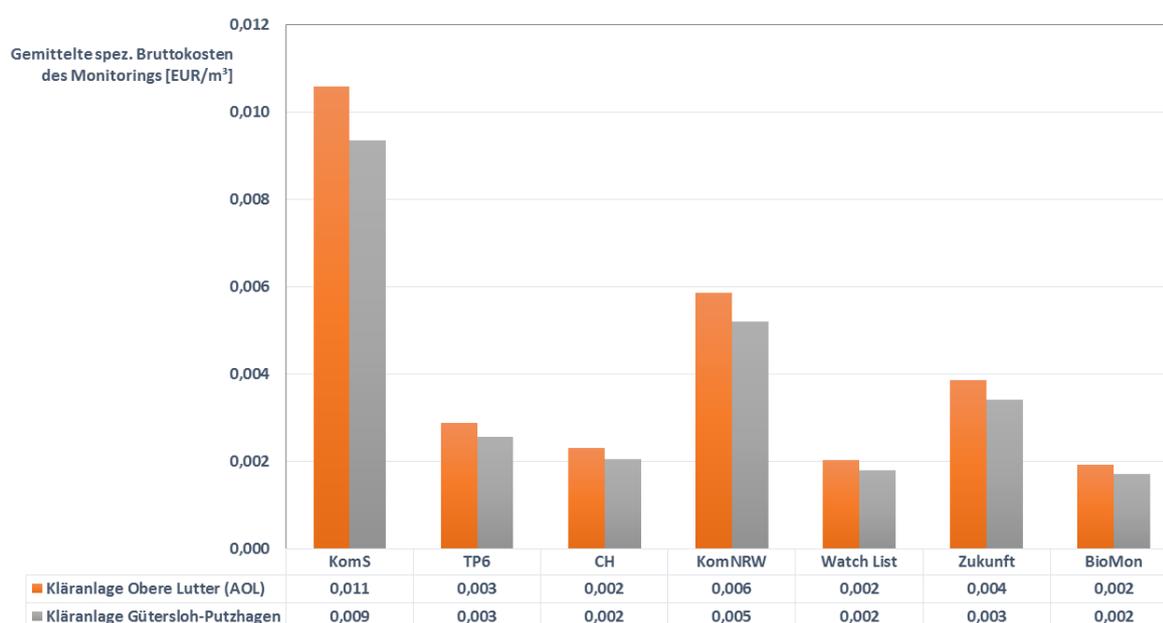


Abbildung 8-6 Vergleich der gemittelten spezifischen Monitoringkosten (brutto) ohne Biotestbatterie

Für die Berechnungen wurde angenommen, dass alle Messmethoden im Bereich der OCA für je 200 €/Probenentnahme durchgeführt werden können. Die Untersuchung auf Östrogene mittels effektorientierter Analytik im ER-CALUX kann für 220 €/Probe erfolgen und die Messungen auf dem Gebiet der ACA für 60 €/Probenentnahme. Aufgrund dieser eher als hochpreisig einzustufenden Kostenschätzungen, können die vorangehenden Kostenwerte als obere Preisgrenze des Monitorings betrachtet werden. Bei einer Reduzierung der Kostenansätze auf 75 % des angenommenen Preises senken sich die spezifischen Bruttokosten des Monitorings (ohne Szenario „KomS“) entsprechend auf maximal 0,5 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und maximal 0,4 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen.

Die höchsten Kosten werden in beiden Fällen durch das umfassende Messspektrum gemäß den Empfehlungen des Kompetenzzentrums Spurenstoffe BW verursacht. Die niedrigsten

Monitoringkosten entstehen bei Durchführung des Monitorings wie es in diesem Projekt „BioMon“ erfolgt ist oder bei kontinuierlicher Beobachtung der „CH“-Substanzen, da hierzu unter Berücksichtigung der eingehenden Kostendatensätze nur Gesamtkosten in Höhe von 420 € je Probenentnahme kalkuliert werden müssen. Auch wenn eine kontinuierliche Beobachtung der „Watch-List“ Substanzen zu sehr niedrigen Monitoringkosten führen würde, wird diese Option nicht als eigenständiges Messspektrum angesehen, sondern nur in Verbindung mit anderen Monitoringstrategien, da es sich um einen rein freiwilligen Forschungsansatz handelt.

8.2.2 Biotestbatterie

Begleitend zur üblichen Analytik können die Kosten der vorgeschlagenen Biotestbatterie zusätzlich einen erheblichen Kostenanstieg bewirken, da sie zur Rechtfertigung einer Verlängerung der Aktivkohlestandzeit nicht anerkannt sind. Eine Reduzierung der Biotestkosten ist jedoch über eine Reduzierung der Messhäufigkeit, eine wechselnde Beprobung der einzelnen Filter und die Anwendung eines mehrstufigen Analyseansatzes, bei dem bestimmte (teure) Messverfahren nur dann durchgeführt werden, wenn bereits bei vorherigen Messungen ein Effekt beobachtbar war, möglich.

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Biotestbatterie beispielsweise zur Gewährleistung einer effizienten Datenerhebung nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“ erstellt. Das bedeutet, dass der YES-Assay erst durchgeführt wurde, wenn östrogene Aktivitäten im ER-CALUX ermittelt wurden. Der p53-CALUX kam erst zum Einsatz, wenn mittels umuC-Test genotoxische Effekte ermittelt werden. Der Wasserlinsen-Wachstumshemmtest wurde nur durchgeführt, wenn Effekte im Algen-Wachstumshemmtest auftreten und der Fischeitest wird erst durchgeführt, wenn positive Effekte sowohl im Algen-Wachstumshemmtest als auch im Daphnien-Immobilisationstest, Leuchtbakterientest und Zellvermehrungshemmtest auftreten.

Auf Basis realer Angebotspreise der im Projekt mit den jeweiligen Messungen beauftragten Anbieter IWW und ISA, können die Kosten für die vorgeschlagene Biotestbatterie insgesamt auf 1.874-2.005 € je Probe beziffert werden. Die Bandbreite der spezifischen Kostenangabe resultiert hierbei auf der Möglichkeit von Preisnachlässen bei mehreren zeitgleich gelieferten Proben. Bei näherer Betrachtung der Kostenbestandteile der Biotestbatterie (Abbildung 8-7) wird deutlich, dass der Lemna-Wachstumstest bereits die Hälfte der Gesamtkosten der Biotestbatterie verursacht. Vor diesem Hintergrund erscheint eine zweistufige Anwendung der Biotestbatterie nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“ sinnvoll, sofern der Lemna-Wachstumstest auf der nachgelagerten Ebene liegen kann und somit anzunehmen ist, dass er nicht für alle

Probenentnahmen durchgeführt werden muss. Die genannten Kostenwerte sollten somit stets als Obergrenze der letztlich real verursachten Kosten einer solchen Biotestbatterie verstanden werden.

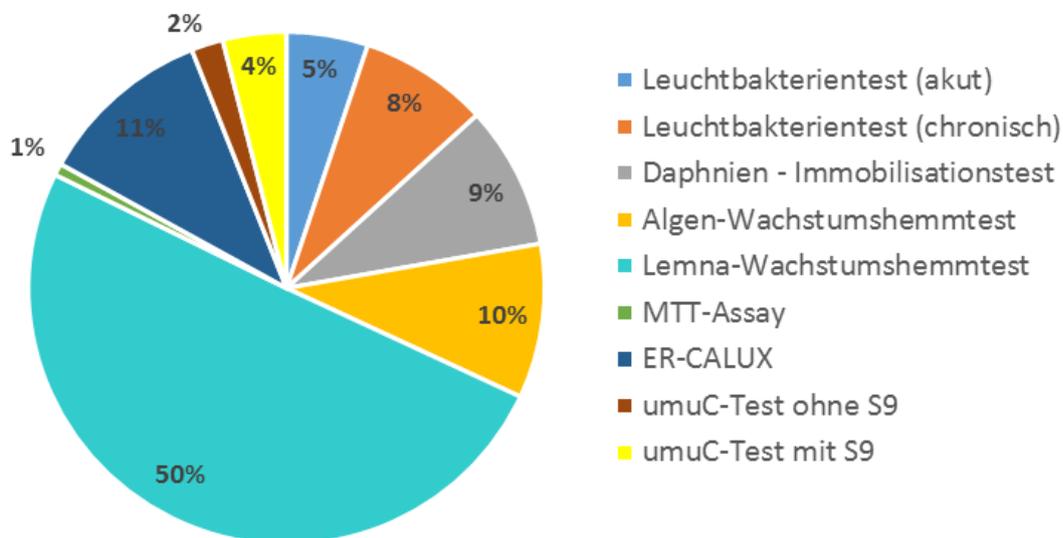


Abbildung 8-7 Kostenbestandteile der Biotestbatterie

Überträgt man die ermittelten Kosten der Biotestbatterie auf die beiden Fallstudien, Kläranlage Putzhagen und AOL, so erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie in beiden Fallstudien um weitere 0,7 bis 0,9 Cent/m³ (Abbildung 8-8). Wird der kostenintensive Lemna-Wachstumshemmtest im Rahmen des Monitoring nur selten oder gar nicht benötigt, lassen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie für beide Fallstudien halbieren (0,3 bis 0,4 Cent/m³).

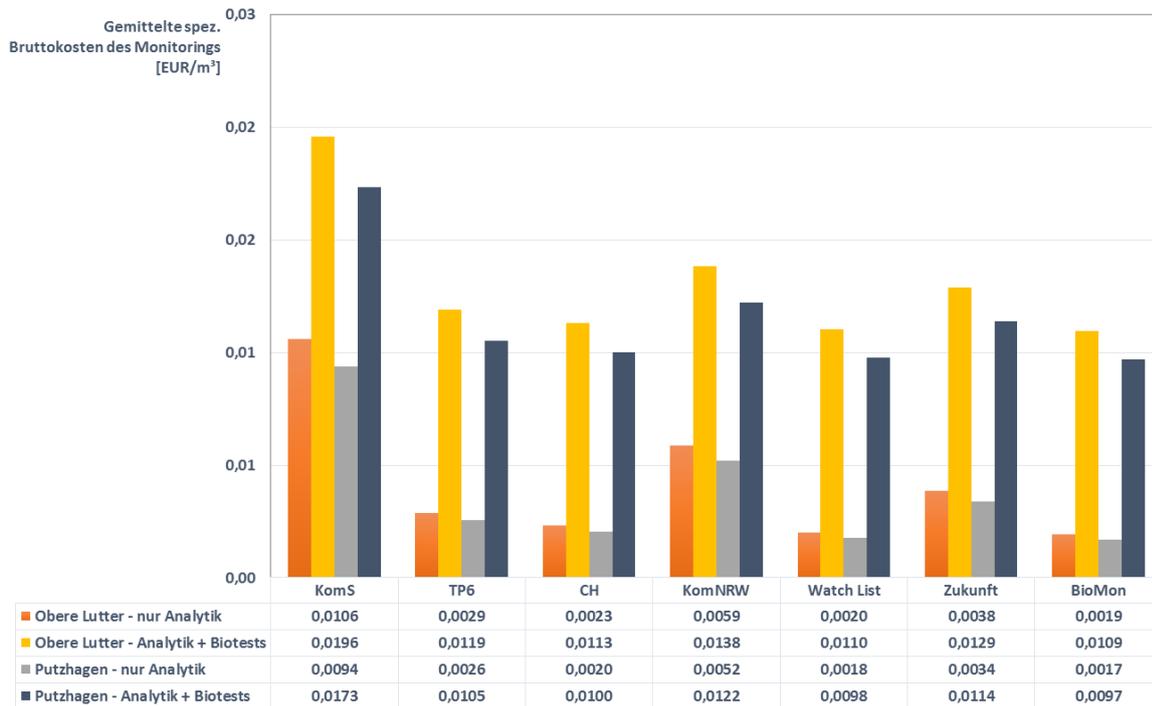


Abbildung 8-8 Vergleich der gemittelten spezifischen Monitoringkosten (brutto) mit und ohne Biotestbatterie

Hieraus ergibt sich, dass eine kostenoptimale Monitoring-Strategie stets auf die standortspezifischen Bedingungen abgestimmt sein muss. Mit Hilfe eines umfassenden Screenings des Kläranlagenzulaufs bei Inbetriebnahme der Anlage, welches neben den Standardparametern auch gezielt Mikroschadstoffe umfasst, ist es möglich die Belastungssituation zu analysieren, um repräsentative Stoffe für das regelmäßige Monitoring zu identifizieren. Weniger relevante Stoffe können dadurch ebenfalls bestimmt und zwecks Kostenreduzierung nur in größeren Abständen überprüft werden. Ein Vorschlag zu Substanzen für ein erstes Screening sowie weitere Empfehlungen zum Mindestumfang des Screenings (zwei 24-Stunden-Mischproben bei Trockenwetter) und zur weiteren Datenverdichtung sind u. a. der Broschüre "Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination" vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2. Auflage vom Stand 26.08.2016) zu entnehmen.

