

Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben
„Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von
Verfahren mit UV-Behandlung“

„Mikrolight“
Phase 2

AZ IV-7-042 600 001H

Vergabenummer 08/058.1

Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen
Reinigungsverfahren

gerichtet an das

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



Aachen, den 08.05.2015
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft und Projektleiter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für
Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

Projektpartner

Projektleiter		Bearbeiter
	<p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 E-Mail: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. U. Schulze- Hennings Dr.-Ing. D. Montag</p>
Partner		Bearbeiter
	<p>Aachener Verfahrenstechnik - Chemische Verfahrenstechnik (CVT) RWTH Aachen University Prof. Dr.-Ing. M. Wessling Turmstr. 46 52064 Aachen Tel: +49 (0) 241 80 - 9 54 70 Fax: +49 (0) 241 80 - 9 22 52 E-Mail: secretary.cvt@avt.rwth- aachen.de http://www.avt.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. J. Herr Dr.-Ing. S. Yüce</p>
	<p>Ruhrverband Körperschaft des öffentlichen Rechts Kronprinzenstraße 37 45128 Essen Postfach 10 32 42, 45 032 Essen Tel: 0201 178 – 0 Fax: 0201 178 – 1425 E-Mail: info@ruhrverband.de http://www.ruhrverband.de</p>	<p>Prof. Dr.-Ing. N. Jardin</p>

 <p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin</p>	<p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr. rer. nat. W. Dott Pauwelsstraße 30, 52074 Aachen Tel: 0241 80-88385 Fax: 0241 80-82477 E-Mail: hygiene@ukaachen.de www.hygiene.ukaachen.de</p>	<p>Dr. rer. nat. M. Möller Dipl.-Umweltwiss. N. Heuer</p>
	<p>Wasserverband Eifel-Rur Eisenbahnstraße 5 52353 Düren Tel: 02421/494 0 Fax: 02421/494 1508 E-Mail: Kontakt@wver.de www.wver.de</p>	<p>Dipl.-Ing. H. Stepkes Dipl.-Ing. M. Niesen</p>

Abschlussdatum:

31.12.2014

Zitiervorschlag:

PINNEKAMP, J.; SCHULZE-HENNINGS, U.; HEUER, N.; MONTAG, D.; MÖLLER, M.; DOTT, W.; STEPKES, H.; NIESEN, M.; HERR, J.; YÜCE, S.; JARDIN, N. (2014): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung (Mikrolight) - Phase 2“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen	VI
Verzeichnis der Tabellen	VIII
Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	X
1 Veranlassung und Projektziele	1
2 Ergebnisse aus Phase 1.....	3
3 Analytik	5
3.1 Pharmaka und Korrosionsschutzmittel	5
3.2 Diagnostika	6
3.3 Endokrin wirksame Substanzen	7
3.4 Phosphororganische Verbindungen	8
3.5 Komplexbildner	9
3.6 Öko- und gentoxikologische Untersuchungen	10
3.7 Mikrobiologische Untersuchungen.....	13
4 Beschreibung der Versuchsanlage.....	15
4.1 Übersicht.....	15
4.2 Beschreibung der einzelnen Anlagenkomponenten.....	16
4.2.1 Sauerstoffgenerator.....	16
4.2.2 Ozongenerator	16
4.2.3 Ozoneintragssystem und Restozonvernichter	17
4.2.4 UV-Reaktor und Ausgasreaktor.....	17
4.2.5 Wasserstoffperoxid-Dosierung	18
4.3 Verwendete Filter	18
5 Einfahren der Versuchsanlage und Grundlagen	21
5.1 Verweilzeitverhalten	21
5.2 Ozoneintrag.....	22
5.3 Wasserstoffperoxiddosierung	24
5.4 UV-Lampenleistung.....	25

5.5	Energiebedarf einzelner Komponenten	26
6	V Versuchsergebnisse für Spurenstoffe.....	28
6.1	Versuche mit Ablauf HTK	28
6.1.1	Versuchsdurchführung und –auswertemethodik.....	28
6.1.2	Charakterisierung des Zulaufs.....	29
6.1.3	Ergebnisse der Referenz-Versuche mit O ₃ , UV bzw. H ₂ O ₂	32
6.1.4	Ergebnisse der Versuche mit O ₃ /H ₂ O ₂	33
6.1.5	Ergebnisse der Versuche mit UV/H ₂ O ₂	35
6.1.6	Ergebnisse der Versuche mit O ₃ /UV.....	38
6.2	Versuche mit Ablauf Kläranlage Neuss-Süd.....	40
6.2.1	Versuchsdurchführung und –auswertemethodik.....	40
6.2.2	Charakterisierung des Zulaufs.....	41
6.2.3	Ergebnisse der Referenz-Versuche mit O ₃ , UV bzw. H ₂ O ₂	43
6.2.4	Ergebnisse der Versuche mit O ₃ /H ₂ O ₂	44
6.2.5	Ergebnisse der Versuche mit UV/H ₂ O ₂	46
6.2.6	Ergebnisse der Versuche mit O ₃ /UV.....	48
6.3	Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse	50
6.4	Wirtschaftliche Betrachtungen.....	58
7	V Versuchsergebnisse für weitere Parameter	62
7.1	Organische Parameter und Überwachungswerte	62
7.2	Versuche mit Anthrazitfilter im Ablauf	64
7.3	Öko- und gentoxikologische Parameter.....	66
7.3.1	Algenwachstumshemmtest.....	66
7.3.2	Daphnienimmobilisationstest.....	66
7.3.3	umu-Test.....	66
7.3.4	A-YES und A-YAS.....	66
7.4	Mikrobiologische Parameter	69
7.4.1	Bakteriologische Untersuchungen	69

7.4.2	Virologische Untersuchungen.....	70
8	Zusammenfassung.....	73
	Literaturverzeichnis	78
	Autorenverzeichnis.....	81
	Anhang.....	82

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 3-1:	<i>Arxula adenivorans</i> Hefezelle	12
Abbildung 3-2:	Enzym-Substrat-Reaktion und Bild einer typischen Mikrotiterplatte	13
Abbildung 4-1:	Fließbild der Pilotanlage	15
Abbildung 4-2:	Fließbild des Versuchsaufbaus	16
Abbildung 4-3:	Funktionsweise des DynaSand®-Filters	19
Abbildung 4-4:	Anthrazitfilter im Ablauf der Pilotanlage	20
Abbildung 5-1:	Versuche zur Bestimmung des Volumenstroms der Wasserstoffperoxidpumpe	24
Abbildung 5-2:	Versuche zur Bestimmung der Strahlerleistung	26
Abbildung 6-1:	Organische Belastung und abfiltrierbare Stoffe im Ablauf der HTK bzw. Zulauf des AOP-Reaktors.	30
Abbildung 6-2:	Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der HTK bzw. Zulauf des AOP-Reaktors	31
Abbildung 6-3:	Versuche mit ausschließlich Ozon, UV-Licht und Wasserstoffperoxid im Ablauf der HTK	32
Abbildung 6-4:	Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der HTK	34
Abbildung 6-5:	Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit UV/H ₂ O ₂ im Ablauf der HTK	36
Abbildung 6-6:	Absorptionsspektren des Ablaufs der HTK und der KA Neuss-Süd	37
Abbildung 6-7:	Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O ₃ /UV im Ablauf der HTK	39
Abbildung 6-8:	Organische Belastung und abfiltrierbare Stoffe im Ablauf der KA Neuss-Süd bzw. Zulauf des AOP-Reaktors	42
Abbildung 6-9:	Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der KA Neuss-Süd bzw. Zulauf des AOP-Reaktors	43
Abbildung 6-10:	Versuche mit ausschließlich Ozon, UV-Licht oder Wasserstoffperoxid im Ablauf der KA Neuss-Süd	44
Abbildung 6-11:	Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd	45
Abbildung 6-12:	Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit UV/H ₂ O ₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd	47

Abbildung 6-13: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O ₃ /UV im Ablauf der KA Neuss-Süd	49
Abbildung 6-14: Energieverbrauch der untersuchten AOPs für unterschiedliche Diclofenac-Eliminationen.....	53
Abbildung 6-15: Vergleich zwischen den untersuchten AOPs und O ₃ im Ablauf der HTK.....	56
Abbildung 6-16: Vergleich zwischen den untersuchten AOPs und O ₃ im Ablauf der KA Neuss-Süd.	57
Abbildung 6-17: Spezifische Kosten der untersuchten AOPs bei optimalen Betriebspunkten kalkuliert für eine Kläranlage mit 100.000 EW.....	60
Abbildung 6-18: Spezifische Kosten der untersuchten AOPs für verschiedene Diclofenac-Eliminationsgrade.....	61
Abbildung 7-1: DOC im Zu- und Ablauf der untersuchten AOPs.	62
Abbildung 7-2: Auswirkungen der untersuchten AOPs auf das CSB/BSB ₅ -Verhältnis.	63
Abbildung 7-3: Auswirkungen der untersuchten AOPs auf Stickstoffparameter.....	64
Abbildung 7-4: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Pilotanlage (bzw. Zulauf des Anthrazitfilters) und im Ablauf eines Anthrazitfilters	65

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3-1:	Primer/Sonden für die Real-Time PCR	14
Tabelle 5-1:	Versuche zur Verweilzeitverteilung mit der Versuchsanlage	22
Tabelle 5-2:	Versuche zur Bestimmung des Stoffübergangs von Ozon	24
Tabelle 6-1:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der HTK	35
Tabelle 6-2:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der HTK	35
Tabelle 6-3:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O ₃ /UV im Ablauf der HTK	40
Tabelle 6-4:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O ₃ /UV im Ablauf der HTK.	40
Tabelle 6-5:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd	46
Tabelle 6-6:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O ₃ /H ₂ O ₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd.	46
Tabelle 6-7:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit UV/H ₂ O ₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd	48
Tabelle 6-8:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid im Ablauf der KA Neuss-Süd	48
Tabelle 6-9:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O ₃ /UV im Ablauf der KA Neuss-Süd	50
Tabelle 6-10:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O ₃ /UV im Ablauf der KA Neuss-Süd.	50
Tabelle 6-11:	Dosierung für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe	52
Tabelle 6-12:	Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe	52
Tabelle 6-13:	Energieverbrauch der untersuchten AOPs bei den optimierten Betriebspunkten	54
Tabelle 6-14:	Kosten der untersuchten AOPs für zwei unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen (DOC, AFS, Transmission) bei den optimierten Betriebspunkten für eine Kläranlage mit 100.000 EW	59