9 Relevanz der erzielten Ergebnisse für die Wasserversorgung

Sinn und Nutzen der 4. Reinigungsstufe mit granulierter Aktivkohle ist die Reduzierung der Fracht organischer Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen, da diese hinsichtlich vieler Stoffe maßgebliche Punktquellen für Flüsse und Oberflächengewässer darstellen. Damit soll

einerseits eine entsprechende Belastung für deren aquatisches Ökosystem vermindert werden. Andererseits soll eine Entlastung der Rohwässer für die Trinkwasserversorgung in solchen Regionen erzielt werden, in denen hierzu anteilig oder ganz Oberflächenwasser aus Talsperren oder aus Flüssen (nach Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung) zum Einsatz kommt, da Grundwässer aufgrund hydrogeologischer Randbedingungen nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Als Beispiel möge die Wasserversorgung entlang der Ruhr oder in Teilen entlang der Ems dienen (Abbildung 9-1). Für die Leistungsanforderung an die Trinkwasseraufbereitung ergibt sich damit eine Entlastung und für die Trinkwasserqualität ein Zugewinn.

| Betreiber | Lfd. Nr | Anlage | Ort | Gewässer | Menge Uferfiltrat ca. m ³ /a | Uferfiltrat ca. Anteil % |
|---|---------|--|---------------------|----------------|---|--------------------------|
| Wasserwerk Mühlgrund GmbH | 2133 | Wasserwerk Mühlgrund | Verl | Ölbach/Ems | | 10 |
| Stadtwerke Gütersloh GmbH | | Spexard | Gütersloh | Ölbach/Ems | | 20 |
| Stadtwerke Gütersloh GmbH | 4533 | Sudheide II | Rheda-Wiedenbrück | Ems | | 25 |
| Stadtwerke Gütersloh GmbH | 4531 | Quenhorn II | Herzebrock-Clarholz | Ems | | 30 |
| Stadtwerke Gütersloh GmbH | 4530 | Quenhorn I | Herzebrock-Clarholz | Ruthenbach/Ems | | 15 |
| Stadt Harsewinkel | 2606 | Wasserwerk | Harsewinkel | Ems | | 30 |
| Wasserversorgung Beckum GmbH | 2759 | Wasserwerke Vohren, Dackmar und Westernheide | Sassenberg | Ems | 1.900.000 | |
| Stadtwerke Warendorf GmbH | | Warendorf | Warendorf | Ems | 200.000 | |
| Stadtwerke Greven GmbH | | Wentrup/Herbern | Greven | Ems | 500.000 | |
| Stadtwerke Münster GmbH * | | Hornheide | Münster | Ems | 2.500.000 | |
| Gemeindewerke Everswinkel GmbH | | Raestrup | Everswinkel | Ems | 150.000 | |
| *:Grundwasseranreicherung erfolgt nach Aktivkohlefiltration | | | | | | |

Abbildung 9-1 Trinkwasserversorgung, die anteilig Wasser der Ems - nach Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung - nutzt (Sürder 2015)

Die Erreichung beider genannten Ziele hätte jedoch Einbuße erfahren, wenn im Rahmen dieses Projekts zumindest temporär Toxizitätseffekte im Filtrat der Aktivkohleadsorber nachweisbar gewesen wären. Die in einem Festbettverfahren mit GAK stattfindende Konkurrenz von einer enormen Vielfalt an einzelnen organischen Spurenstoffen, die über denjenigen Anteil, der wasserchemisch nachgewiesen wird, erheblich hinausgeht, lässt eine Reihe von Fragen zu Effekten einer Stoffverdrängung aus Adsorptionsprozessen offen. Mit den Ergebnissen der hier eingesetzten öko-toxikologischen Methoden, die eine integrale Bewertung der Proben zulässt, wurde nun aber nachgewiesen, dass diese Stoffverdrängung keine öko- oder humantoxikologische Relevanz besitzt.

Diese Feststellung hat insofern Bedeutung, da bei der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserbehandlung zum überwiegenden Teil Verfahren eingesetzt werden, die auf analogen Wirkmechanismen beruhen: Adsorption Aktivkohle sowie Transformation mittels Oxidation (in der Praxis nahezu ausschließlich mittels Ozonung). Stoffe, die sich der Elimination mittels Adsorptionsverfahren bei der Abwasserbehandlung entziehen, weisen bei der Adsorption im Rahmen einer Trinkwasseraufbereitung ein analog schlechtes Adsorptionsverhalten auf und sind eine entsprechende Herausforderung. Daher hat die folgende Feststellung insbesondere für die Trinkwasseraufbereitung eine besondere Relevanz.

Beim praktischen Einsatz von Filtern mit granulierter Aktivkohle zur weitergehenden Abwasserbehandlung werden zwar schlecht adsorbierbare Einzelstoffe wie z.B. das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure im Zuge des zeitlichen Beladungsfortschritts der GAK bis in das Filtrat verdrängt, jedoch:

- tragen bei Parallelschaltung von Einzelfiltern einer entsprechenden Verfahrensstufe mit einem Zeitversatz der jeweils durchgesetzten Bettvolumina Mischungseffekte im Sammelfiltrat dazu bei, dass einzelne Stoffdurchbrüche eine hohe Verdünnung mit unbelasteten Filtraten erfahren, und
- selbst für die hier untersuchten Einzelfiltrate keine öko- oder humantoxikologischen Effekte infolge von einem Stoffdurchbruch nachgewiesen werden konnten.

10 Fazit

Mit allen in den Kläranlagen eingesetzten Aufbereitungsverfahren, die granuliert Aktivkohle (GAK) als Adsorbens nutzen, war eine sehr effektive Verminderung von organischen Spurenstoffen möglich.

Die eingesetzten Aktivkohlen, Hydriffin AR und AquaSorb 5000, verfügten über unterschiedliche Eliminationsleistungen. Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien der KA Rodenkirchen zeigte der mit AquaSorb 5000 bestückte Adsorber die bessere Eliminationsleistung vergleichend zur GAK Hydriffin AR.

Auf der KA AOL nahm für alle ausgewählten Leitsubstanzen mit fortschreitenden Bettvolumina (BV) die Elimination kontinuierlich ab. Eine Desorption konnte für die Substanzen N4-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen aufgezeigt werden.

Auf der KA Putzhagen war für Sulfamethoxazol die Elimination mit fortschreitenden BV beider Großadsorber rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol und Clarithromycin war sie schon von Beginn an nur mäßig gut. Die Elimination von Diclofenac und Naproxen war in den beiden Großadsorbern bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes mit mehr als 20.000 BV sehr gut und langzeitstabil. 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol sind gut wasserlöslich und schwer abbaubar. Dennoch gelang ein effektiver Rückhalt dieser beiden Spurenstoffe bis zu einem durchgesetzten Bettvolumen von ca. 17.000 m³ Wasser / m³ Aktivkohle in beiden Großadsorbern. Somit ist eine pauschale Aussage darüber, welche der eingesetzten GAK als „die Beste“ anzusehen ist, nur schwer möglich. In einem vergangenen Vergleich beider Kohletypen auf der KA Putzhagen wurde sich, speziell ausgerichtet auf den Betrieb dieser Kläranlage, für die Bestückung der Adsorber mit Hydraffin AR entschieden. Generell sollte jedoch eine anlagenspezifische Kostenkalkulation durchgeführt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass verschiedene Einzelsubstanzen nach z.T. unterschiedlichen BV aus chemischer Sicht durchgebrochen sind. Diese im Spurenstoffbereich nachgewiesenen Konzentrationen reichten jedoch nur im Einzelfall aus, um eine öko-toxikologische Wirkung hervorzurufen. Die biologischen Untersuchungen verdeutlichen, dass Primärproduzenten empfindlich auf die Abwasserinhaltsstoffe im Zu- und Ablauf der GAK-Filter reagieren. Da sich bereits in den durchgeführten Algen- und Wasserlinsentests deutliche Unterschiede zwischen den Organismen gezeigt haben, ist zu empfehlen weitere Pflanzentests zu betrachten.

Makrophyten wie *Myriophyllum sp.* (Tausendblatt) oder *Glyceria maxima* (Wasserschwade), welche für die Pflanzenschutzmittelregulation in Gesprächen sind, könnten eventuell noch sensitiver reagieren und als Monitoringinstrument geeignet sein (Fraunhofer IME 2012).

Zur Ermittlung gentoxischer Wirkungen sollte zudem die Untersuchung von angereicherten Proben in Betracht gezogen werden. Die Nachweisgrenze des ER-CALUX ist mit 0,7 ng EEQ/L sensitiv genug, um östrogene Wirkpotentiale über die native Probe zu erfassen. Die gewählte Biotestbatterie (Kapitel 5.4 bis 5.11) umfasste organismische Biotestverfahren, wie sie bereits in der Abwasserprüfung eingesetzt werden und entspricht dem Vorschlag einer modularen Biotestbatterie für das aquatische Umweltmonitoring von T. C. (Schmidt 2018). Trotz prinzipieller Eignung der eingesetzten Biotestbatterie bezogen auf die gewählten Endpunkte kann festgehalten werden, dass im Langzeitbetrieb von Aktivkohleadsorbern chemische Parameter vor biologisch wirksamen Aktivitäten durchbrechen. Somit ist aufgrund der deutlich niedrigeren Nachweisgrenzen die Analytik chemischer Parameter zur Kontrolle von GAK-Filtern derzeit noch die Überwachungsmethode der Wahl.

Kriterien zur Bewertung des Durchbruchs chemischer Parameter werden aktuell unterschiedlich angelegt, bezüglich des Stoffspektrums und der einzuhaltenden Ablaufkonzentrationen. Hier besteht noch Abstimmungsbedarf von Seiten der Behörden beispielsweise zur Festlegung von Grenzwerten oder hinsichtlich der Frage von ggf. vorhandenen Mischungstoxizitäten.

Durch den Einsatz von Schnellfiltertests zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts konnte ein anderes Verhalten eines Zweistoffgemisches von Spurenstoffen im Modellwasser (Aachener Trinkwasser) im Vergleich zu einem mit kommunalem Abwasser vorbeladenen Adsorber aufgezeigt werden. Durch den Einsatz der Biotests ließ sich keine erhöhte Toxizität mit steigenden Bettvolumina feststellen. Aus diesen Gründen sind der Daphnien-Immobilisationstest (akut) und der Leuchtbakterientest (akut) nicht als Monitoringinstrument für die beiden ausgewählten Substanzen in den Schnellfiltertests (1H-Benzotriazol und Diclofenac) geeignet.

Mit Hilfe verschiedener statistischer Analysen wurden die mittels chemischer Analytik beobachteten Unterschiede in der Spurenstoffelimination bestätigt. So konnte aufgezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Spurenstoffbelastung im Ablauf Nachklärung der KA Putzhagen und AOL ähnlich ist, sich aber deutlich von der KA Rodenkirchen abgrenzt. Dieser Unterschied kann abschließend nicht geklärt werden, da als Ursachen unter anderem die Struktur des Einzugsgebiets, der Fremdwasseranteil, der Anteil kommunalen und industriellen Abwassers sowie regional geprägte Verschreibungspraxen der niedergelassenen Ärzte in Betracht gezogen werden können. Für Kläranlagen mit ausreichender Adsorbereffektivität ($> 0,8$) stellt die lineare Korrelation ein angemessenes Modell zur Vorhersage der Adsorbereffektivität aus dem durchgesetzten Bettvolumen dar. Diese kann z.B. mit Hilfe von Generalisierten Linearen Modellen (GLM) oder der Partial Least Squares Regression (PLS) realisiert werden. Da hier insgesamt nur wenige Wirkungen in den durchgeführten biologischen Testverfahren auftraten, war der Datensatz nicht aussagekräftig genug, um einen Zusammenhang zwischen den biologischen und chemischen Messdaten darzustellen.

Zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden, unter Annahme eines einheitlichen spezifischen Personalkostensatzes sowie einem spezifischen Energiekostensatz, fixe Personalkostenbestandteile für Administration (Bestellung/Abrechnung) und Laboranalytik sowie von der Anzahl der GAK-Wechsel abhängige, variable Personal-, Energie- und Aktivkohlekostenbestandteile für unterschiedliche Betriebsszenarien der Filterstufen auf den beiden Kläranlagen AOL und Putzhagen bestimmt. Im Ergebnis liegen die spezifischen Betriebskosten der GAK-Filtration auf der KA Putzhagen bei 8 bis 10 Cent/m³ aufbereitetes

Abwasser und die spezifischen Bruttobetriebskosten auf der KA AOL für alle berechneten Varianten bei 10-15 Cent/m³ aufbereitetes Abwasser.. Da die Herstellung und Regeneration von Aktivkohle mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist, kommt der Minimierung der eingesetzten Menge an Aktivkohle aber auch aus Umweltgründen eine große Relevanz zu. Basierend auf der Annahme einer monatlichen Überprüfung von 24 h-Mischproben aus dem Sammelfiltrat der fünf umgerüsteten Filterkammern der KA AOL sowie der zwei umgerüsteten Filterkammern auf der KA Putzhagen erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie in beiden Fallstudien um 0,7 bis 0,9 Cent/m³ aufbereitetes Abwasser.

Aufgrund der erhöhten Kosten und der fehlenden öko-toxikologischen Effekte im Ablauf der GAK-Adsorber lässt sich die Installation der Biotestbatterie zur Überwachung der beiden untersuchten KA-Abläufe derzeit nicht rechtfertigen. Sollte sie dennoch zur Anwendung kommen, wäre insbesondere die Notwendigkeit des kostenintensiven Lemna-Wachstumshemmtest zu hinterfragen. Es empfiehlt sich eine zweistufige Anwendung nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“, sofern der Lemna-Wachstumstest auf der nachgelagerten Ebene liegen kann und somit anzunehmen ist, dass er nicht für alle Probenentnahmen durchgeführt werden muss. Hierdurch ließen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie bestenfalls halbieren.

Die Erkenntnis aus diesem Projekt zeigte auf, dass Biotestbatterien flexibel je nach Zusammensetzung des Abwassers gestaltet werden müssen und, dass für die biologische Analytik angereicherte Proben eingesetzt werden sollten, um die Wirkpotenziale ermitteln zu können. Eine allgemeine Empfehlung, welche Tests einzusetzen und ökonomisch vertretbar sind, kann nicht abgeleitet werden. Weiterer Forschungsbedarf besteht zudem in der Erarbeitung niedrigerer Nachweisgrenzen in den Biotests, wie dies beispielsweise mit dem ER-CALUX gelungen ist. Mit der Reduzierung der bislang umfangreichen Einzelstoffanalytik auf ausgewählte Parameter und der Ergänzung der wirkungsbezogenen Analytik könnte ein ganzheitlicher Ansatz nach dem Vorsorgeprinzip ohne erhebliche Kostenerhöhung durchgeführt werden.

11 Literatur

- Alt, K. and S. Kuhlmann (2013). "Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination." Vortrag im Rahmen des DWA Praxisseminar Obere Lutter am 03. Juli 2013.
- Bahr, C., M. Ernst, et al. (2007). "PILOTOX - Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion." Band 5 Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin.
- Benstoem, F. and J. Pinnekamp (2017). "Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal waste water treatment plants." Water Science and Technology: wst2017199; DOI: 2017110.2012166/wst.2012017.2017199.
- Benstöm, F., A. Nahrstedt, et al. (2016). "Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen." Korrespondenz Abwasser Abfall 63: 1866-0029.
- Bergmann, A., R. Fohrmann, et al. (2011). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, Umweltbundesamt.
- Berrigan, J. K. (1985). "Scale-up of rapid small-scale adsorption tests to field-scale adsorbers: theoretical and experimental basis. ." Masterthesis. Michigan Technological University, Department of Chemical Engineering, USA.
- Bilello, L. J. and B. A. Beaudet (1983). Evaluation of Activated Carbon by the Dynamic Minicolumn Adsorption Technique. Treatment of Water by Granular Activated Carbon. M. J. McGuire and I. H. Suffet, American Chemical Society: 213-246.
- Brack, W., S. Ait-Aissa, et al. (2016). "Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments—An in-depth overview." Science of the Total Environment 544: 1073-1118.
- Burbaum, H., K. Alt, et al. (2013). "Abschlussbericht des Abwasserverbandes „Obere Lutter“ auf Förderung des Forschungsvorhabens: Einsatz von granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ - Teil 2." gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Mülheim Ruhr/Düsseldorf/Gütersloh, Dezember 2013.
- Chambers, J. M. (1992). "Statistical Models in S. Wadsworth." Pacific Grove, California.
- DIN 38407-47:2015-07 (- Entwurf). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 47: Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe und weiterer organischer Stoffe in Wasser und Abwasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS oder -HRMS) nach Direktinjektion (F 47).
- DIN 38412-33:1991-03 "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33)."
- DIN 38412-37:1999-04 "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) - Teil 37: Bestimmung der Hemmwirkung von Wasser auf das Wachstum von Bakterien (Photobacterium phosphoreum; Zellvermehrungs-Hemmtest) (L 37)."
- DIN EN 12915-1:2009-07 "Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle." Deutsche Fassung EN 12915-1:2009.
- DIN EN ISO 6341:2013-01 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) - Akuter Toxizitätstest (ISO 6341:2012)." Deutsche Fassung EN ISO 6341:2012.

- DIN EN ISO 8692:2012-06 "Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (ISO 8692:2012)." Deutsche Fassung EN ISO 8692:2012.
- DIN EN ISO 10993-5 (2009). "Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität (ISO 10993-5:2009) " Deutsche Fassung EN ISO 10993-5:2009.
- DIN EN ISO 11348-1:2009-05 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) - Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien (ISO 11348-1:2007)." Deutsche Fassung EN ISO 11348-1:2008.
- DIN EN ISO 15913:2003-05 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (ISO 15913:2000)." Deutsche Fassung EN ISO 15913:2003.
- DIN EN ISO 20079:2006-12 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*) - Wasserlinsen-Wachstumshemmtest (ISO 20079:2005)." Deutsche Fassung EN ISO 20079:2006.
- DWA-28. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen
["http://de.dwa.de/tl_files/media/content/PDFs/1_Aktuelles/leistungsvergleich_2015.PDF](http://de.dwa.de/tl_files/media/content/PDFs/1_Aktuelles/leistungsvergleich_2015.PDF) (Stand: 05.05.2017)."
- ELWAS-WEB "<http://www.elwasweb.nrw.de/elwas-web/index.jsf#> (Stand: 05.05.2017)."
- Fraunhofer IME (2012). "Aquatische Makrophytentests unter der neuen Pflanzenschutzmittelregulation." Jahresbericht 2011/2012: S.78-79.
- Gehrmann, L., H. Bielak, et al. (2016). "(Anti-) estrogenic and (anti-) androgenic effects in wastewater during advanced treatment: comparison of three in vitro bioassays." Environmental Science and Pollution Research: 1-11.
- Gewässerschutzverordnung "vom 28. Oktober 1998 mit Stand vom 2. Februar 2016 <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/index.html> (Stand: 02.05.2017)."
- Hastie, T. J. and R. J. Tibshirani (1990). Generalized additive models, CRC press.
- Hebig, K. H., K. Nödler, et al. (2014). "Impact of materials used in lab and field experiments on the recovery of organic micropollutants." Science of the Total Environment **473**: 125-131.
- Herbst, H. and S. Ante (2015). "Kostenfaktor 4. Reinigungsstufe." Vortrag im Rahmen des Landeskongress des BWK Landesverbandes NRW e. V. am 23. April 2015.
- Hill, M. O. and H. G. Gauch (1980). "Detrended correspondence analysis: an improved ordination technique." Vegetatio **42**(1-3): 47-58.
- Hotelling, H. (1933). "Analysis of a complex of statistical variables into principal components." Journal of educational psychology **24**(6): 417.
- ISO 13829:2000-03 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des erbgutverändernden Potentials in Wasser und Abwasser mittels umu-Test."
- ISO/DIS 19040-3:2017 (E) "Water quality — Determination of the estrogenic potential of water and waste water — Part 3: In vitro human cell-based reporter gene assay."
- Jongman, R., C. Ter Braak, et al. (1987). "Data Analysis in Community and Landscape Ecology Pudoc Wageningen Google Scholar."
- Kazner, C. and T. Melin (2012). Advanced wastewater treatment by nanofiltration and activated carbon for high quality water reuse, Dissertation. RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen.
- Kirk, L. A., C. R. Tyler, et al. (2002). "Changes in estrogenic and androgenic activities at different stages of treatment in wastewater treatment works." Environmental Toxicology and Chemistry **21**(5): 972-979.

- Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW "Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination, <http://www.masterplan-wasser.nrw.de/downloads/broschuere-anlagenplanung/> (Stand: 02.05.17)."
- Lehmann T. (1997-2009). "UV/VIS-Spektroskopie." Freie Universität Berlin - Institut für Chemie und Biochemie: [http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/Unterlagen Spektroskopie/uv.pdf](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/Unterlagen_Spektroskopie/uv.pdf) (Stand: 04.05.2017).
- Leusch, F. D., S. J. Khan, et al. (2014). "Assessment of wastewater and recycled water quality: a comparison of lines of evidence from in vitro, in vivo and chemical analyses." Water research **50**: 420-431.
- Loos, R., R. Carvalho, et al. (2013). "EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents." Water research **47**(17): 6475-6487.
- OECD (2011). Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test, OECD Publishing.
- Pinnekamp, J., S. Beier, et al. (2009). "Kurzbericht zum Forschungsvorhaben „Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl.“ (AZ IV – 9 – 042 1B4 0020), Aachen, im Juli 2009.
- Quinn, B., W. Schmidt, et al. (2011). "Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on biomarker expression in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) and their comparison with standardised toxicity tests." Chemosphere **84**(5): 657-663.
- Rasche, C. (2017). "Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption an granulierter Aktivkohle mittels Schnellfiltertests." Masterarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft an der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Richtlinie 2008/105/EG "des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG."
- Ruhl, A. S., F. Zietzschmann, et al. (2014). "Targeted testing of activated carbons for advanced wastewater treatment." Chemical Engineering Journal **257**: 184-190.
- Schmidt, T. C. (2018). "Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants." Analytical and bioanalytical chemistry **410**(17): 3933-3941.
- Schmitz, R. P., A. Eisenträger, et al. (1998). "Miniaturized kinetic growth inhibition assays with *Vibrio fischeri* and *Pseudomonas putida* (application, validation and comparison)." Journal of microbiological methods **31**(3): 159-166.
- Seeland, A., M. Oetken, et al. (2012). "Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms." Environmental Science and Pollution Research **19**(5): 1781-1790.
- Sontheimer, H., J. C. Crittenden, et al. (1988). Activated carbon for water treatment, American Water Works Association.
- Stalter, D., A. Magdeburg, et al. (2011). "Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity." Water research **45**(3): 1015-1024.
- Sürder, T. (2015). "Kommunale Kläranlagen im Regierungsbezirk Detmold - Sanierungs- und Ertüchtigungsbedarf." Workshop Maßnahmenprogramm WRRL 2015 und Mikroschadstoffreduzierung, Detmold, 03.09.2015.
- Ter Braak, C. J. and P. Smilauer (2002). CANOCO reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: software for canonical community ordination (version 4.5), www.canoco.com.

- Tribskorn, R. (2015). Der Fußabdruck des Menschen im Wasser. In: Tribskorn, R., Wertheimer, J. (2015). Wasser als Quelle des Lebens: Eine multidisziplinäre Annäherung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 207-223.
- Tribskorn, R. (2017). "Weitergehende Abwasserreinigung: Ein wirksames und bezahlbares Instrument zur Verminderung von Spurenstoffen und Keimen im Wasserkreislauf." <https://publikationen.uni-tuebingen.de/xmlui/handle/10900/74316> (Stand: 05.05.2017).
- Van Den Wollenberg, A. L. (1977). "Redundancy analysis an alternative for canonical correlation analysis." Psychometrika **42**(2): 207-219.
- Verordnung des UVEK "zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen vom 3. November 2016 (Stand am 1. Dezember 2016) <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20160123/index.html> (Stand: 02.05.2017)."
- Wood, S. (2006). "Generalized Additive Models: An Introduction with R.,(Chapman and Hall: CRC Press, Boca Raton, FL.)."
- WRRL – Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG): "Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. Nr. L 327 vom 22/12/2000 S. 0001 – 0073)."

Anhang 1 Inhaltliche Abweichungen zum Zuwendungsbescheid

Die Biotestbatterie wurde, zur Gewährleistung einer effizienten Datenerhebung, nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“ erstellt. Das bedeutet, dass der YES-Assay erst durchgeführt wird, wenn östrogene Aktivitäten im ER-CALUX ermittelt werden. Der p53-CALUX kommt erst zum Einsatz, wenn mittels umuC-Test genotoxische Effekte ermittelt werden. Der Wasserlinsen-Wachstumshemmtest wird nur durchgeführt, wenn Effekte im Algen-Wachstumshemmtest auftreten und der Fischeitest wird erst durchgeführt, wenn positive Effekte sowohl im Algen-Wachstumshemmtest, als auch im Daphnien-Immobilisationstest, Leuchtbakterientest und Zellvermehrungshemmtest auftreten.

Im ursprünglichen Antrag war zudem die Untersuchung der großtechnischen Umrüstung eines BIOFOR-Filters in Köln Rodenkirchen vorgesehen. Diese Umrüstung konnte jedoch nicht mehr im Rahmen der BioMon - Projektlaufzeit abgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden alternativ auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen zwei in Frage kommende Aktivkohlen in einer halbtechnischen Versuchsanlage untersucht. Die Dimensionierung des halbtechnischen Filters war identisch mit der Großtechnik und verfügte zusätzlich über einen Mittelabgriff, um auf der halben Filterbetthöhe Proben zu entnehmen (Änderungsanzeige vom Januar 2015).

Trotz der Möglichkeit, durch die geringe Kontaktzeit im Mittelabgriff der KA Rodenkirchen, frühzeitig Durchbrüche zu generieren, konnte im Rahmen der Laufzeit des Adsorbers (ca. 20.000 m³ Wasser/m³ GAK Bettvolumina) keine Erhöhung der toxikologischen Effekte festgestellt werden. Da sich das Abwasser auf der Kläranlage Rodenkirchen nicht signifikant von dem Wasser der Kläranlage Stammheim unterscheidet, wurde auf dem letzten Meilensteintermin am 01.09.15 beschlossen, die halbtechnische Versuchsanlage in Köln Stammheim nicht mehr zu beproben. Des Weiteren wäre durch aktuelle Verzögerungen bei der Inbetriebnahme in Köln Stammheim im Frühjahr 2016 eine Untersuchung im Rahmen des Projekts „BioMon“ nicht mehr möglich, da ein Durchbruch nach derzeitigem Kenntnisstand frühestens nach mehreren Monaten zu erwarten ist. Aus diesen Gründen wurden die geplanten Proben statt an der Kläranlage Köln Stammheim an einem Teststand für Schnellfiltertests entnommen. Der Teststand steht dem ISA zur Verfügung und konnte unter Betreuung von Herrn Benstöm für das Projekt „BioMon“ verwendet werden. Folgender Untersuchungsumfang war für die Schnellfilterversuche, laut Änderungsanzeige vom Februar 2016, vorgesehen:

1. Vorversuche mit Modellwasser inkl. der beiden ausgewählten Spurenstoffe mit 2 Schnellfiltersäulen (1 x GAK: Aquasorb 5000, 1 x GAK: Hydraffin AR)
2. Hauptversuch mit realen Abwasserproben der Kläranlage Putzhagen

Anhang 2 Personelle Änderungen zum Zuwendungsbescheid

IWW

Seit Projektbeginn obliegt die Betreuung und Bearbeitung des Projekts bei Frau Dr. Anne Simon (verh. Gottschlich), die Probenbearbeitung liegt bei Frau Helena Bielak (verh. Pannekens), M.Sc. (Änderungsanzeige vom Oktober 2014), sowie seit November 2014 auch bei Frau Christine Rübél, als Nachfolgerinnen von Frau Dr. Jessica Richard und Frau Melanie Olenik.

ISA

Seit dem 01.05.2015 hat Frau Regina Dolny, M.Sc. als Nachfolgerin von Frau Dr. Jana Bressling für das ISA die Betreuung dieses Projektes übernommen (Änderungsanzeige vom Dezember 2014).

Mit der Durchführung der Schnellfiltertests hat sich die personelle Besetzung beim ISA um Frank Benstöm erweitert. Er hat seine Expertise für die Schnellfiltertests inkl. Versuchsstand zur Verfügung gestellt und stand bei der Durchführung und Interpretation der Ergebnisse beratend zur Seite und trug sowohl bei der Zusammenstellung des Zwischenberichts als auch Abschlussberichts bei. Seine Personalkosten fielen dabei zu keinem Zeitpunkt zulasten des Projekts „BioMon“.

Anhang 3

Anorganische Analytik

Die anorganische Analytik erfolgte lediglich zur Ausschließung von toxischen Effekten auf die eingesetzten Zellen der *in vitro* Untersuchungen.

Tabelle A3 - 1

Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA Rodenkirchen - Teil 1

MAG: Mittelabgriff, GAK1: granuliert Aktivkohle des Typs AquaSorb 5000, GAK2: granuliert Aktivkohle des Typs Hydriffin AR

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf | 25.11.2014 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,096 | 0,0071 | 0,045 | 0,001 | 0,01 | 1,4 |
| MAG GAK1 | 25.11.2014 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,03 | 0,0014 | 0,001 | 0,11 | 0,001 | 0,0063 | 0,91 |
| MAG GAK2 | 25.11.2014 | | 0,001 | 0,0011 | 0,0014 | 0,001 | 0,021 | 0,008 | 0,0014 | 0,078 | 0,001 | 0,0035 | 1,1 |
| Zulauf | 02.12.2014 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,12 | 0,0037 | 0,044 | 0,001 | 0,0092 | 0,76 |
| MAG GAK1 | 02.12.2014 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,011 | 0,0049 | 0,001 | 0,05 | 0,001 | 0,0057 | 0,52 |
| MAG GAK2 | 02.12.2014 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0095 | 0,037 | 0,0022 | 0,048 | 0,001 | 0,0051 | 0,89 |
| MAG GAK1 | 13.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,039 | 0,001 | 0,07 | 0,001 | 0,0053 | 1,3 |
| MAG GAK2 | 13.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,023 | 0,098 | 0,0018 | 0,068 | 0,001 | 0,0062 | 1,1 |
| Zulauf | 13.01.2015 | 0,0001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,029 | 0,11 | 0,0036 | 0,064 | 0,001 | 0,0065 | 1,1 |
| MAG GAK1 | 10.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0076 | 0,15 | 0,002 | 0,098 | 0,001 | 0,083 | 0,83 |
| MAG GAK2 | 10.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0074 | 0,16 | 0,002 | 0,092 | 0,001 | 0,0094 | 0,92 |
| Zulauf | 10.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0043 | 0,13 | 0,002 | 0,07 | 0,001 | 0,01 | 0,88 |
| MAG GAK1 | 17.03.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,122 | 0,002 | 0,081 | 0,005 | 0,006 | 0,484 |
| MAG GAK2 | 17.03.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,104 | 0,002 | 0,081 | 0,005 | 0,006 | 0,531 |
| Zulauf | 17.03.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,088 | 0,002 | 0,022 | 0,005 | 0,007 | 0,482 |
| MAG GAK1 | 07.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,046 | 0,002 | 0,027 | 0,005 | 0,006 | 0,468 |
| MAG GAK2 | 07.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,038 | 0,002 | 0,046 | 0,005 | 0,005 | 0,447 |
| Zulauf | 07.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,046 | 0,002 | 0,072 | 0,005 | 0,006 | 0,445 |
| MAG GAK1 | 26.05.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,098 | 0,002 | 0,011 | 0,005 | 0,006 | 0,685 |
| MAG GAK2 | 26.05.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,097 | 0,002 | 0,013 | 0,005 | 0,01 | 0,661 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf | 26.05.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,146 | 0,003 | 0,067 | 0,005 | 0,007 | 0,708 |
| MAG GAK1 | 16.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,125 | 0,002 | 0,01 | 0,009 | 0,007 | 0,818 |
| MAG GAK2 | 16.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,187 | 0,004 | 0,069 | 0,01 | 0,009 | 0,835 |
| Zulauf | 16.06.2015 | 0,0001 | 0,0026 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,147 | 0,008 | 0,057 | 0,01 | 0,008 | 0,774 |
| MAG GAK1 | 14.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,07 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,719 |
| MAG GAK2 | 14.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,096 | 0,003 | 0,01 | 0,005 | 0,007 | 0,737 |
| Zulauf | 14.07.2015 | 0,0001 | 0,0031 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,087 | 0,003 | 0,023 | 0,005 | 0,007 | 0,674 |
| MAG GAK1 | 04.08.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,011 | 0,111 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,008 | 0,651 |
| MAG GAK2 | 04.08.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,121 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,008 | 0,665 |
| Zulauf | 04.08.2015 | 0,0001 | 0,0079 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,148 | 0,003 | 0,06 | 0,005 | 0,01 | 0,615 |
| MAG GAK1 | 01.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,016 | 0,099 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,006 | 0,792 |
| MAG GAK2 | 01.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,017 | 0,101 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,749 |
| Zulauf | 01.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,016 | 0,164 | 0,004 | 0,052 | 0,005 | 0,007 | 0,831 |
| MAG GAK1 | 29.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,104 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,006 | 0,949 |
| MAG GAK2 | 29.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,108 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,924 |
| Zulauf | 29.09.2015 | 0,0001 | 0,0059 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,329 | 0,004 | 0,079 | 0,005 | 0,007 | 1,11 |