Tabelle 7-1: A-YES- und A-YAS	68
Tabelle 7-2: Reduzierung der mikrobiellen Belastung durch die untersuchten AOPs.....	70
Tabelle 7-3: Elimination der viralen Belastung durch die untersuchten AOPs.....	72
Tabelle 8-1: Bewertung der untersuchten AOPs aufgrund der Versuchsergebnisse.....	77

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
A	Absorption	-
AfA	Absetzung für Abnutzungen	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	mg/l
ATZ	Amidotrizoesäure	
AOP	Advanced Oxidation Process	
A-YAS	Arxula adenivorans yeast androgen screen	
A-YES	Arxula adenivorans yeast estrogen screen	
BTZ	Benzotriazol	
c	Konzentration	mg/l
CBM	Carbamazepin	
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe	
d_i	Dosis von Stoff i	mg/l
$d_{s,i}$	Spezifische Dosis von Stoff i	g/g
DHTEQ	5 α -Dihydrotestosteron Equivalente	
DIC	Diclofenac	
DNS	Desoxyribonukleinsäure	
DOC	Dissolved Organic Carbon	
E	Bestrahlungsstärke	W/m ²
EDC	Endocrine Disrupting Chemical (Endokrine Disruptoren)	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
EE	Electric Energy	kWh/m ³
EE/O	Electric Energy per Order	kWh/m ³
EEQ	Estradiol-Equivalente	
EW	Einwohnerwert	
F(t)	Verweilzeitsummenfunktion	-
GAK	Granulierte Aktivkohle	

GC	Gas Chromatography	
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	
H	Bestrahlung	J/m ²
H ₀	Raumbestrahlung (Fluenz, UV-Dosis)	J/m ²
H _c	Henrykonstante	-
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
HTK	Halbtechnische Kläranlage	
ID	Instantaneous Ozone Demand	
KA	Kläranlage	
KBE	Kolonie bildende Einheit	
k _L a	Stoffübergangskoeffizient	1/s
KTC	Kubischer Tank-Container	
LC	Liquid Chromatography	
LC-MS	Liquid Chromatography–Mass Spectrometry	
LOQ	Limit of quantification	ng/l
λ	Wellenlänge	nm
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	
L-H	Langmuir-Hinshelwood	
MTBE	tert-Butylmethylether	
mmu	Micro mass unit	
MS	Mass Spectrometry	
n	Stoffmenge	mol
n. a.	Nicht auswertbar	
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit	
NDMA	N-Nitrosodimethylamin	
O ₃	Ozon	

P	Strahlungsleistung	W
PAK	Pulveraktivkohle	
pCBA	p-Chlorbenzoesäure	
PDTA	Propylendiamintetraessigsäure	
PFT	Perfluorierte Tenside	
PSA	Pressure swing adsorption	
qRT-PCR	quantitative real time polymerase chain reaction	
Φ	Quantenausbeute	mol/mol
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	1/m
SIM	Selected Ion Monitoring	
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)	
T	Temperatur	°C
T	Transmission	%
t	Zeit	s
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	
TiO ₂	Titandioxid	
TNN15/32	Niederdruckstrahler	
TOC	Total Organic Carbon	
TQ150	Mitteldruckstrahler	
UV	Ultraviolett	
V	Volumen	l
VIRADEL	Virus adsorption elution	
VUV	Vakuum-UV (< 200 nm)	
z	Ozonzehrung	mg/l
z _s	Spezifische Ozonzehrung	g/g

1 Veranlassung und Projektziele

Ziele der Untersuchungen dieses Projektes sind die Ermittlung der Leistungsfähigkeit zur Spurenstoff- und Keimreduktion sowie Untersuchungen zur Reduktion der Toxizität von Abläufen kommunaler Kläranlagen unter Anwendung folgender Verfahren:

- Ozonung (O₃) + ultraviolette (UV-) Bestrahlung
- Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) + UV-Bestrahlung
- Ozonung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

Alle hier betrachteten Verfahren erzielen eine starke oxidative Wirkung durch die Generierung von OH-Radikalen und werden weitergehende Oxidationsverfahren bzw. advanced oxidation processess (AOPs) genannt.

Eine UV-Bestrahlung, wie sie im Ablauf kommunaler Kläranlagen zur Desinfektion eingesetzt wird, ist allein nicht geeignet, Spurenstoffe in nennenswertem Maße zu eliminieren (PEREIRA et al. 2007; CANONICA et al. 2008). Bei einer UV-Bestrahlung in Kombination mit einer Ozonung oder der Zugabe von Wasserstoffperoxid entstehen, wie auch bei der Kombination einer Ozonung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid, hochreaktive Hydroxylradikale, die mit den meisten organischen Wasserinhaltsstoffen unspezifisch reagieren und deren Oxidation bewirken (ANDREOZZI et al. 1999). Somit können theoretisch fast alle organischen Substanzen eliminiert werden. Demgegenüber können durch den alleinigen Einsatz von Ozon vor allem elektronenreiche Stoffe eliminiert werden. Zwar entstehen durch eine Ozonung auch Hydroxylradikale, deren Anteil ist aber in der Regel zu gering, um ozonrefraktäre Stoffe zu eliminieren (GOTTSCHALK et al. 2010). Durch eine Kombination von Ozon mit z. B. Wasserstoffperoxid kann die Bildung von Hydroxylradikalen gezielt gesteigert werden, um Stoffe weitergehend eliminieren zu können.

Für die genannten Verfahren wird die Praxistauglichkeit für eine Anwendung im Ablauf kommunaler Kläranlagen anhand von Versuchen mit einer Pilotanlage untersucht. Für die Spurenstoffelimination relevante Auslegungsparameter wie UV-Dosis und Ozon- bzw. H₂O₂-Dosiermengen werden in Abhängigkeit der Zusammensetzung zweier verschiedener Abwässer ermittelt. Es werden mechanisch-biologisch gereinigte Abwässer der halbtechnischen Kläranlage (HTK) Neuss des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW und der Kläranlage (KA) Neuss-Süd verwendet, die sich hinsichtlich ihrer organischen Belastung und ihrer Transmission unterscheiden.

Die in den Versuchen verwendeten Dosiermengen wurden auf Basis von Laborversuchen (Phase 1 des Projektes) sowie anhand von Literaturdaten festgelegt. Auf diese Weise kann die für die Verfahren benötigte Energie ermittelt werden. Weiterhin wurde eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt, um die Kosten der hier betrachteten Verfahren bei der Anwendung auf kommunalen Kläranlagen abschätzen zu können.

Die Eliminationswirkung für hygienisch relevante Bakterien und Viren wurde untersucht, um eine zusätzliche Desinfektionswirkung der verschiedenen AOPs zu beurteilen. Da es bei der Oxidation organischer Spurenstoffe zur Bildung toxischer Transformationsprodukte kommen kann, fanden des Weiteren öko- und gentoxische Untersuchungen statt.

Gemeinsam mit dem Bericht zu Phase 1 dieses Projektes (PINNEKAMP et al. 2012), gibt dieser Bericht einen umfassenden Überblick über die Anwendbarkeit von AOPs auf kommunalen Kläranlagen.

2 Ergebnisse aus Phase 1

In Phase 1 des Projektes Mikrolight wurden eine Literaturrecherche und Laboruntersuchungen durchgeführt (PINNEKAMP et al. 2012). Folgende Verfahren wurden untersucht:

- UV-Bestrahlung im kurzwelligen Spektralbereich mit Wellenlängen < 200 nm (Vakuum UV, VUV)
- Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung
- Ozonung + UV-Bestrahlung
- Ozonung + Zugabe von Wasserstoffperoxid
- Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung

Für die Laborversuche wurde größtenteils Wasser des Ablaufs der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd verwendet. Die wesentlichen Erkenntnisse der Phase 1 werden im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst.

Literaturrecherche

- AOPs sind in der Lage eine Vielzahl organischer Verbindungen chemisch umzusetzen.
- Bisher findet keine großtechnische Anwendung der in diesem Projekt untersuchten AOPs zur Reinigung kommunaler Abwässer statt.
- Vereinzelt finden AOPs in der Wasseraufbereitung und Wasserwiederverwendung großtechnische Anwendungen.
- Die Anwendung von Titandioxid in Kombination mit einer UV-Bestrahlung ist eine vielversprechende Technologie, für deren großtechnische Anwendung eine weitere Trennstufe zum Rückhalt oder eine Fixierung des Titandioxids nötig ist.
- Der Energieverbrauch für die Durchführung von AOPs unterliegt, abhängig von dem durchgeführten Prozess und der Zielsetzung, starken Schwankungen.
- Der Energieverbrauch (einschließlich Energie zur Herstellung von O_3 und H_2O_2) kann für die verschiedenen Verfahrenskombinationen aus UV-Bestrahlung, Ozonung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid folgendermaßen eingestuft werden: $VUV > UV+H_2O_2 > UV+O_3 > O_3+H_2O_2$.

Laborversuche

- Alle untersuchten organischen Spurenstoffe konnten mit den AOPs umgesetzt werden.
- Die eingesetzten Verfahren erzielten für Pharmaka und Diagnostika höhere Umsätze als für Industriechemikalien.

- Die durch die Literaturrecherche ermittelten Angaben zum Stoffumsatz und Energieverbrauch konnten bestätigt werden.
- Die Anwendung kurzweiliger UV-Strahler (VUV) ist eine vielversprechende Technologie zur Elimination von Spurenstoffen, die bisher allerdings ausschließlich im Labor getestet wurde. Von einer großtechnischen Anwendung ist diese Technologie noch weit entfernt und daher für Phase 2 nicht praktikabel.
- Bei den Versuchen mit Titandioxid und UV-Bestrahlung ergaben sich offene Fragestellungen bezüglich des Zusammenspiels von Photolyse und Photokatalyse und der Toxizität. Eine Anwendung dieser Verfahrenskombinationen in Phase 2 ist nicht vorgesehen, da zu viele Grundlagen unbeantwortet bleiben.
- Durch eine effektive Optimierung kann der Energieverbrauch gesenkt werden.
- Auf Basis der Ergebnisse stellten sich folgende Verfahrenskombinationen als vielversprechend für eine Pilotierung heraus: UV + H₂O₂, UV + O₃, O₃ + H₂O₂.

3 Analytik

Nachfolgend wird die Probenanalytik beschrieben. Die Spurenstoffuntersuchungen wurden im umweltanalytischen Laboratorium des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA), die Untersuchungen zum öko- und gentoxischen Potential und die mikrobiellen Untersuchungen durch das Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen (IHU) und die Untersuchungen zur Andro- und Östrogenität am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) in Duisburg durchgeführt.