Tabelle A3 - 2 Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA Rodenkirchen - Teil 2

MAG: Mittelabgriff, GAK1: granuliert Aktivkohle des Typs AquaSorb 5000, GAK2: granuliert Aktivkohle des Typs Hydrarffin AR

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf | 25.11.2014 | 0,47 | | 8 | 17 | | 0,001 | 0,056 | 0,19 | 1,0 | 0,0002 | 0,001 | |
| MAG GAK1 | 25.11.2014 | 0,3 | | 7,6 | 16 | | 0,001 | 0,0038 | 0,15 | 0,81 | 0,0002 | 0,001 | |
| MAG GAK2 | 25.11.2014 | 0,36 | | 7,8 | 17 | | 0,0018 | 0,012 | 0,18 | 0,99 | 0,0002 | 0,0015 | |
| Zulauf | 02.12.2014 | 0,25 | | 8 | 17 | | 0,001 | 0,049 | 0,19 | 1,1 | 0,0002 | 0,001 | |
| MAG GAK1 | 02.12.2014 | 0,17 | | 8,1 | 17 | | 0,001 | 0,0091 | 0,14 | 0,78 | 0,0002 | 0,001 | |
| MAG GAK2 | 02.12.2014 | 0,29 | | 8,1 | 17 | | 0,001 | 0,026 | 0,18 | 0,99 | 0,0002 | 0,001 | |
| MAG GAK1 | 13.01.2015 | 0,42 | 0,022 | 6,9 | 15 | 0,31 | 0,001 | 0,085 | 0,098 | 0,53 | 0,0002 | 0,001 | 0,0015 |
| MAG GAK2 | 13.01.2015 | 0,37 | 0,023 | 6,1 | 13 | 0,27 | 0,001 | 0,11 | 0,12 | 0,63 | 0,0002 | 0,001 | 0,0013 |
| Zulauf | 13.01.2015 | 0,35 | 0,018 | 5,6 | 12 | 0,25 | 0,001 | 0,11 | 0,13 | 0,72 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK1 | 10.02.2015 | 0,27 | 0,018 | 7,9 | 17 | 0,35 | 0,001 | 0,11 | 0,153 | 0,832 | 0,0002 | 0,001 | 0,0021 |
| MAG GAK2 | 10.02.2015 | 0,3 | 0,02 | 8,6 | 18 | 0,38 | 0,001 | 0,085 | 0,148 | 0,803 | 0,0002 | 0,001 | 0,0024 |
| Zulauf | 10.02.2015 | 0,28 | 0,017 | 7,7 | 17 | 0,35 | 0,001 | 0,095 | 0,154 | 0,835 | 0,0002 | 0,001 | 0,0043 |
| MAG GAK1 | 17.03.2015 | 0,158 | 0,018 | 7,53 | 16,1 | 0,344 | 0,004 | 0,06 | 0,189 | 1,026 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| MAG GAK2 | 17.03.2015 | 0,173 | 0,018 | 7,4 | 15,8 | 0,34 | 0,004 | 0,055 | 0,181 | 0,983 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Zulauf | 17.03.2015 | 0,157 | 0,017 | 7,27 | 15,6 | 0,335 | 0,004 | 0,05 | 0,176 | 0,956 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK1 | 07.04.2015 | 0,153 | 0,02 | 5,68 | 12,1 | 0,272 | 0,004 | 0,035 | 0,096 | 0,524 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| MAG GAK2 | 07.04.2015 | 0,146 | 0,02 | 5,71 | 12,2 | 0,273 | 0,004 | 0,036 | 0,114 | 0,621 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf | 07.04.2015 | 0,145 | 0,021 | 5,71 | 12,2 | 0,27 | 0,004 | 0,037 | 0,116 | 0,631 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK1 | 26.05.2015 | 0,223 | 0,015 | 7,17 | 15,3 | 0,341 | 0,004 | 0,033 | 0,16 | 0,873 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK2 | 26.05.2015 | 0,215 | 0,015 | 7,16 | 15,3 | 0,34 | 0,004 | 0,034 | 0,161 | 0,877 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Zulauf | 26.05.2015 | 0,231 | 0,015 | 7,21 | 15,4 | 0,342 | 0,004 | 0,036 | 0,163 | 0,885 | 0,0002 | 0,001 | 0,005 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| MAG GAK1 | 16.06.2015 | 0,266 | 0,016 | 6,94 | 14,9 | 0,327 | 0,004 | 0,039 | 0,153 | 0,832 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| MAG GAK2 | 16.06.2015 | 0,272 | 0,016 | 6,96 | 14,9 | 0,326 | 0,004 | 0,05 | 0,177 | 0,963 | 0,0002 | 0,001 | 0,004 |
| Zulauf | 16.06.2015 | 0,252 | 0,016 | 6,96 | 14,9 | 0,326 | 0,004 | 0,06 | 0,177 | 0,963 | 0,0002 | 0,001 | 0,004 |
| MAG GAK1 | 14.07.2015 | 0,234 | 0,013 | 5,5 | 11,8 | 0,257 | 0,004 | 0,033 | 0,133 | 0,724 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| MAG GAK2 | 14.07.2015 | 0,24 | 0,013 | 5,47 | 11,7 | 0,255 | 0,004 | 0,041 | 0,126 | 0,687 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Zulauf | 14.07.2015 | 0,22 | 0,013 | 5,45 | 11,7 | 0,254 | 0,004 | 0,057 | 0,124 | 0,673 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| MAG GAK1 | 04.08.2015 | 0,212 | 0,019 | 7,64 | 16,3 | 0,376 | 0,004 | 0,078 | 0,194 | 1,055 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK2 | 04.08.2015 | 0,217 | 0,019 | 7,63 | 16,3 | 0,376 | 0,004 | 0,063 | 0,199 | 1,083 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Zulauf | 04.08.2015 | 0,2 | 0,018 | 7,62 | 16,3 | 0,373 | 0,004 | 0,088 | 0,207 | 1,127 | 0,0002 | 0,001 | 0,005 |
| MAG GAK1 | 01.09.2015 | 0,258 | 0,019 | 7,52 | 16,1 | 0,344 | 0,004 | 0,05 | 0,141 | 0,767 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| MAG GAK2 | 01.09.2015 | 0,244 | 0,02 | 7,54 | 16,1 | 0,345 | 0,004 | 0,051 | 0,155 | 0,843 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Zulauf | 01.09.2015 | 0,271 | 0,018 | 7,5 | 16 | 0,339 | 0,004 | 0,07 | 0,161 | 0,876 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK1 | 29.09.2015 | 0,309 | 0,018 | 7,67 | 16,4 | 0,354 | 0,004 | 0,055 | 0,222 | 1,206 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| MAG GAK2 | 29.09.2015 | 0,301 | 0,018 | 7,67 | 16,4 | 0,357 | 0,004 | 0,052 | 0,237 | 1,289 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Zulauf | 29.09.2015 | 0,362 | 0,018 | 7,71 | 16,5 | 0,356 | 0,004 | 0,067 | 0,241 | 1,309 | 0,0002 | 0,001 | 0,005 |

Tabelle A3 - 3 Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA AOL – Teil 1
GA: Großadsorber

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Filterzulauf | 10.12.2014 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0046 | 0,037 | 0,098 | 0,099 | 0,062 | 0,034 | 0,77 |
| Ablauf GA 5 | 10.12.2014 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,013 | 0,02 | 0,17 | 0,1 | 0,064 | 0,032 | 0,74 |
| Ablauf GA 4 | 10.12.2014 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,015 | 0,017 | 0,16 | 0,097 | 0,063 | 0,038 | 0,74 |
| Ablauf GA 3 | 10.12.2014 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,016 | 0,018 | 0,11 | 0,11 | 0,067 | 0,029 | 0,74 |
| Filterzulauf | 12.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,071 | 0,023 | 0,09 | 0,092 | 0,01 | 0,71 |
| Ablauf GA 5 | 12.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,166 | 0,146 | 0,095 | 0,084 | 0,01 | 0,954 |
| Ablauf GA 4 | 12.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,012 | 0,097 | 0,152 | 0,094 | 0,086 | 0,017 | 1,069 |
| Filterzulauf | 10.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,02 | 0,055 | 0,017 | 0,101 | 0,019 | 0,022 | 0,708 |
| Ablauf GA 4 | 10.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,02 | 0,031 | 0,126 | 0,103 | 0,02 | 0,026 | 0,729 |
| Filterzulauf | 01.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,084 | 0,015 | 0,076 | 0,007 | 0,009 | 0,22 |
| Ablauf GA 4 | 01.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,022 | 0,118 | 0,072 | 0,007 | 0,013 | 0,218 |

Tabelle A3 - 4 Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA AOL – Teil 2
GA: Großadsorber

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Filterzulauf | 10.12.2014 | 0,25 | | 5,3 | 11 | | 0,001 | 0,1 | 0,52 | 2,8 | 0,0002 | 0,001 | |
| Ablauf GA 5 | 10.12.2014 | 0,24 | | 7,4 | 16 | | 0,001 | 0,09 | 0,58 | 3,1 | 0,0002 | 0,001 | |
| Ablauf GA 4 | 10.12.2014 | 0,24 | | 5,5 | 12 | | 0,001 | 0,078 | 0,55 | 3 | 0,0002 | 0,001 | |
| Ablauf GA 3 | 10.12.2014 | 0,24 | | 5,7 | 12 | | 0,001 | 0,088 | 0,7 | 3,8 | 0,0002 | 0,001 | |
| Filterzulauf | 12.06.2015 | 0,231 | 0,02 | 5,16 | 11 | 0,804 | 0,004 | 0,036 | 0,368 | 2,002 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Ablauf GA 5 | 12.06.2015 | 0,311 | 0,019 | 5,13 | 11 | 0,792 | 0,004 | 0,087 | 0,355 | 1,931 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Ablauf GA 4 | 12.06.2015 | 0,348 | 0,019 | 5,14 | 11 | 0,797 | 0,004 | 0,085 | 0,364 | 1,98 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Filterzulauf | 10.11.2015 | 0,231 | 0,025 | 4,76 | 10,2 | 0,666 | 0,004 | 0,055 | 0,259 | 1,411 | 0,0002 | 0,001 | 0,003 |
| Ablauf GA 4 | 10.11.2015 | 0,238 | 0,023 | 4,78 | 10,2 | 0,671 | 0,004 | 0,096 | 0,255 | 1,385 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Filterzulauf | 01.12.2015 | 0,072 | 0,033 | 3,15 | 6,75 | 1,261 | 0,004 | 0,052 | 0,254 | 1,38 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
| Ablauf GA 4 | 01.12.2015 | 0,071 | 0,031 | 3,25 | 6,95 | 1,275 | 0,004 | 0,111 | 0,266 | 1,448 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |

Tabelle A3 - 5 Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA Putzhagen - Teil 1
 GAK: granuliert Aktivkohle

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf GAK | 14.-16.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,011 | 0,51 | 0,0083 | 0,042 | 0,0041 | 0,0041 | 0,64 |
| Ablauf Kleinadsorber | 14.-16.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0092 | 0,05 | 0,0022 | 0,014 | 0,0033 | 0,0023 | 0,27 |
| Ablauf GAK 1 | 14.-16.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,009 | 0,081 | 0,002 | 0,016 | 0,0036 | 0,0024 | 0,39 |
| Ablauf GAK 2 | 14.-16.01.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,0014 | 0,001 | 0,0087 | 0,12 | 0,006 | 0,013 | 0,0036 | 0,0058 | 0,4 |
| Zulauf GAK | 11.-13.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0032 | 0,034 | 0,01 | 0,019 | 0,0037 | 0,0046 | 1,1 |
| Ablauf Kleinadsorber | 11.-13.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0045 | 0,016 | 0,003 | 0,0081 | 0,0042 | 0,0038 | 0,94 |
| Ablauf GAK 1 | 11.-13.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0057 | 0,016 | 0,003 | 0,0056 | 0,0042 | 0,0046 | 0,98 |
| Ablauf GAK 2 | 11.-13.02.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0041 | 0,015 | 0,007 | 0,0034 | 0,0042 | 0,0047 | 0,98 |
| Zulauf GAK | 08.-10.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,027 | 0,008 | 0,016 | 0,015 | 0,003 | 0,419 |
| Ablauf Kleinadsorber | 08.-10.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,02 | 0,004 | 0,01 | 0,014 | 0,003 | 0,516 |
| Ablauf GAK 1 | 08.-10.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,015 | 0,009 | 0,01 | 0,013 | 0,003 | 0,55 |
| Ablauf GAK 2 | 08.-10.04.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,017 | 0,014 | 0,01 | 0,013 | 0,003 | 0,62 |
| Zulauf GAK | 03.-05.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,015 | 1,268 | 0,011 | 0,025 | 0,043 | 0,004 | 1,763 |
| Ablauf Kleinadsorber | 03.-05.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,142 | 0,006 | 0,011 | 0,041 | 0,004 | 0,877 |
| Ablauf GAK 1 | 03.-05.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,044 | 0,014 | 0,01 | 0,041 | 0,004 | 0,759 |
| Ablauf GAK 2 | 03.-05.06.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,04 | 0,015 | 0,01 | 0,041 | 0,007 | 0,724 |
| Zulauf GAK | 01.07.2015-3.7. | 0,0001 | 0,001 | 0,0013 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,333 | 0,009 | 0,014 | 0,026 | 0,003 | 0,993 |
| Ablauf Kleinadsorber | 01.07.2015-3.7. | 0,0001 | 0,001 | 0,0012 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,036 | 0,011 | 0,01 | 0,026 | 0,004 | 0,724 |
| Ablauf GAK 1 | 01.07.2015-3.7. | 0,0001 | 0,001 | 0,0012 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,021 | 0,008 | 0,01 | 0,025 | 0,005 | 0,792 |
| Ablauf GAK 2 | 01.07.2015-3.7. | 0,0001 | 0,001 | 0,0012 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,036 | 0,013 | 0,01 | 0,025 | 0,006 | 0,775 |
| Zulauf GAK | 29.-31.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,252 | 0,008 | 0,017 | 0,007 | 0,004 | 1,33 |
| Ablauf Kleinadsorber | 29.-31.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,063 | 0,005 | 0,01 | 0,009 | 0,004 | 1,038 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Ablauf GAK 1 | 29.-31.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,013 | 0,013 | 0,01 | 0,009 | 0,004 | 1,089 |
| Ablauf GAK 2 | 29.-31.07.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,014 | 0,006 | 0,01 | 0,009 | 0,003 | 1,083 |
| Zulauf GAK | 02.-04.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,185 | 0,006 | 0,01 | 0,005 | 0,003 | 0,989 |
| Ablauf Kleinadsorber | 02.-04.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,0018 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,03 | 0,011 | 0,01 | 0,006 | 0,003 | 0,834 |
| Ablauf GAK 1 | 02.-04.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,0018 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,028 | 0,016 | 0,01 | 0,006 | 0,005 | 0,806 |
| Ablauf GAK 2 | 02.-04.09.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,0018 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,025 | 0,016 | 0,01 | 0,006 | 0,006 | 0,78 |
| Zulauf GAK | 30.09.-02.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,295 | 0,007 | 0,012 | 0,005 | 0,003 | 1,078 |
| Ablauf Kleinadsorber | 30.09.-02.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,039 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,003 | 0,869 |
| Ablauf GAK 1 | 30.09.-02.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,033 | 0,015 | 0,01 | 0,005 | 0,004 | 0,775 |
| Ablauf GAK 2 | 30.09.-02.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,056 | 0,013 | 0,01 | 0,005 | 0,012 | 0,81 |
| Zulauf GAK | 21.-23.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,241 | 0,008 | 0,012 | 0,012 | 0,003 | 1,02 |
| Ablauf Kleinadsorber | 21.-23.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,032 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,004 | 0,908 |
| Ablauf GAK 1 | 21.-23.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,02 | 0,016 | 0,01 | 0,011 | 0,004 | 0,839 |
| Ablauf GAK 2 | 21.-23.10.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,012 | 0,006 | 0,844 |
| Zulauf GAK | 18.-20.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,369 | 0,008 | 0,024 | 0,012 | 0,005 | 0,981 |
| Ablauf Kleinadsorber | 18.-20.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,068 | 0,01 | 0,01 | 0,012 | 0,005 | 0,695 |
| Ablauf GAK 1 | 18.-20.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,024 | 0,014 | 0,01 | 0,012 | 0,004 | 0,659 |
| Ablauf GAK 2 | 18.-20.11.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,036 | 0,01 | 0,01 | 0,012 | 0,01 | 0,677 |
| Zulauf GAK | 09.-11.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,148 | 0,006 | 0,06 | 0,01 | 0,004 | 0,947 |
| Ablauf Säule | 09.-11.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,032 | 0,005 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,812 |
| Ablauf GAK 1 | 09.-11.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,024 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,006 | 0,812 |
| Ablauf GAK 2 | 09.-11.12.2015 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,031 | 0,009 | 0,01 | 0,013 | 0,009 | 0,783 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Quecksilber, gelöst | Blei, gelöst | Antimon, gelöst | Arsen, gelöst | Selen, gelöst | Aluminium, gelöst | Eisen, gelöst | Kupfer, gelöst | Mangan, gelöst | Molybdän, gelöst | Nickel, gelöst | Phosphat, gelöst |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf GAK | 06.-08.01.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,372 | 0,008 | 0,046 | 0,009 | 0,003 | 0,997 |
| Ablauf Kleinadsorber | 06.-08.01.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,074 | 0,005 | 0,01 | 0,009 | 0,003 | 0,653 |
| Ablauf GAK 1 | 06.-08.01.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,06 | 0,022 | 0,01 | 0,009 | 0,005 | 0,688 |
| Ablauf GAK 2 | 06.-08.01.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,06 | 0,009 | 0,01 | 0,009 | 0,009 | 0,639 |
| Zulauf GAK | 02.-04.03.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,06 | 0,003 | 0,01 | 0,009 | 0,009 | 0,639 |
| Ablauf GAK 1 | 02.-04.03.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,06 | 0,003 | 0,01 | 0,009 | 0,009 | 0,639 |
| Ablauf GAK 2 | 02.-04.03.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,039 | 0,007 | 0,01 | 0,009 | 0,004 | 0,639 |
| Zulauf GAK | 27.-29.04.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,033 | 0,008 | 0,01 | 0,009 | 0,004 | 0,639 |
| Ablauf GAK 1 | 27.-29.04.2017 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,056 | 0,004 | 0,01 | 0,009 | 0,007 | 0,639 |
| Ablauf GAK 2 | 27.-29.04.2018 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,034 | 0,009 | 0,01 | 0,009 | 0,003 | 0,639 |
| Zulauf GAK | 06.-08.07.2016 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,016 | 0,008 | 0,01 | 0,009 | 0,004 | 0,639 |
| Ablauf GAK 1 | 06.-08.07.2017 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,016 | 0,009 | 0,01 | 0,009 | 0,005 | 0,639 |
| Ablauf GAK 2 | 06.-08.07.2017 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,015 | 0,009 | 0,01 | 0,009 | 0,009 | 0,639 |

Tabelle A3 - 6 Ergebnisse der anorganischen Untersuchungen der KA Putzhagen - Teil 2
 GAK: granuliert Aktivkohle

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf GAK | 14.-16.01.2015 | 0,21 | 0,01 | 6,6 | 14 | 0,49 | 0,001 | 0,085 | 0,17 | 0,92 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 14.-16.01.2015 | 0,087 | 0,01 | 6,4 | 14 | 0,47 | 0,001 | 0,077 | 0,14 | 0,78 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 14.-16.01.2015 | 0,13 | 0,013 | 6,7 | 14 | 0,5 | 0,001 | 0,001 | 0,14 | 0,77 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 14.-16.01.2015 | 0,13 | 0,045 | 6,7 | 14 | 0,49 | 0,001 | 0,07 | 0,15 | 0,79 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 11.-13.02.2015 | 0,36 | 0,01 | 6,6 | 14 | 0,51 | 0,001 | 0,065 | 0,175 | 0,95 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 11.-13.02.2015 | 0,3 | 0,01 | 6,7 | 14 | 0,52 | 0,001 | 0,057 | 0,18 | 0,98 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 11.-13.02.2015 | 0,31 | 0,01 | 6,6 | 14 | 0,52 | 0,001 | 0,048 | 0,172 | 0,933 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 11.-13.02.2015 | 0,32 | 0,015 | 6,9 | 15 | 0,53 | 0,001 | 0,052 | 0,17 | 0,926 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 08.-10.04.2015 | 0,137 | 0,009 | 6,2 | 13,3 | 0,467 | 0,004 | 0,053 | 0,271 | 1,472 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 08.-10.04.2015 | 0,168 | 0,009 | 6,12 | 13,1 | 0,463 | 0,004 | 0,058 | 0,238 | 1,293 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 08.-10.04.2015 | 0,179 | 0,009 | 6,08 | 13 | 0,461 | 0,004 | 0,084 | 0,219 | 1,19 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 08.-10.04.2015 | 0,202 | 0,012 | 6,14 | 13,1 | 0,464 | 0,004 | 0,108 | 0,219 | 1,191 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 03.-05.06.2015 | 0,575 | 0,007 | 6,31 | 13,5 | 0,499 | 0,004 | 0,052 | 0,213 | 1,159 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 03.-05.06.2015 | 0,286 | 0,007 | 6,27 | 13,4 | 0,497 | 0,004 | 0,097 | 0,211 | 1,148 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 03.-05.06.2015 | 0,247 | 0,006 | 6,25 | 13,4 | 0,497 | 0,004 | 0,106 | 0,206 | 1,121 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 03.-05.06.2015 | 0,236 | 0,008 | 6,32 | 13,5 | 0,501 | 0,004 | 0,082 | 0,208 | 1,132 | 0,0002 | 0,003 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 01.07.2015-3.7. | 0,324 | 0,005 | 6,7 | 14,3 | 0,529 | 0,004 | 0,041 | 0,278 | 1,515 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 01.07.2015-3.7. | 0,236 | 0,016 | 6,72 | 14,4 | 0,531 | 0,004 | 0,114 | 0,269 | 1,464 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 01.07.2015-3.7. | 0,258 | 0,006 | 6,76 | 14,5 | 0,521 | 0,004 | 0,054 | 0,263 | 1,433 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 01.07.2015-3.7. | 0,253 | 0,008 | 6,83 | 14,6 | 0,525 | 0,004 | 0,054 | 0,267 | 1,453 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 29.-31.07.2015 | 0,434 | 0,004 | 5,67 | 12,1 | 0,485 | 0,004 | 0,046 | 0,236 | 1,284 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 29.-31.07.2015 | 0,338 | 0,006 | 5,73 | 12,3 | 0,486 | 0,004 | 0,049 | 0,236 | 1,284 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|-------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Ablauf GAK 1 | 29.-31.07.2015 | 0,355 | 0,005 | 5,72 | 12,2 | 0,492 | 0,004 | 0,069 | 0,249 | 1,355 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 29.-31.07.2015 | 0,353 | 0,007 | 5,71 | 12,2 | 0,49 | 0,004 | 0,038 | 0,251 | 1,365 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 02.-04.09.2015 | 0,323 | 0,005 | 6,7 | 14,3 | 0,534 | 0,004 | 0,036 | 0,219 | 1,191 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 02.-04.09.2015 | 0,272 | 0,008 | 6,71 | 14,3 | 0,533 | 0,004 | 0,09 | 0,211 | 1,145 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 02.-04.09.2015 | 0,263 | 0,006 | 6,79 | 14,5 | 0,537 | 0,004 | 0,076 | 0,2 | 1,086 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 02.-04.09.2015 | 0,254 | 0,006 | 6,77 | 14,5 | 0,534 | 0,004 | 0,067 | 0,199 | 1,083 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 30.09.-02.10.2015 | 0,351 | 0,007 | 6,47 | 13,8 | 0,526 | 0,004 | 0,048 | 0,192 | 1,045 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 30.09.-02.10.2015 | 0,283 | 0,009 | 6,54 | 14 | 0,525 | 0,004 | 0,065 | 0,187 | 1,019 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 30.09.-02.10.2015 | 0,253 | 0,006 | 6,52 | 13,9 | 0,528 | 0,004 | 0,067 | 0,184 | 1 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 30.09.-02.10.2015 | 0,264 | 0,007 | 6,47 | 13,8 | 0,524 | 0,004 | 0,044 | 0,184 | 0,998 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 21.-23.10.2015 | 0,333 | 0,007 | 6,42 | 13,7 | 0,55 | 0,004 | 0,056 | 0,196 | 1,066 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 21.-23.10.2015 | 0,296 | 0,008 | 6,42 | 13,7 | 0,55 | 0,004 | 0,054 | 0,19 | 1,034 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 21.-23.10.2015 | 0,274 | 0,007 | 6,41 | 13,7 | 0,553 | 0,004 | 0,068 | 0,188 | 1,023 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 21.-23.10.2015 | 0,275 | 0,007 | 6,48 | 13,9 | 0,554 | 0,004 | 0,018 | 0,184 | 1,001 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 18.-20.11.2015 | 0,32 | 0,006 | 6,03 | 12,9 | 0,478 | 0,004 | 0,061 | 0,162 | 0,88 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 18.-20.11.2015 | 0,227 | 0,016 | 5,95 | 12,7 | 0,48 | 0,004 | 0,078 | 0,173 | 0,942 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 18.-20.11.2015 | 0,215 | 0,006 | 5,96 | 12,7 | 0,477 | 0,004 | 0,064 | 0,164 | 0,894 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 18.-20.11.2015 | 0,221 | 0,006 | 5,93 | 12,7 | 0,473 | 0,004 | 0,048 | 0,165 | 0,897 | 0,0002 | 0,003 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 09.-11.12.2015 | 0,309 | 0,006 | 6,07 | 13 | 0,484 | 0,004 | 0,048 | 0,243 | 1,321 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Säule | 09.-11.12.2015 | 0,265 | 0,008 | 5,96 | 12,8 | 0,475 | 0,004 | 0,04 | 0,229 | 1,248 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 09.-11.12.2015 | 0,265 | 0,006 | 6,11 | 13,1 | 0,488 | 0,004 | 0,073 | 0,222 | 1,21 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 09.-11.12.2015 | 0,255 | 0,007 | 5,99 | 12,8 | 0,478 | 0,004 | 0,044 | 0,213 | 1,16 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

| Proben-entnahmestelle | Probenahme-datum | Phosphor, gelöst | Barium, gelöst | Silicium, gelöst | Silikat, gelöst | Strontium, gelöst | Vanadium, gelöst | Zink, gelöst | Bor, gelöst | Borat, gelöst | Cadmium, gelöst | Chrom, gelöst | Cobalt, gelöst |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Zulauf GAK | 06.-08.01.2016 | 0,325 | 0,007 | 5,88 | 12,6 | 0,481 | 0,004 | 0,066 | 0,241 | 1,312 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf Kleinadsorber | 06.-08.01.2016 | 0,213 | 0,008 | 5,84 | 12,5 | 0,477 | 0,004 | 0,031 | 0,222 | 1,205 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 06.-08.01.2016 | 0,224 | 0,006 | 5,84 | 12,5 | 0,484 | 0,004 | 0,098 | 0,216 | 1,172 | 0,0002 | 0,001 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 06.-08.01.2016 | 0,208 | 0,006 | 5,87 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 02.-04.03.2016 | 0,137 | 0,006 | 5,87 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 02.-04.03.2016 | 0,168 | 0,006 | 5,67 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 02.-04.03.2016 | 0,179 | 0,006 | 5,73 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 27.-29.04.2016 | 0,202 | 0,006 | 5,72 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 27.-29.04.2017 | 0,575 | 0,006 | 5,71 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 27.-29.04.2018 | 0,286 | 0,006 | 6,7 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Zulauf GAK | 06.-08.07.2016 | 0,247 | 0,006 | 6,71 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 1 | 06.-08.07.2017 | 0,236 | 0,006 | 6,79 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |
| Ablauf GAK 2 | 06.-08.07.2017 | 0,208 | 0,006 | 5,87 | 12,5 | 0,483 | 0,004 | 0,039 | 0,212 | 1,152 | 0,0002 | 0,002 | 0,001 |

Anhang 4 Details zur Probenvorbereitung und Analytik für die Spurenstoffe (ISA)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Membranfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von stabilisotopenmarkierten internen Standardsubstanzen
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Fa. Waters
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser

HPLC-MS Bedingungen

- | | |
|---------------------|---|
| ▪ Eluent A | Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure |
| ▪ Eluent B | Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure |
| ▪ HPLC-Gradient | 00 min 80 % A 12 min 10 % A 22 min 10 % A 23 min 80 % A 30 min 80 % A |
| ▪ Flussrate | 0,2 ml/min |
| ▪ Trennsäule | Hypersil Gold aQ 125x2.15 µm |
| ▪ Injektionsvolumen | 10 µL |
| ▪ Ionisierung | ESI positiv und negativ |

Anhang 5 Statistik

Anhang 5 a Datentransformationen und Analyseneinstellungen

Zur Berechnung von DCA, PCA, RDA und GAMs wurde CANOCO für Windows Ver. 4.56 (Microcomputer Power) genutzt.

In der DCA wurde das Verfahren des segmentweisen Detrendings zur Ermittlung der Gradientenlänge eingesetzt.

Zur Berechnung der PCA der absoluten Spurenstoffkonzentrationen wurden diese an ihrer Standardabweichung standardisiert (PCA based on correlation matrix, inter-species correlations, divide by standard deviation, center and standardize). Diese korrelationsbasierte Herangehensweise verhindert, dass Spurenstoffe, welche naturgemäß in hohen Konzentrationsbereichen anzutreffen sind, das Analyseergebnis dominieren.

Die RDA der absoluten Elimination (c_0 -c) basierte auf der gleichen korrelationsbasierten Herangehensweise wie die PCA (RDA based on correlation matrix, inter-species correlations, divide by standard deviation, center and standardize). Als Erklärungsvariablen wurden die Aktivkohletypen, die Anlagentypen und das Bettvolumen eingesetzt. Die Selektion signifikanter Erklärungsvariablen geschah mit Hilfe einer manuellen Variablenselektion anhand des marginalen Effektes im Regressionsschritt der RDA. Hierbei wurden die Anlagentypen gegenüber den Aktivkohletypen bevorzugt, da letztere stark mit den Anlagentypen korreliert waren und daher hauptsächlich redundante Information enthielten. Ebenso wurde das Bettvolumen als bevorzugte Variable selektiert, da in späteren Analysen dessen Korrelation zur Adsorbereffektivität untersucht werden sollte. Die Signifikanzen der Erklärungsvariablen wurden mit Hilfe eines Monte-Carlo-Permutation Testes ermittelt (499 Permutationen, unrestricted permutations, $\alpha=0,05$). Nicht signifikante Erklärungsvariablen wurden in der nachfolgenden Darstellung im Ordinationsdiagramm als sog. „Supplementary variables“ zusätzlich eingezeichnet. In den Analysen der relativen Elimination (c/c_0) wurden prinzipiell die gleichen Einstellungen verwendet. Jedoch wurde auf eine Standardisierung der Variablen verzichtet, da diese durch die Verhältnisbildung bereits relativiert wurden (RDA based on correlation matrix, inter-species correlations, divide by standard deviation).

Grundlage der generalisierten additiven Regressionsmodelle (GAM) waren ebenfalls korrelationsbasierte Redundanzanalysen (RDA based on correlation matrix, inter-species correlations, divide by standard deviation), in denen jedoch lediglich das Bettvolumen als Erklärungsvariable zugelassen wurde (2 Freiheitsgrade, Normalverteilung). Eine Variablenselektion war dementsprechend nicht erforderlich. Jedoch wurde die Signifikanz des Bettvolumens auch hier durch einen Monte-Carlo Permutationstest überprüft (499 Permutationen, unrestricted permutations, $\alpha=0,05$). Die Regressionsmodelle wurden für die beiden Zielvariablen Diclofenac und 1H-Benzotriazol jeweils getrennt angepasst und diese Variablen im resultierenden Ordinationsdiagramm farblich hervorgehoben.