Die Probenahme erfolgte in Glasgefäßen, um evtl. Verluste durch Adsorption zu vermeiden. Zur Vermeidung von mikrobiellem Abbau der Analysesubstanzen wurden die Proben direkt weiterverarbeitet. War dies nicht möglich, wurden sie kaltgestellt bzw. bei -20°C gelagert und spätestens nach 48 Stunden mittels SPE angereichert. Die auf SPE Kartuschen angereicherten Analyten sind bei -20°C drei Monate stabil.

3.1 Pharmaka und Korrosionsschutzmittel

Die Pharmaka Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol wurden mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction - SPE) aus der Abwassermatrix extrahiert und angereichert. Nach Elution der SPE-Kartuschen wurden die Substanzen über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie getrennt und massenspektrometrisch detektiert (HPLC-MS).

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock-Thermostat, Barkey
- Ilmvac Saugpumpe
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron) – Steuerung und Auswertung mittels Xcalibur Software
- Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Waters, N-Vinylpyrrolidon-Divinylbenzol-Copolymer
- HPLC-Säule: Hypersil Gold aQ 150 x 2.1 mm 5µ (Thermo Electron)

Die Anreicherung der Analyten auf eine SPE Kartusche erfolgte mit einer Zymark Autotrace SPE Workstation. Um ein Verstopfen des Gerätes zu vermeiden, wurden die Proben vor der Anreicherung durch einen Membranfilter (0,45 µm Porendurchmesser) filtriert. Die SPE erfolgte mittels N-Vinylpyrrolidone-Divinylbenzol-Copolymer SPE-Kartuschen (Oasis HLB 60 mg). Die Konditionierung erfolgte bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels Zugabe von 5 ml Methanol und dann mit 5 ml MilliQ Wasser. Das anzureichernde

Probenvolumen ist vom TOC-Gehalt der Probe abhängig. Bis zu einer TOC-Konzentration von 200 mg_C/l konnten 100 ml Probenvolumen angereichert werden (Anreicherungsfaktor 100:1). Nach Anreicherung der Proben bei einem Fluss von 5 ml/min, wurden die SPE Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit jeweils 2 ml Methanol, 2 ml Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und nochmals 2 ml Methanol wieder eluiert. Dieses Eluat wurde dann bei 60°C im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingengt und anschließend wieder mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser rekonditioniert. Die Kartuschen wurden verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure und Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl. Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer Hypersil Gold aQ Trennsäule.

Die Quantifizierung mit dem Massenspektrometer erfolgte im HR-SIM Modus, wobei die entsprechenden Massenspuren mit einer Toleranz von 10 mmu (micro mass unit) aus dem Totalionenstrom extrahiert wurden. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte über die parallele Aufnahme der MS/MS-Spektren. Die Auswertung erfolgte über die Quantifizierungsmassen. Durch Vergleich der Peakflächen von Standard und Probe sowie unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren wurde der Gehalt in der Probe automatisch mit Hilfe der Software Xcalibur berechnet.

Die Nachweisgrenze der Stoffe lag bei 0,01 µg/l.

3.2 Diagnostika

Die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol wurden mittels Festphasenextraktion (SPE) aus dem Wasser angereichert. Nach Elution wurden die Substanzen flüssigchromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert.

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock-Thermostat, Barkey
- Ilmvac Saugpumpe
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron) – Steuerung und Auswertung mittels Xcalibur Software
- ENV+ SPE Kartusche 200 mg, Biotage, Polystyrol-divinylbenzol Polymer
- HPLC-Säule: Hypersil Gold Phenyl 150 x 2.1 mm 5µ (Thermo Electron)

Zur Anreicherung der Wirkstoffe auf einer SPE-Kartusche wurde eine Zymark Autotrace SPE Workstation verwendet. Um eine Verblockung des Gerätes zu vermeiden, wurden die Proben vor der Anreicherung durch einen Membranfilter (0,45 µm Porendurchmesser) filtriert. Die SPE erfolgte mittels ENV + Polystyrol-divinylbenzol Polymer SPE-Kartuschen (200 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 5 ml Methanol und dann mit 5 ml MilliQ Wasser durchgeführt. Das anzureichernde Probenvolumen ist vom TOC der Probe abhängig. Bis zu einem TOC von 200 mg/l können 100 ml Proben angereichert werden (Anreicherungsfaktor 100:1). Die Proben wurden mit Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert. Nachdem die Proben bei einem Fluss von 5 ml/min angereichert wurden, wurden die SPE-Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit jeweils 2 ml Methanol, 2 ml Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und nochmals 2 ml Methanol eluiert. Das Eluat wurde bei 60°C im Stickstoffstrom zur Trockne eingengt und anschließend mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser rekonditioniert. Die Kartuschen wurden anschließend verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol mit 0,5 % Ameisensäure und Wasser mit 0,5 % Ameisensäure. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl und es wurde eine Hypersil Gold Phenyl Säule verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus und die entsprechenden Massenspektren wurden mit einer Toleranz von 10 mmu aus dem Totalionenstrom extrahiert.

Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Auswertung erfolgte über die Quantifizierungsmassen. Durch Vergleich der Peakflächen von Standard und Probe sowie unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren wurde der Gehalt in der Probe automatisch mit Hilfe der Xcalibur Software berechnet.

Die Nachweisgrenze der Stoffe lag bei 0,01 µg/l.

3.3 Endokrin wirksame Substanzen

Bisphenol A wurde mittels Festphasenextraktion (SPE) an C₁₈-Material aus dem Wasser extrahiert und angereichert.

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock-Thermostat, Backery
- C₁₈-SPE-Kartuschen 1000 mg, Baker

Zur Anreicherung des endokrin wirksamen Stoffes (Endocrine Disrupting Chemical – EDC) auf eine SPE Kartusche wurde die Zymark Autotrace SPE Workstation verwendet. Um eine Verblockung des Gerätes zu vermeiden wurden die Proben vor der Anreicherung durch

einen Membranfilter (0,45 µm Porendurchmesser) filtriert. Die SPE erfolgte mittels Octadecyl-(C₁₈)-SPE-Kartuschen (500 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 6 ml Aceton, im Anschluss mit 6 ml Methanol und zum Schluss mit 6 ml demineralisiertem Wasser durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min im Anschluss an die Konditionierung auf die Kartuschen geladen. Nachdem die Proben angereichert waren, wurden die Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit 4 x 2 ml Methanol wieder eluiert. Das Eluat wurde bei 60°C im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend in 1 ml Methanol/Wasser (50:50) wieder gelöst. Die Kartuschen wurden verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol und Wasser. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl und es wurde eine Betasil C 18 Säule verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus, wobei die entsprechenden Massenspektren mit einer Toleranz von 10 mmu aus dem Totalionenstrom extrahiert wurden. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgt über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Nachweisgrenze für Bisphenol A lag bei 0,01 µg/l.

3.4 Phosphororganische Verbindungen

Die Phosphororganische Verbindung TCPD wurde per Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) bestimmt.

Folgende Geräte kamen zur Anwendung:

- Thermo Finnigan MAT95XL und CTC AS 200 Autosampler
 - Stationäre Phase: Macherey-Nagel Optima XLB, 60 m Länge, 0,25 µm FD, 0,25 mm ID
 - Injektor: Split/Splitless, 260°C Injektortemperatur; Splitlessinjektion, Trägergas Helium 40 cm/min.
 - Temperaturprogramm: 60°C, 3 min. Isotherm – 12°C/min bis 200°C – 5°C/min bis 250°C, 5 min isotherm – 10°C/min bis 300°C, 10 min, isotherm
- Zymark AutoTrace

Als interner Standard wurde D27-Tributylphosphat eingesetzt. Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat lag als Isomerengemisch vor und wurde als Isomerenpeakgruppe integriert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,01 µg/l.

Die Probenahme wurde in 2,5 l-Braunglasflaschen vorgenommen und die Proben waren im Kühlschrank ca. 7 Tage lagerfähig. Die angereicherten Extrakte wurden kühl gelagert.

Zur Probenvorbereitung wurde 1 Liter der Probe mittels Glasfaserfilter filtriert, mit 100 µl internen Standard 1 mg/l D27-TBP-Lsg. versetzt und über das Autotrace-Gerät auf einer HR-P Festphase der Fa. Macherey-Nagel angereichert. Die Festphasen wurden nach Anreicherung im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgte in drei Schritten mit jeweils 1 ml Ethylacetat.

Nach der Anreicherung wurde das Ethylacetat-Eluat unter Stickstoff am Thermostaten (max. 40°C) auf unter 1 ml eingedampft. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat auf 1 ml aufgefüllt und in ein 0,4 ml-Vial transferiert.

Gemessen wurde am MS-System im Selected Ion Monitoring (SIM).

3.5 Komplexbildner

Für die Bestimmung des Komplexbildners EDTA wurde ein definiertes Volumen (50 – 100 ml) der abgesetzten Wasserprobe bis zur Trockne reduziert. Der Komplexbildner wurde zu Butylester umgesetzt, in eine organische Phase überführt und mittels GC-MS detektiert.

Zur Probe wurden 2 ml 1,2-Propylendiamintetraessigsäure (PDTA)-Lösung als Interner Standard gegeben. 100 ml Probe wurden im Trockenschrank zur Trockne gebracht und der Rückstand wurde mit 10 ml Salzsäure (1 mol/l) aufgenommen und quantitativ in ein 12 ml-Probefläschchen (CSB-Röhrchen) überführt. Die Lösung wurde im Heizblock bei 90°C unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 2 ml Veresterungsreagenz versetzt, das Gefäß verschlossen und für mindestens 30 min in den Heizblock gestellt. Das Gefäß wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur geöffnet, 1 ml Kontrollstandard wurde zugegeben und kräftig geschüttelt. Der Inhalt wurde in einen 50 ml-Messkolben überführt, 1 ml NaOH (1 mol/l) zugegeben, das Probengefäß mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült, das Wasser in den Messkolben gegeben und bis zur Marke gefüllt. Der Kolben wurde 1 min kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde der Hexan-Extrakt mit einer 1 ml-Spritze abgenommen und in ein 0,4 ml-Probenvial gegeben.

Folgende Geräte und Einstellungen wurden für die GC-MS-Analytik verwendet:

- Gaschromatograph: HP 6890
- Autosampler: r CombiPAL xt
- Injektionsvolumen: 2 µl splitless
- Injektor: 280°C
- Temperaturprogramm: 60°C (3 min); 10 °C/min auf 280°C (5 min)
- Kapillare: Macherey-Nagel Optima XLB, 60 m Länge, 0,25 µm FD, 0,25 mm ID
- Fluss: 1 ml/min konstant

- Transferline: 280°C

- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL
- Resolution: 10.000
- Ionisierung: EI positiv
- Temperatur Ionenquelle: 240°C
- Scanmethode: MID
- Massenfragmente zur Quantifizierung:
 - EDTA-n-Butylester: 258,1705
 - 1,2-PDTA n-Butylester: 272,1862
- Ionisierung: EI positiv
- Temperatur Ionenquelle: 240°C
- Software: Finnigan ICIS II

Die Bestimmungsgrenze lag bei 1 µg/l.

3.6 Öko- und gentoxikologische Untersuchungen

Zur Untersuchung des ökotoxikologischen Potentials der Probe wurde ein **Algenwachstumshemmtest** mit *Desmodesmus subspicatus* durchgeführt. Einzellige Grünalgen dienen als Modellorganismus für Primärproduzenten des Süßwasserplanktons. Im Wachstumshemmtest werden die Algen dabei unter definierten Bedingungen über mehrere Generationen kultiviert. Bestimmte gelöste Substanzen können dabei konzentrationsabhängig das Algenwachstum hemmen. Der Algenwachstumshemmtest wurde in Übereinstimmung mit DIN38412-33(1991) und DIN EN ISO 8692(2012) durchgeführt. Für den Test wurden Algen der Art *Desmodesmus subspicatus* CHODAT aus eigener Zucht verwendet. Die Empfindlichkeit der Algen gegenüber Chemikalien wird regelmäßig durch Tests mit 3,5-Dichlorphenol festgestellt. In den Untersuchungen wurden die Algen über 72 Stunden zehn verschiedenen Verdünnungen der Proben ausgesetzt (80%, 40%, 20%, 10%, 5%, 2,5%, 1,25%, 0,63%, 0,31% und 0,16%). Der Biomassezuwachs der Algen wurde in 24 Stunden Intervallen mit Hilfe von *in-vivo* Fluoreszenzmessung bei 440nm/690nm bestimmt. Die Wachstumsraten nach 72 Stunden wurden mit Hilfe des *Dunnnett post Hoc test* (einseitig, abnehmend) auf Unterschiede zwischen den Proben und Kontrollen untersucht. Im Falle von statistisch signifikanten Ergebnissen wurden die Ergebnisse auf monotonen Trend mit Hilfe des *Jonckheere-Terpstra test* hin untersucht. Die *family wise error rate* wurde für alle multiplen Vergleiche per *Bonferroni-Holm* Korrektur auf

5% festgelegt. Die verwendeten statistischen Verfahren entsprechen den Vorschlägen der OECD für die Auswertung ökotoxikologischer Tests (OECD 2006).

Des Weiteren wurde ein **Daphnienimmobilisationstest** durchgeführt. Daphnien repräsentieren als Modellorganismen das Zooplankton des pelagischen Süßwassers und reagieren empfindlich auf Xenobiotika und verschiedene Schwermetalle. Im Daphnienimmobilisationstest werden junge, weniger als einen Tag alte, Daphnien einer gelösten Testsubstanz oder einem (verdünnten) Abwasser ausgesetzt. Als Endpunkt des Tests wird der Verlust der Schwimmfähigkeit nach 24 beziehungsweise 48 Stunden ermittelt. Der Daphnienimmobilisationstest wurde grundsätzlich in Übereinstimmung mit DIN 38412-30 (1989) und DIN EN ISO 6341 (2013) durchgeführt. Als Testorganismus wurde *Daphnia magna* STRAUSS aus eigener klonaler Zucht verwendet. Die Empfindlichkeit der Kultur gegenüber Chemikalien wird periodisch durch Tests mit Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) sichergestellt. Als Hälterungsmedium und Verdünnungswasser wurde „Aachener-Daphnien-Medium“ (AdaM) (KLÜTTGEN 1994) verwendet. Im Test wurden die Versuchstiere den Proben gegenüber einer Verdünnungsreihe aus sieben Konzentrationen exponiert. Die eingesetzten Konzentrationen waren für jede Probe 90%, 70%, 50%, 30%, 10%, 5% und 1% Probenanteil. Die Schwimmfähigkeit der Daphnien wurde sowohl nach 24, als auch nach 48 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse der Tests wurden mit Hilfe des *Fisher's exact test* (einseitig, abnehmend) auf statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Proben und den Kontrollen hin untersucht. Im Falle von signifikanten Unterschieden wurden die Effekte mit Hilfe des *Cochran-Armitage test* auf einen monotonen Trend hin untersucht. Die *family wise error rate* wurde für alle multiplen Vergleiche per *Bonferroni-Holm* Korrektur auf 5% festgelegt. Die verwendeten statistischen Verfahren entsprechen den Vorschlägen der OECD für die Auswertung ökotoxikologischer Tests (OECD 2006).

Das genotoxische Potential der Probe wurde mit dem **umu-Test** bestimmt. Mithilfe des umu-Tests gemäß ISO 13892 (2000) kann die genotoxische Wirkung einer Substanz auf Mikroorganismen bestimmt werden. Messparameter ist hierbei die Aktivität bestimmter Reparaturgene. Sie sind Bestandteil der SOS-Antwort, die als Reaktion auf schwere Desoxyribonukleinsäure (DNS)-Schäden eingeleitet wird und die Replikation über DNS-Schäden hinweg um den Preis einer erhöhten Mutationsrate ermöglicht. Die Ergebnisse des mit dem gentechnisch hergestellten Organismus *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 durchgeführten Tests können nicht ohne weiteres auf Eukaryonten übertragen werden, da dem bakteriellen Organismus die metabolisierenden Enzyme fehlen. Durch den Einsatz von Enzymen der Rattenleber (S9-Mix) kann allerdings eine metabolische Aktivierung durchgeführt werden und somit eukaryontische StoffwechsellLeistungen simuliert werden. Jeder Test wird daher in zwei Ansätzen mit und ohne metabolische Aktivierung durchgeführt. Die Auswertung des Tests wird entgegen der Vorgaben der Richtlinie nicht mit der in der

ISO 13892 definierten Induktionsrate, sondern mit der nach BAUN (1999) modifizierten Induktionsrate zur Korrektur von zytotoxischen Effekten durchgeführt.

Zu Bestimmung der andro- und östrogenen Wirkung wurden der *Arxula adenivorans* yeast estrogen screen (**A-YES**) und der *Arxula adenivorans* yeast androgen screen (**A-YAS**) verwendet. Hierzu wurden die Proben nach einer Anreicherung (Faktor 75) über Festphasenextraktion (Oasis HLB) als Extrakte bestimmt. Der A-YES und der A-YAS nutzen die transgene Hefezelle *Arxula adenivorans*. Diese Hefezelle enthält für den A-YES das Gen für den humanen Östrogenrezeptor α (hER α) und für den A-YAS das Gen für den humanen Androgenrezeptor (hAR). Das zusätzlich vorhandene Reporter-gen kodiert für das Enzym Phytase, welches bei Anwesenheit von östrogen/androgen aktiven Substanzen durch einen gebundenen und dimerisierten Rezeptor aktiviert wird. Die so gebildete Phytase wird anschließend ins Medium sezerniert (Abbildung 3-1). Mittels einer Enzym-Substrat-Reaktion erfolgt anschließend die photometrische Detektion im Mikrotiterplatten-Format.

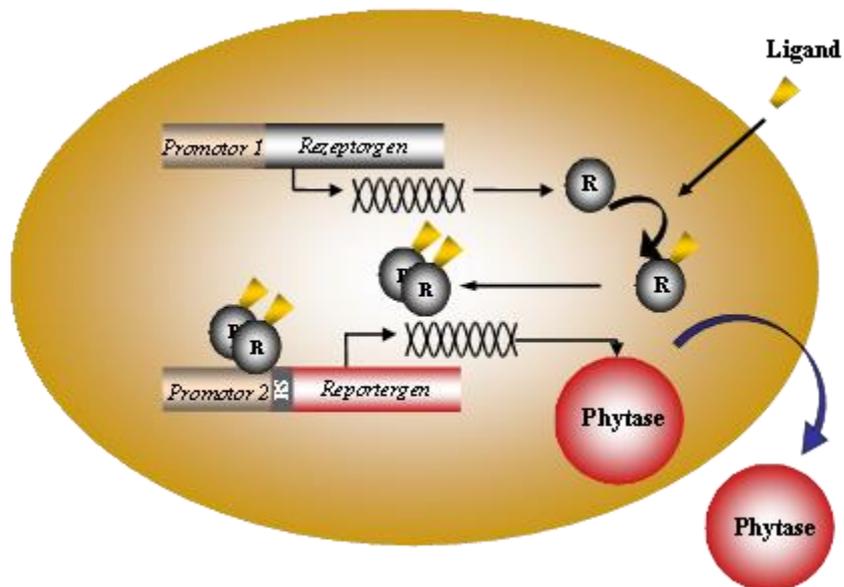


Abbildung 3-1: *Arxula adenivorans* Hefezelle (allgemein, R – Rezeptor; RS – regulatorische Sequenz).

Für den A-YES und den A-YAS Assay wurden die Hefezellen zusammen mit der Probe und Medium in 96er Deepwellplatten für 24 h bei 30 C und 750 rpm in einem Gesamtvolumen von 500 μ l inkubiert. Anschließend wurden die Zellen abzentrifugiert und 50 μ l des Überstandes in eine 96er Mikrotiterplatte überführt. Hier wurden 50 μ l des Substrates p-Nitrophenylphosphat hinzugegeben und eine weitere Stunde bei 37°C inkubiert. Nach der Zugabe von Natronlauge wurde die gelbe Färbung mit einem Plattenphotometer bei einer Wellenlänge von 405 nm bestimmt (Abbildung 3-2). Dabei wurden mit jedem Analysenkit zwei Kalibrationsreihen zusammen mit bis zu vierzig Proben in Doppelbestimmung untersucht.

Die Auswertung der Messwerte erfolgte mit der zugehörigen Software BioVal

(new_diagnostics GmbH, Freising/D). Die Ergebnisse werden als Estradiol-Equivalente (EEQ) bzw. 5 α -Dihydrotestosteron Equivalente (DHTEQ) in ng/L dargestellt.