Anhang 5 b Ergebnisse PCA für die abs. Konzentrationen (c0 ; c) der Spurenstoffe , korrelationsbasiert

| Axes | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance |
|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|----------------|
| Eigenvalues | : 0.483 | 0.207 | 0.081 | 0.057 | 1.000 |
| Cumulative percentage variance | | | | | |
| of species data | : 48.3 | 69.1 | 77.1 | 82.8 | |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 |

Anhang 5 c Ergebnisse RDA für die absoluten Eliminationen (c0-c) der Spurenstoffe erklärt mit Aktivkohleeigenschaften und Bettvolumen

| | | | | | |
|----------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Eigenvalues | : 0.289 | 0.104 | 0.064 | 0.144 | 1.000 |
| Species-environment correlations | : | 0.935 | 0.856 | 0.633 | 0.000 |
| Cumulative percentage variance | | | | | |
| of species data | : 28.9 | 39.3 | 45.7 | 60.1 | |
| of species-environment relation: | | 63.3 | 86.0 | 100.0 | 0.0 |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | 0.457 |

Anhang 5 d Ergebnisse RDA für die relative Verminderung (c/c0) der Spurenstoffe erklärt mit Aktivkohleeigenschaften usw. (Daten vom 09.02.2017, zentriert)

| Axes | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance |
|----------------------------------|--------|-------|-------|-------|----------------|
| Species-environment correlations | : | 0.538 | 0.499 | 0.193 | 0.310 |
| Cumulative percentage variance | | | | | |
| of species data | : 19.5 | 19.7 | 85.8 | 92.4 | |
| of species-environment relation: | | 90.1 | 91.5 | 118.5 | 120.9 |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | 0.237 |

Anhang 5 e Ergebnisse RDA für die transformierte relative Verminderung (c/c₀)transformiert der Spurenstoffe erklärt mit Aktivkohleeigenschaften usw. (Daten vom 09.02.2017, korrelationsbasiert)

| Axes | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance |
|----------------------------------|---------|-------|-------|-------|----------------|
| Eigenvalues | : 0.256 | 0.109 | 0.038 | 0.178 | 1.000 |
| Species-environment correlations | : | 0.828 | 0.811 | 0.749 | 0.000 |
| Cumulative percentage variance | | | | | |
| of species data | : 25.6 | 36.5 | 40.3 | 58.1 | |
| of species-environment relation: | | 63.5 | 90.5 | 100.0 | 0.0 |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | 0.403 |

Anhang 5 f Ergebnisse RDA für die transformierte relative Verminderung (c/c₀)transformiert der Spurenstoffe erklärt mit Bettvolumen (Daten vom 09.02.2017, korrelationsbasiert) (A: Rodenkirchen, B: Putzhagen, C: AOL)

| Axes | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance A |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| Eigenvalues: | 0.311 | 0.290 | 0.199 | 0.134 | 1.000 |
| Species-environment correlations: | | 0.814 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Cumulative percentage variance | | | | | |
| of species data: | 31.1 | 60.1 | 80.0 | 93.4 | |
| of species-environment relation: | | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | 0.311 |

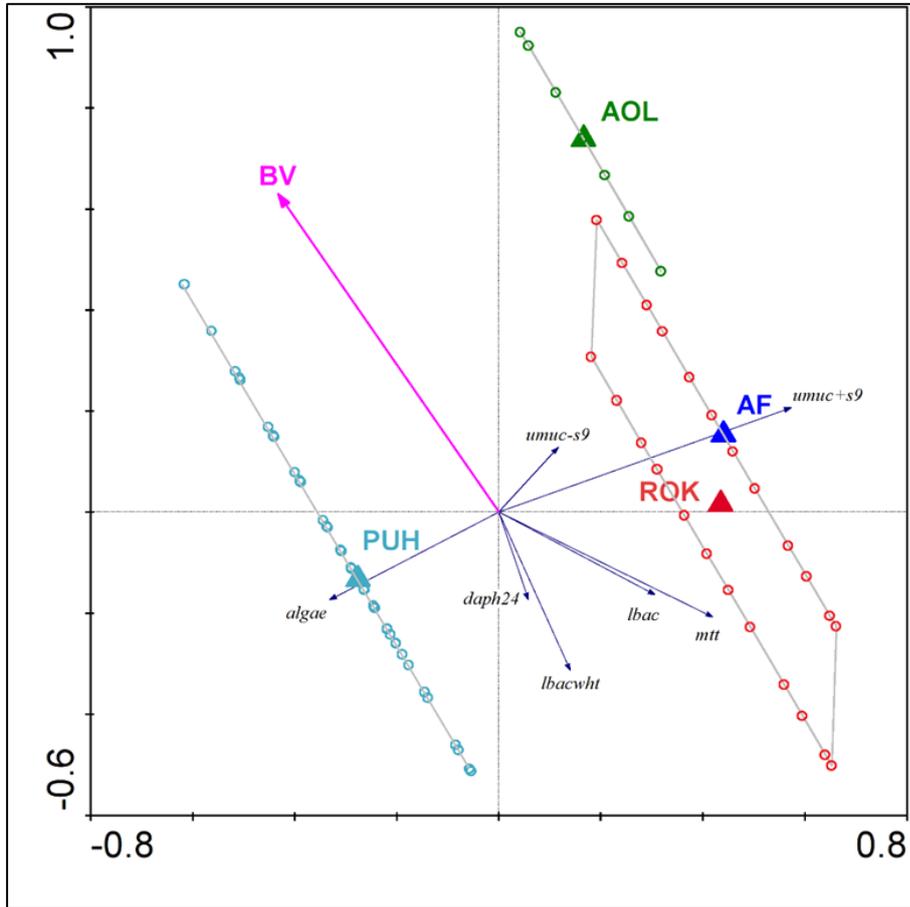
| Axes | | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance B |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| Eigenvalues: | 0.223 | 0.300 | 0.234 | 0.124 | 1.000 | |
| Species-environment correlations: | | 0.887 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | |
| Cumulative percentage variance | | | | | | |
| of species data: | 22.3 | 52.2 | 75.6 | 88.1 | | |
| of species-environment relation: | | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 | |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | | |

| Axes | | 1 | 2 | 3 | 4 | Total variance C |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| Eigenvalues: | 0.635 | 0.283 | 0.058 | 0.013 | 1.000 | |
| Species-environment correlations: | | 0.918 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | |
| Cumulative percentage variance | | | | | | |
| of species data: | 63.5 | 91.8 | 97.6 | 98.9 | | |
| of species-environment relation: | | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Sum of all eigenvalues | | | | | 1.000 | |
| Sum of all canonical eigenvalues | | | | | | |

Anhang 5 g Vorhergesagte Eliminationsleistungen zwischen den unterschiedlichen eingesetzten Aktivkohletypen in den drei Anlagen

| Anlage | Spurenstoff | | |
|--------------|-----------------|------------|----------|
| Rodenkirchen | Diclofenac | HF: 0,83 | AF: 0,84 |
| Rodenkirchen | 1H-Benzotriazol | HF: 0,96 | AF: 0,97 |
| Putzhagen | Diclofenac | HR1: 0,965 | HF: 0,96 |
| Putzhagen | 1H-Benzotriazol | HR1: 0,94 | HF: 0,94 |
| AOL | Diclofenac | AR1: 0,4 | AR2: 0,2 |
| AOL | 1H-Benzotriazol | AR1: 0,6 | AR2: 0,5 |

Anhang 5 h RDA Biotestverfahren erklärt mit Anlagenvariablen, Aktivkohleeigenschaften und durchgesetzten Bettvolumina (offene Symbole: Abläufe, rot: Rodenkirchen, grün: AOL, blau: Putzhagen, Schwerpunkte der signifikanten Anlagenvariablen als gefüllte Dreiecke, signifikantes Bettvolumen als pinker Pfeil (Var=15%, AX1=0,11, AX2=0,04))



Anhang 6 Wirtschaftlichkeitsberechnungen

Anhang 6 a Betriebskosten der Aktivkohlefiltration auf der Kläranlage Putzhagen bei variierender Filteranzahl (Hydraffin AR, 5 m/h, BV = 7000).

| Kostenart | 1 Filter | 2 Filter | 3 Filter | 4 Filter | 5 Filter |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Personalkosten (inkl. Labor) | 14.996 | 17.850 | 20.069 | 21.217 | 21.376 |
| Energiekosten | 7.923 | 15.845 | 22.065 | 25.408 | 26.093 |
| - Filtration | 7.662 | 15.323 | 21.282 | 24.364 | 24.789 |
| - Spülung | 261 | 522 | 782 | 1.043 | 1.304 |
| Chemikalienkosten | 130.142 | 260.284 | 361.506 | 404.707 | 411.764 |
| Betriebskosten (brutto) | 153.061 | 289.221 | 397.035 | 413.857 | 421.073 |
| spez. Betriebskosten [€/m³] | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |

Anhang 6 b Betriebskosten Kläranlage Putzhagen - variierende Filteranzahl bei versetzter und gleichzeitiger Inbetriebnahme

| Kostenart | 3 Filter, gleichzeitige Inbetriebnahme | | 3 Filter, versetzte Inbetriebnahme | | 10 Filter, versetzte Inbetriebnahme | |
|------------------------------------|--|----------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | BV gem. Diclofenac | BV gem. Carbamazepin | BV gem. Diclofenac | BV gem. Carbamazepin | BV gem. Diclofenac | BV gem. Carbamazepin |
| | BV = 14.600 | BV = 9.500 | BV = 18.100 | BV = 12.600 | BV = 20.000 | BV = 14.200 |
| Personalkosten (inkl. Labor) | 16.320 | 18.360 | 14.960 | 16.320 | 21.760 | 25.160 |
| Energiekosten | 22.581 | 22.581 | 22.581 | 22.581 | 22.581 | 22.581 |
| - Filtration | 22.356 | 22.356 | 22.356 | 22.356 | 22.356 | 22.356 |
| - Spülung | 225 | 225 | 225 | 225 | 225 | 225 |
| Chemikalienkosten | 145.950 | 224.033 | 117.586 | 168.914 | 106.416 | 149.881 |
| Betriebskosten (brutto) | 184.851 | 265.287 | 155.135 | 208.203 | 151.093 | 197.861 |
| spez. Betriebskosten [€/m³] | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,04 |

Anhang 6 c Betriebskostenvergleich (kontinuierlicher Betrieb) für GA-3 bis GA-5 auf der Basis des Einsatzes von Frischkohle oder Reaktiv (in Anlehnung an Burbaum et al., 2013).

| Kostenart | Variante 1 – Frischkohle GA4 (q = 2 m/h) | Variante 2 – Frischkohle GA3 (q = 3,6 m/h) | Variante 3 – Reaktiv inkl. Makeup GA5 (q = 2 m/h) |
|---|--|--|---|
| Personalkosten (inkl. Labor) | 13.600 | 13.600 | 13.600 |
| Energiekosten | 3.708 | 6.434 | 3.708 |
| - Filtration | 3.359 | 6.085 | 3.359 |
| - Spülung | 349 | 349 | 349 |
| Chemikalienkosten | 39.658 | 92.364 | 38.491 |
| Betriebskosten (netto) | 56.966 | 112.398 | 55.799 |
| Betriebskosten (brutto) | 67.790 | 133.754 | 66.401 |
| Bruttokosten je m³ aufbereitetes Wasser | 0,13 | 0,15 | 0,13 |

Annahmen:

- Austauschintervall Aktivkohle GA3 = 7000 BVT; GA4 = 9000 BVT; GA5 = 6000 BVT
- Laborkosten: monatliche Entnahme von 24h-Mischproben

Anhang 6 d Betriebskostenvergleich (diskontinuierlicher Betrieb) für GA-3 bis GA-5 auf der Basis des Einsatzes von Frischkohle oder Reaktiv (in Anlehnung an Burbaum et al., 2013).

| Kostenart | Variante 1 – Frischkohle GA4 (q = 2 m/h) | Variante 2 – Frischkohle GA3 (q = 3,6 m/h) | Variante 3 – Reaktiv inkl. Makeup GA5 (q = 2 m/h) |
|---|--|--|---|
| Personalkosten (inkl. Labor) | 13.600 | 13.600 | 13.600 |
| Energiekosten | 3.132 | 5.046 | 3.132 |
| - Filtration | 2.433 | 4.347 | 2.433 |
| - Spülung | 699 | 699 | 699 |
| Chemikalienkosten | 28.720 | 65.975 | 27.876 |
| Betriebskosten (netto) | 45.451 | 84.621 | 44.607 |
| Betriebskosten (brutto) | 54.087 | 100.698 | 53.082 |
| Bruttokosten je m³ aufbereitetes Wasser | 0,11 | 0,11 | 0,10 |

Annahmen:

- Austauschintervall Aktivkohle GA3 = 7000 BVT; GA4 = 9000 BVT; GA5 = 6000 BVT
- Laborkosten: monatliche Entnahme von 24h-Mischproben