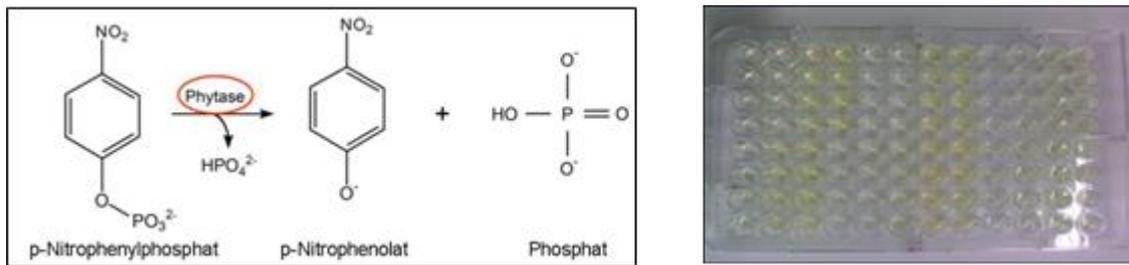


Abbildung 3-2: Enzym-Substrat-Reaktion und Bild einer typischen Mikrotiterplatte

3.7 Mikrobiologische Untersuchungen

Die **bakteriologische Testbatterie** umfasste die Bestimmung der in den Proben vorhandenen Kolonien bildenden Einheiten (KBE) für *Escherichia coli* beziehungsweise coliforme Bakterien, für Enterokokken (Fäkalstreptokokken) sowie für sulfitreduzierende, anaerobe Sporenbildner (im wesentlichen *Clostridium spp.*). Die Auszählung spezifischer Kolonien erfolgte nach DIN EN ISO 8199 (2008), in der Regel über die unverdünnte und eine 1:10 verdünnte Probe. Die Erfassung von *E. coli* bzw. coliformer Bakterien erfolgt nach DIN EN ISO 9308-1 (2009) durch Kultivierung auf Tergitol-7-Agar mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) nach Filtration über einen Membranfilter (Porengröße 0,45 μm). Abweichend zur Normenvorgabe wurde die Inkubationszeit auf Grund der hohen erwarteten Belastung auf 24 Stunden bei 37°C plus 24 Stunden bei Raumtemperatur verringert. Die Differenzierung von typischen Kolonien erfolgte visuell durch Morphologie und Agarfärbung, nicht aber durch Test auf Oxidase- und Indolbildung. Die Quantifizierung der Enterokokken wurde nach DIN EN ISO 7899-2 (2000) in zwei Stufen durchgeführt. Nach Membranfiltration (Porengröße 0,45 μm) erfolgte eine Kultivierung auf einem Natriumazid und 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid-haltigen Agar (Typ Slanetz und Bartley) für zwei Tage bei 36°C und dann auf einem Galle-Äsculin-Azid-Agar für vier Stunden bei 44°C. Rote beziehungsweise rosafarbene Kolonien, welche auf dem gallehaltigen Medium innerhalb von zwei Stunden eine gelbbraune bis schwarze Färbung zeigen, wurden als Enterokokken gezählt. Clostridien wurden nach den Vorgaben der Trinkwasserverordnung (Anl. 5 Teil 1 Abs. 1 lit. E TrinkwV) bestimmt. Nach Membranfiltration (Porengröße 0,2 μm) erfolgte die Bebrütung auf mCP-Agar bei 44°C für zwei Tage unter anaeroben Bedingungen. Dunkelgelbe Kolonien, die nach einer Bedampfung mit Ammoniumhydroxid über eine Dauer von 20 bis 30 Sekunden rosafarben oder rot werden, wurden als Clostridien gezählt.

Viren in Abwasserproben wurden mit Hilfe der virus adsorption elution (VIRADEL) Methode aufkonzentriert (HAMZA et al. 2009). Die Viren binden aufgrund ihrer spezifischen

Oberflächenladung an einen negativ geladenen Membranfilter. Dadurch wurde das Volumen von 10 l auf 5 ml reduziert. Nach der Konzentrierung der Wasserproben wurden die viralen Nukleinsäuren mit Hilfe eines kommerziellen Kits aus 200 µl konzentrierter Probe extrahiert. Spezifische Primer und Sonden (Tabelle 3-1) der jeweiligen enteralen humanpathogenen Viren wurden für die quantitative Untersuchung mittels quantitative real time polymerase chain reaction (qRT-PCR) der Abwasserproben eingesetzt.

Die Nachweisgrenzen der qRT-PCR zur Quantifizierung der Viren sind wie folgt:

- humane Adenoviren (Nachweisgrenze: 5 gen. equ./Ansatz)
- humane Polyomaviren (Nachweisgrenze: 5 gen. equ./Ansatz)
- Enteroviren (Nachweisgrenze: $5,0 \times 10^1$ gen. equ./Ansatz)
- Noroviren (Nachweisgrenze 12,5 gen. equ./Ansatz)

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die Primer/Sonden, die für die qRT-PCR eingesetzt wurden.

Tabelle 3-1: Primer/Sonden für die Real-Time PCR

Virus	Zielgen	Primer bzw. Sonde	Sequenz 5'-3'
humane Adenoviren	Hexon	AQ1 AQ2 Ad-Sonde	GCC ACG GTG GGG TTT CTA AAC TT GCC CCA GTG GTC TTA CAT GCA CAT C tgc acc aga ccc ggg ctc agg 14act cc ga
humane Polyomaviren	VP1	PV-TMFOR PV-BACK PV-Sonde	TCT ATT ACT AAA CAC AGC TTG ACT GGT GCC AAC CTA TGG AAC AG tgg aaa gtc ttt agg gtc ttc tac ctt
Enteroviren	5' UTR	EV2 460 EV2 619 EV-Sonde	GTC CTC CGG CCC CTG AAT GCG ATT GTC ACC ATA AGC AGC CA acg gac acc caa agt agt cgg ttc cgc
Norovirus GII	ORF1-RF2 junction	JJV2F COG2R RING2-TP Sonde	CAA GAG TCA ATG TTT AGG TGG ATG AG TCG ACG CCA TCT TCA TTC ACA Tgg gag ggc gat cgc aat ct

Bei der verwendeten Analyseverfahren ist zu beachten, dass mittels qRT-PCR keine Aussage zur Infektiosität der Viren möglich ist, da nur DNS gemessen wird. Demnach kann auch von Viren, deren Virenkapsid geschädigt ist, und die somit nicht infektiös sind, die DNS gemessen werden, da diese intakt bleibt.

4 Beschreibung der Versuchsanlage

Im Folgenden wird die Pilotanlage der Fa. Ozonia/Degremont Technologies Ltd. (Dübendorf, Schweiz) beschrieben, in der alle AOP-Versuche durchgeführt wurden. Es werden zunächst eine Übersicht über die Strömungswege von Wasser und Ozon innerhalb der Pilotanlage und ein Überblick über die Einbindung der Pilotanlage in den Kläranlagenbetrieb gegeben. Anschließend werden die einzelnen Anlagenkomponenten der AOP-Pilotanlage im Detail beschrieben, bevor abschließend die verwendeten Filter dargestellt werden.

4.1 Übersicht

Abbildung 4-1 zeigt den Aufbau der Pilotanlage. Das in der Anlage zu behandelnde Abwasser wird zunächst in einen Vorlagebehälter gefördert. Aus dem Vorlagebehälter wird das Wasser in den Reaktorkreislauf gepumpt. In diesem durchläuft es einen Injektor und einen statischen Mischer, bevor es in den UV-Reaktor gefördert wird. Nach dem UV-Reaktor strömt das Wasser durch einen Ausgasreaktor, bevor es in den Ablauf bzw. zurück in den Kreislauf gelangt.

Zur Ozongenerierung wird zunächst im Sauerstoffgenerator aus Umgebungsluft Sauerstoff angereichert. Aus dem Sauerstoff wird anschließend im Ozongenerator Ozon produziert, welches durch den Injektor in den Wasserstrom injiziert wird. Nicht verbrauchtes gasförmiges Ozon wird aus dem Ausgasreaktor abgezogen und über einen Restozonvernichter geführt. Hierdurch wird garantiert, dass kein Ozon die Anlage verlässt.

Das Wasserstoffperoxid wird mittels einer Dosierpumpe aus einem Kanister kurz vor dem statischen Mischer in die Leitung des Reaktorsystems gepumpt. Der statische Mischer mischt anschließend das Wasserstoffperoxid in den Wasserstrom ein.

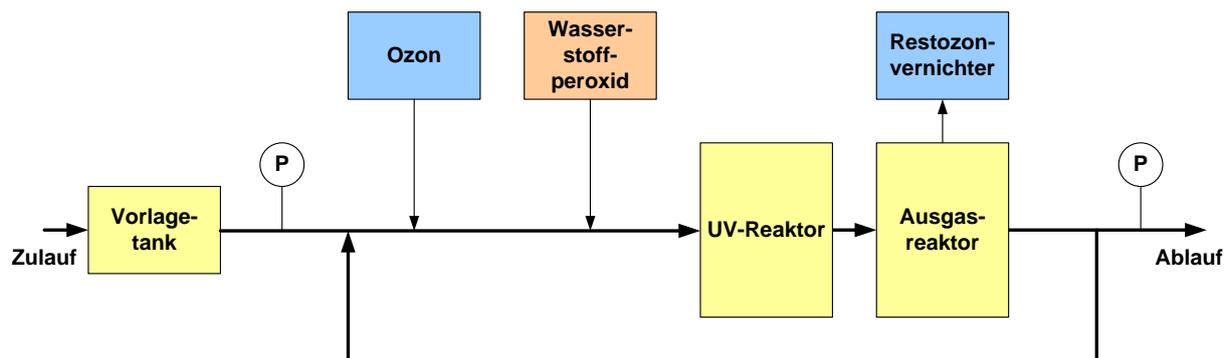


Abbildung 4-1: Fließbild der Pilotanlage (P – Probenahmestelle)

Als Zulauf zur Pilotanlage wurden zwei verschiedene, mechanisch-biologisch behandelte Abwässer verwendet. Zum einen wurde Abwasser der HTK und zum anderen Abwasser der KA Neuss-Süd eingesetzt (Abbildung 4-2). Die Abwässer konnten mit einem DynaSand®-

Filter wenn notwendig vorfiltriert werden. Zudem wurde zeitweise im Ablauf der Pilotanlage bei Versuchen mit HTK-Abwasser ein Anthrazitfilter betrieben (siehe Kapitel 4.3).

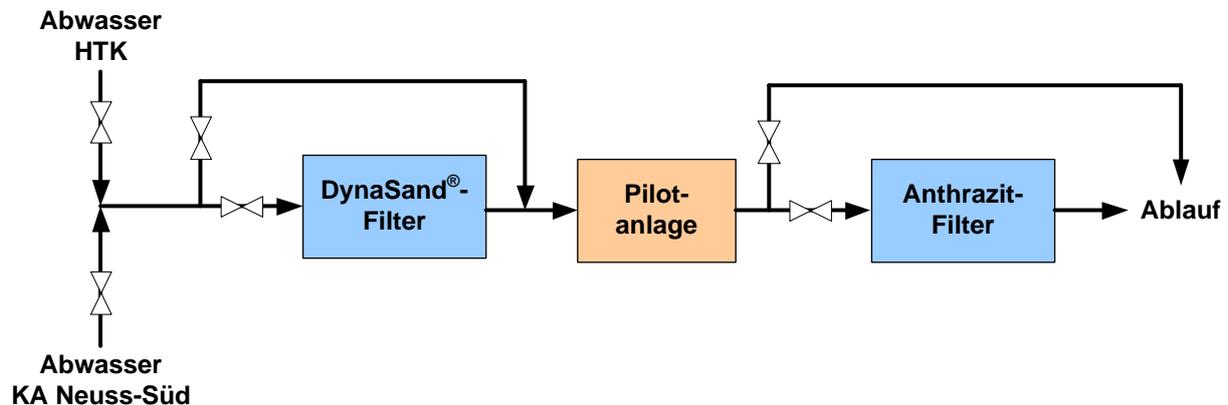


Abbildung 4-2: Fließbild des Versuchsaufbaus

4.2 Beschreibung der einzelnen Anlagenkomponenten

4.2.1 Sauerstoffgenerator

Der für die Ozonerzeugung benötigte Sauerstoff wird in der Pilotanlage mittels Druckwechsel-Adsorption (engl. pressure swing adsorption, PSA) in einem Sauerstoffgenerator (Onyx PSA Oxygen Generator, Fa. AirSep Corporation, Buffalo, USA) aus Umgebungsluft angereichert. Dabei wird Umgebungsluft gefiltert und komprimiert. Die komprimierte Luft wird anschließend gekühlt und in jeweils eine von zwei Adsorptionskammern geführt. Hier befindet sich ein keramisches Molekularsieb, an welchem Stickstoff zurückgehalten wird. Somit verlässt fast ausschließlich Sauerstoff die Adsorptionskammer.

Während aus der einen Adsorptionskammer der Sauerstoff angereichert wird, wird in der anderen Adsorptionskammer der Druck herabgesetzt. Dadurch desorbiert der im vorherigen Schritt adsorbierte Stickstoff. Der desorbierte Stickstoff verlässt die Adsorptionskammer und wird verworfen. Anschließend wird wieder Umgebungsluft gefiltert und komprimiert, um Sauerstoff anreichern zu können und der Kreislauf beginnt von neuem. Die beiden Adsorptionskammern sind miteinander verschaltet, so dass kontinuierlich Sauerstoff abgegeben wird und somit ein konstanter Sauerstoffstrom gewährleisten ist. Der Sauerstoff hat eine Reinheit von >90% und verlässt die Adsorptionskammer durch einen Druckregler.

4.2.2 Ozongenerator

Aus dem vorher produzierten Sauerstoff wird in einem Ozongenerator (OZAT CFS-1 2G, Fa. Ozonia, Dübendorf, Schweiz) mittels stiller elektrischer Entladung Ozon hergestellt.

Dabei strömt der Sauerstoff durch den Entladungsspalt zwischen einer Hochspannungselektrode, die von einem Dielektrikum und einer Erdungselektrode umgeben ist. Durch das

Anlegen einer hohen Spannung an der Hochspannungselektrode kommt es zu elektrischen Entladungen im Entladungsspalt, wodurch die Sauerstoffmoleküle gespalten werden. Die somit generierten Sauerstoffatome können mit verbleibenden Sauerstoffatomen zu Ozon reagieren.

Nur ein Bruchteil der für die stille elektrische Entladung verwendeten Energie wird zur Ozonherstellung gebraucht, so dass während des Prozesses viel Wärme entsteht. Diese wird über eine Wasserkühlung abtransportiert.

Der Ozongenerator kann zwischen 6 und 10 Gew.-% Ozon herstellen bzw. 58 bis 75 g/h produzieren. Da die somit produzierten Ozonmengen für manche zu erzielenden Ozonkonzentrationen zu hoch sind, ist eine zusätzliche Gasleitung installiert worden, welche direkt zum Restozonvernichter führt. Durch das entsprechende Einstellen von Ventilen kann der in den Reaktor geführte Ozonstrom der gewünschten Konzentration angepasst werden.

4.2.3 Ozoneintragssystem und Restozonvernichter

Für den Ozoneintrag wurde ein Injektor verwendet (FVP, Fa. Körting, Hannover, Deutschland). Dieser besteht aus einer Venturi-Düse mit verengtem Querschnitt, in der die Geschwindigkeit des durchfließenden Wassers erhöht wird. Zusätzlich wird im Bereich der Düse die Leitung des gasförmigen Ozons zugeführt. Durch den aufgrund der erhöhten Fließgeschwindigkeit in der Düse entstehenden Unterdruck wird das gasförmige Ozon angesaugt und mit der Flüssigkeit vermischt.

Der Injektor muss bei einem Druck von ca. 5 bar bzw. einem Volumenstrom von ca. 500 l/h betrieben werden. Dieser Vordruck wurde durch die Recyclepumpe (Typ CRN 1-9, Fa. Grundfos, Erkrath, Deutschland) zur Verfügung gestellt.

Das Restozon in dem den Reaktor verlassenden Gas, wird thermisch vernichtet (Thermischer Restozonvernichter ODT, Fa. Ozonia, Dübendorf, Schweiz). Es wird dabei durch eine Heizungskammer mit Heizelementen geführt und bei Temperaturen von 455-475°C im Bruchteil einer Sekunde zerstört.

4.2.4 UV-Reaktor und Ausgasreaktor

Das Reaktorsystem besteht aus einem UV-Reaktor mit einem elektrischen Kontrollfeld (LP150, Fa. Triogen, Glasgow, Schottland) und einem Ausgasreaktor. Die jeweils zylindrischen Reaktoren haben Volumina von 19,6 l (UV-Reaktor) und 14,6 l (Ausgasreaktor).

Der UV-Reaktor ist mit einer Niederdrucklampe ausgestattet, deren Leistung einstellbar ist. Ein UV-Sensor misst die Strahlungsleistung an der Reaktoraußenwand.

4.2.5 Wasserstoffperoxid-Dosierung

Die Wasserstoffperoxidlösung wurde aus einem Vorlagebehälter mittels einer Membranpumpe (Delta, Fa. Prominent, Heidelberg, Deutschland) in das Reaktorsystem gepumpt. Die verwendete Wasserstoffperoxidlösung wurde aus 35%-igem Wasserstoffperoxid (HYPROX. 350, Fa. Degussa AG, Hanau, Deutschland) durch Verdünnung mit destilliertem Wasser hergestellt.

Sank der Füllstand im Vorlagebehälter zu stark ab, schaltete sich die Pumpe automatisch ab und löste einen Alarm aus. Der Vorlagebehälter wurde gemäß der Gefahrgutverordnung in einer Sicherheitswanne gelagert, damit im Fall des Austritts von H_2O_2 dieses keine Gefährdung darstellte.

4.3 Verwendete Filter

Ein kontinuierlich arbeitender DynaSand[®]-Filter (Fa. Nordic Water GmbH, Neuss, Deutschland) wurde verwendet, um das der Pilotanlage zugeführte Wasser zu filtrieren. Die folgende Erläuterung des Funktionsprinzips des DynaSand[®]-Filters bezieht sich auf Abbildung 4-3 und die darin verwendeten Zahlen. Das zu filtrierende Wasser (1) durchströmt das sich im Filter von oben nach unten bewegendes Filterbett (3) von unten (2) nach oben (4). Das Filtermaterial wird dabei kontinuierlich in einem Wäscher (6) mit Filtrat gereinigt und die dabei anfallenden suspendierten Stoffe werden kontinuierlich mit dem Spülwasser entfernt (8). Der verunreinigte Sand wird durch eine Mammutpumpe zum Wäscher gefördert (5) und wird nach der Reinigung dem Filterbett zurückgeführt (7).

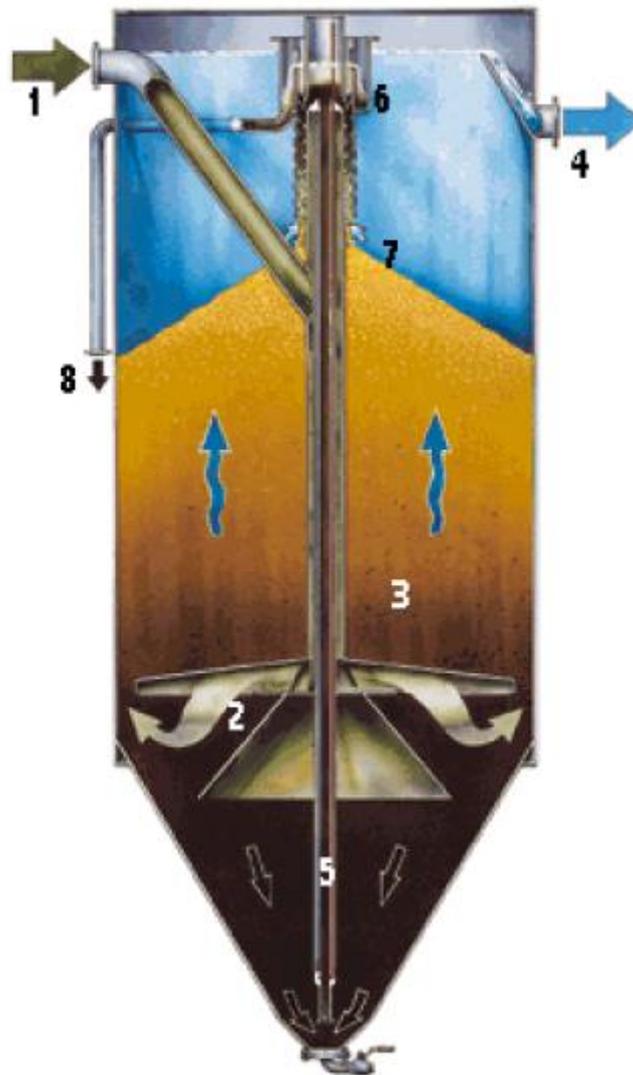


Abbildung 4-3: Funktionsweise des DynaSand®-Filters (NORDIC WATER 2001). Erläuterungen zu den Zahlen befinden sich im Text

Der verwendete DynaSand®-Filter hat eine Filterfläche von $0,3 \text{ m}^2$ und es wurde Sand mit einer Körnung von $0,71\text{-}1,25 \text{ mm}$ verwendet, für den eine Sandsinkgeschwindigkeit von $5\text{-}7 \text{ mm/min}$ im Filter eingestellt wurde.

Der Anthrazitfilter im Ablauf der Pilotanlage wurde als abwärts durchströmter Mehrschichtfilter mit Anthrazit und Filtersand betrieben. Hierzu wurde Anthrazit einer bestehenden Filtrationsanlage im Ablauf einer kommunalen Kläranlage entnommen und für die Versuche verwendet. Der Filter wurde nicht belüftet und nach Arbeitsblatt ATV-A 203 (1995) rückgespült. Der Durchmesser beträgt 155 mm und die Höhen der Anthrazit- und Sandschicht betragen 500 bzw. 300 mm . Diese sind damit halb so hoch wie Höhen, die im Arbeitsblatts ATV-A 203 (1995) angegeben werden (Abbildung 4-4). Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug 5 m/h bei einer Aufenthaltszeit von 10 min .

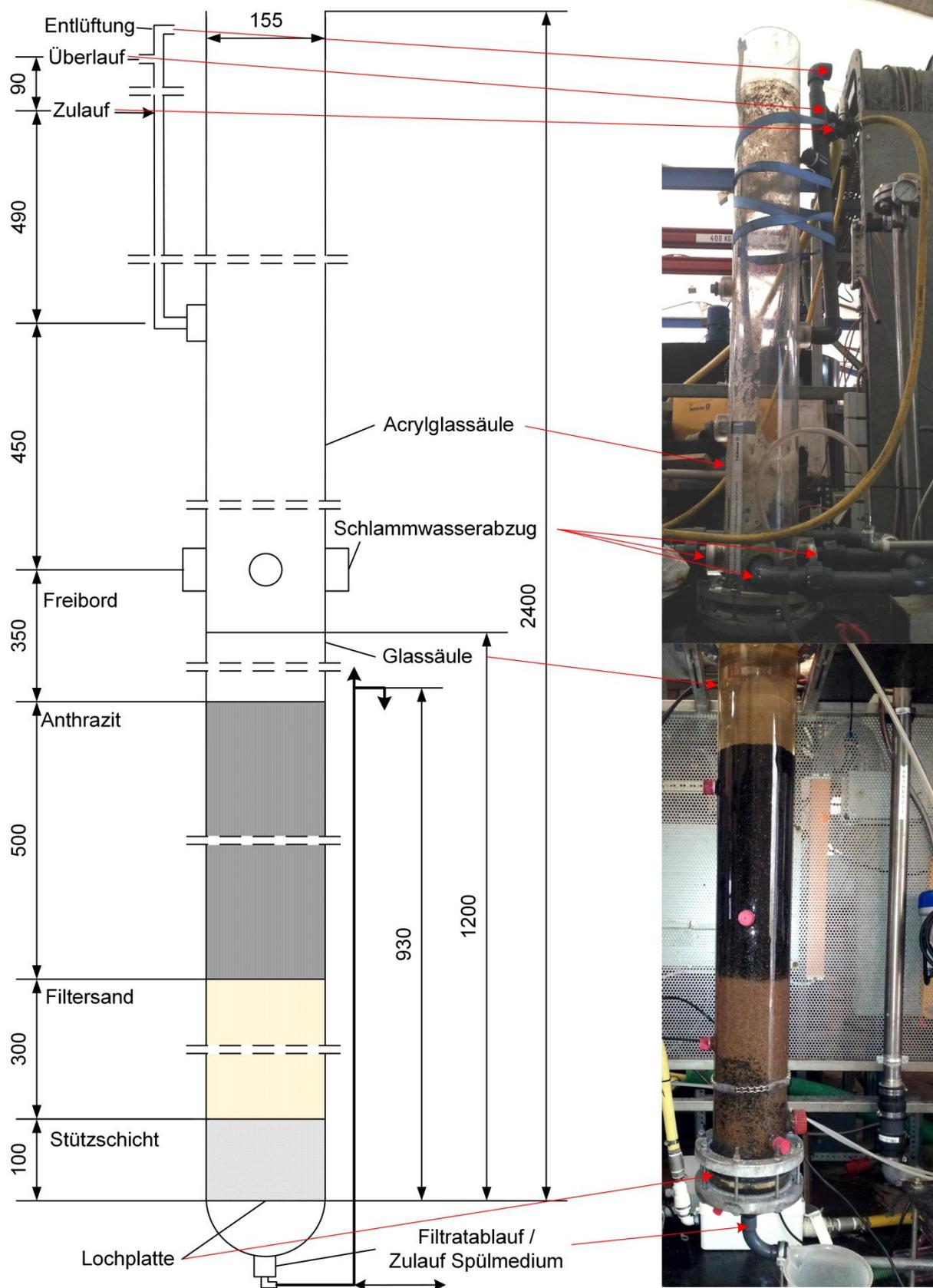


Abbildung 4-4: Anthrazitfilter im Ablauf der Pilotanlage (Angaben in mm)

5 Einfahren der Versuchsanlage und Grundlagen

Im Folgenden wird beschrieben, wie die einzelnen Anlagenteile getestet wurden, um gewünschte Versuchseinstellungen zu erzielen.

5.1 Verweilzeitverhalten

Um die mit der Versuchsanlage erzielten Ergebnisse reaktionstechnisch einordnen zu können, muss das Verweilzeitverhalten der Anlage bekannt sein. Um dieses zu ermitteln bzw. einzustellen, wurden Versuche nach der Stufen-Methode durchgeführt. Dabei wurde der Farbstoff Eosin Y (Fa. Sigma Aldrich, Saint Louis, USA) ab einem definierten Zeitpunkt dauerhaft in den Zulauf zur Versuchsanlage zugegeben. Aus dem Verlauf der Konzentration bzw. Absorption des Farbstoffes im Ablauf des Reaktors kann dann direkt auf die Verweilzeitsummenfunktion ($F(t)$) geschlossen werden (Gleichung (5-1)). Diese beschreibt den Anteil des Ablaufs, der eine Zeit kleiner t im Reaktor verbracht hat.

$$F(t) = \frac{A(t)}{A_f} \quad (5-1)$$

mit:

$F(t)$ Verweilzeitsummenfunktion [-]

$A(t)$ Absorption zum Zeitpunkt t [-]

A_f Absorption des Farbstoffes [-]

Die mittlere Verweilzeit ergibt sich ebenfalls aus der gemessenen Absorption (Gleichung (5-2)).

$$t_M = \frac{\int_0^{\infty} t A(t) dt}{\int_0^{\infty} A(t) dt} \quad (5-2)$$

mit:

t_M Mittlere Verweilzeit [min]

Unterschreitet die mittlere Verweilzeit des Farbstoffes die hydraulische Verweilzeit, liegt ein Totvolumen vor, das sich negativ auf die Reaktorcharakteristik auswirkt, da das Reaktionsverhalten keinem Reaktortyp zugeordnet werden kann. Tabelle 5-1 zeigt die durchgeführten Versuche zum Verweilzeitverhalten und die daraus berechneten mittleren Verweilzeiten bzw. Totvolumina.

Für die folgenden AOP-Versuche wurden ein Volumenstrom von 200 l/h sowie eine Rezirkulation von 500 l/h gewählt (Versuchsnr. 10, Tabelle 5-1), da der Reaktor bei diesen

Einstellungen einem ideal durchmischten Rührkessel sehr nahe kommt und zusätzlich eine ausreichend hohe Reaktionszeit gewährleistet wird.

Tabelle 5-1: Versuche zur Verweilzeitverteilung mit der Versuchsanlage (VWZ – Verweilzeit).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{Zu} [l/h]	250	250	0	0	0	30	500	250	250	200
$Q_{Recycle}$ [l/h]	500	500	450	450	452	500	500	500	500	500
$c_{Eosin, Vorlage}$ [g/l]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5
Q_{Eosin} [l/h]	5,1	5,3	5,4	5,4	5,4	5,3	5,1	5,1	5,1	5,1
Hydraulische VWZ [min]	8,3	8,3	4,6	4,6	4,6	59,8	4,2	8,3	8,3	10,3
mittlere VWZ [min]	6,1	7,6	2,8	2,4	4,3	30,9	2,8	7,3	7,5	9,5
Varianz [min ²]	28,4	54,1	3,4	2,3	3,5	479,3	3,4	50,6	58,8	70,2
Anzahl Kessel [-]	1,3	1,1	2,3	2,6	5,2	2,0	2,4	1,0	1,0	1,3
$V_{Reaktion}$ [l]	25,3	31,5	20,9	18,2	32,4	15,4	23,6	30,3	31,2	31,6
$V_{Totraum}$ [l]	9,9	3,7	14,3	17,0	2,8	19,8	11,6	4,9	4,0	3,6

5.2 Ozoneintrag

Ozon wird in der Versuchsanlage aus Sauerstoff hergestellt und liegt somit zunächst in der Gasphase vor. Um mit Wasserinhaltsstoffen reagieren zu können, muss das Ozon aus der Gasphase mit den Wasserinhaltsstoffen der Wasserphase in Kontakt gebracht werden. Ein effizienter Stoffübergang ist somit Voraussetzung für eine effiziente Reaktion.

Der Stoffübergang kann nach der Zweifilmtheorie beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass sich die übergehende Komponente an der Phasengrenze mit der jeweiligen Phase im Gleichgewicht befindet. Somit bleibt an der Phasengrenze die den Gleichgewichtskonzentrationen entsprechende Konzentrationsdifferenz erhalten. Dementsprechend wird der von der Gas- in die Flüssigphase übergehende Stoffstrom nach Gleichung (5-3) beschrieben.

$$r = k_L a \cdot (c_L^* - c_L) \quad (5-3)$$

mit:

- r Stoffstrom [mg/(l·s)]
- $k_L a$ Massentransferkoeffizient [1/s]
- c_L Konzentration in der flüssigen Phase [mg/l]
- c_L^* Sättigungskonzentration [mg/l]

Aufgrund des geringen Volumens und der geringen Höhe des Reaktors wurde zur Bestimmung der Sättigungskonzentration als Näherung ein Durchschnittswert nach Gleichung (5-4) errechnet (GOTTSCHALK et al. 2010).

$$c_L^* = \frac{c_{G,0} - c_G}{2 \cdot H_C} \quad (5-4)$$

mit:

$c_{G,0}$ Konzentration im zuströmenden Gas [mg/l]

c_G Konzentration im abströmenden Gas [mg/l]

H_C Henrykonstante von Ozon [-]

Die Henrykonstante wurde dabei nach Gleichung (5-5) berechnet (GOTTSCHALK et al. 2010).

$$H_C = 10^{0,25+0,013 \cdot T} \quad (5-5)$$

mit:

T Temperatur [°C]

Letztlich lässt sich durch eine Massenbilanz um den Ozonreaktor der in die Flüssigphase übergehende Ozonstrom r berechnen.

$$r = \frac{Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,Zu} - c_{O_3,Ab})}{V} \quad (5-6)$$

Setzt man diesen in Gleichung (5-3) ein, lässt sich der Massentransferkoeffizient errechnen.

Zur weiteren Beurteilung des Ozoneintrags wurden weiterhin die Dosis (d), der Eintrag (e), die Zehrung (z) und die spezifische Zehrung (z_s) hinzugezogen. Diese sind wie folgt definiert.

$$d = \frac{Q_{O_3} \cdot c_{O_3,Zu}}{Q_{Zu}} \quad (5-7)$$

$$e = \frac{Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,Zu} - c_{O_3,Ab})}{Q_{Zu}} \quad (5-8)$$

$$z = \frac{Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,Zu} - c_{O_3,Ab})}{Q_{Zu}} - c_{O_3,L} \quad (5-9)$$

$$z_s = \frac{z}{c_{DOC,0}} \quad (5-10)$$

Tabelle 5-2 zeigt die für Abwasser und Leitungswasser ermittelten Daten. Diese liegen im Bereich der für ähnliche Systeme genannten Angaben (GOTTSCHALK et al. 2010).

Tabelle 5-2: Versuche zur Bestimmung des Stoffübergangs von Ozon

Medium	Leitungswasser	Ablauf Nachklärung HTK
Q_{Zu} [l/h]	250	250
Q_{Gas} [l/h]	25	25
$c_{O_3, gas, Zu}$ [g/Nm ³]	71	73
$c_{O_3, gas, Ab}$ [g/Nm ³]	14	0
$c_{O_3, L}$ [mg/l]	0,49	0,16
H [-]	2,51	2,78
c_L^* [mg/l]	11,30	13,15
$k_L a$ [1/s]	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$
r [mg/(l·s)]	$5,24 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$
d [mg/l]	8,77	9,03
e [mg/l]	7,00	9,02
z [mg/l]	6,51	8,86

5.3 Wasserstoffperoxid dosierung

Um gewünschte Wasserstoffperoxidkonzentrationen im Reaktionssystem einstellen zu können, wurde die verwendete Dosierpumpe bei verschiedenen Einstellungen untersucht. Dazu wurde bei jeweils einem Hubvolumen die Hubfrequenz variiert. Für die jeweilige Einstellung wurde gemessen, welches Flüssigkeitsvolumen in einem bestimmten Zeitraum aus einem Vorlagebehälter gezogen wurde. Daraus konnte dann der jeweils geförderte Volumenstrom ermittelt werden (Abbildung 5-1).

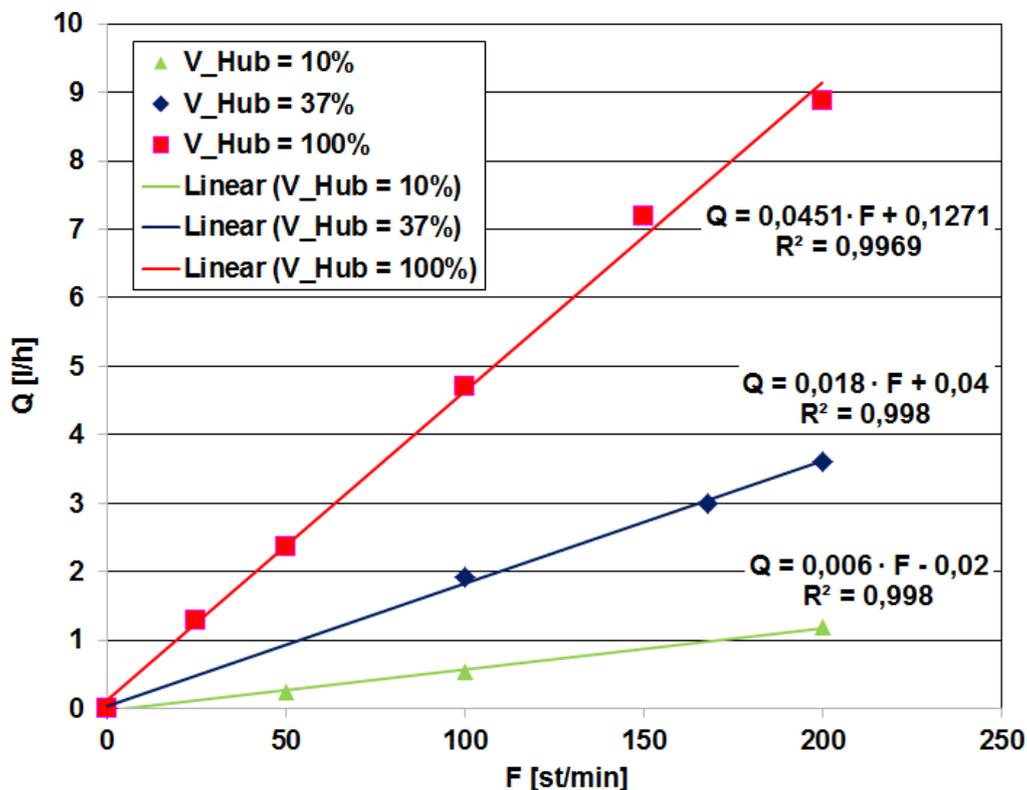


Abbildung 5-1: Versuche zur Bestimmung des Volumenstroms der Wasserstoffperoxidpumpe

Ist die Wasserstoffperoxidkonzentration der Vorlage bekannt, können anhand der mit Abbildung 5-1 ermittelten Gleichungen die gewünschten Konzentrationen im Reaktionssystem eingestellt werden.

Es stand 35%-iges Wasserstoffperoxid (Hyprox350, Fa. Degussa AG, Hanau, Deutschland) zur Verfügung. Eine direkte Verwendung des 35%-igen Wasserstoffperoxids war aufgrund der Förderleistung der Dosierpumpe nicht möglich. Daher wurde für die jeweiligen Versuche die Stammlösung verdünnt. Diese verdünnten Lösungen konnten anschließend in das Reaktorsystem gepumpt werden.

Die Dosierung erfolgte dabei bei UV/H₂O₂ nach der DOC-Konzentration (Gleichung (5-11)) und bei O₃/H₂O₂ nach der Ozonkonzentration (Gleichung (5-12)).

$$d_{s,H_2O_2} = \frac{Q_{H_2O_2} \cdot c_{H_2O_2,Zu}}{Q_{Zu} \cdot c_{DOC,0}} \quad (5-11)$$

$$\frac{d_{s,H_2O_2}}{z} = \frac{\frac{Q_{H_2O_2} \cdot c_{H_2O_2,Zu}}{Q_{Zu} \cdot c_{DOC,0}}}{\frac{Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,Zu} - c_{O_3,Ab})}{Q_{Zu}} - c_{O_3,L}} \quad (5-12)$$

5.4 UV-Lampenleistung

Entscheidend für einen Stoffabbau bzw. für die Desinfektion ist die von einer UV-Lampe applizierte Raumbestrahlung (Fluenz), für welche sich in technischen Anwendungen der Ausdruck UV-Dosis (H₀) etabliert hat.

Die UV-Dosis wird in der Regel biosimetrisch ermittelt (DVGW 2006). Da für den verwendeten UV-Reaktor Ergebnisse einer CFD-Simulationen vorlagen, wurden alternativ anhand dieser Ergebnisse die UV-Dosen ermittelt. Zusätzlich konnte anhand der Lampeneinstellung die Leistung der Lampe verändert werden (Abbildung 5-2). Hierdurch war es möglich die applizierte UV-Dosis, die von der Transmission des jeweiligen Abwassers abhängt, zu variieren.

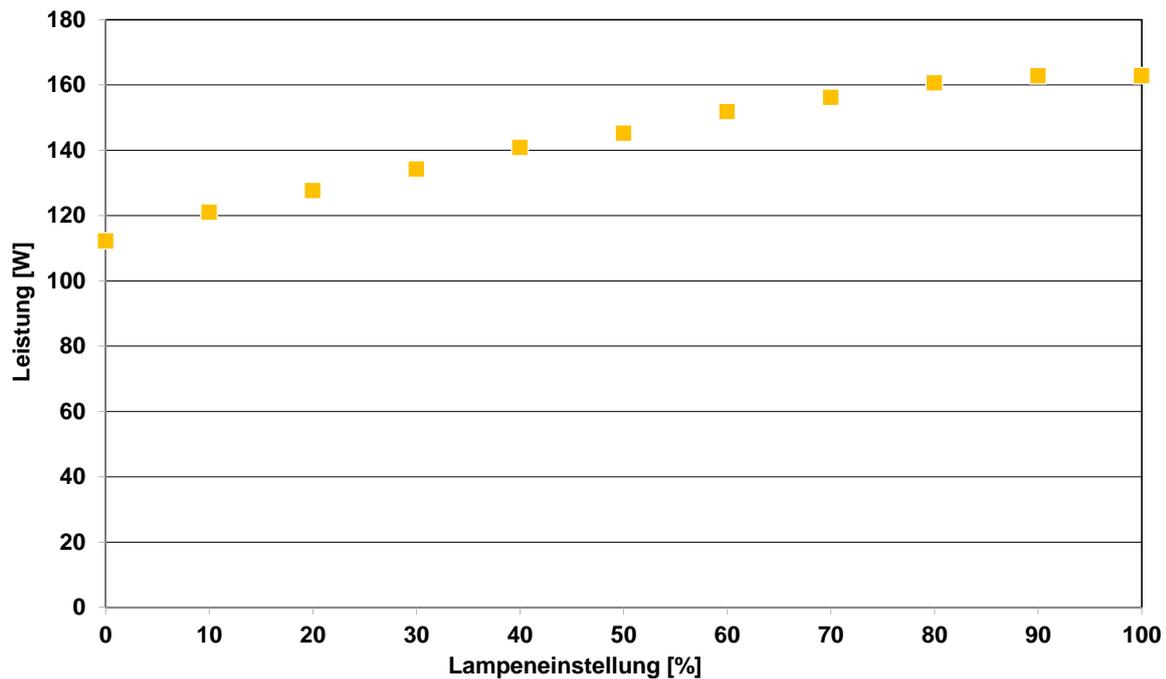


Abbildung 5-2: Versuche zur Bestimmung der Strahlerleistung.

5.5 Energiebedarf einzelner Komponenten

Der Energiebedarf der Ozonung, UV-Bestrahlung bzw. Wasserstoffperoxiddosierung wurde für die jeweiligen Versuche berechnet. Dabei wurde der Energieverbrauch der UV-Einheit anhand einer Strommesszange ermittelt (Abbildung 5-2). Die darin enthaltene Leistung der Bedieneinheit der UV-Einheit beträgt 51 W und wurde gemessen, indem die Lampe ausgeschaltet wurde. Die Leistung der Bedieneinheit bleibt bei weiteren Berechnungen unberücksichtigt. Laut Herstellerangaben beträgt die Strahlungsleistung des verwendeten Strahlers 43 W. Somit beträgt der Anteil der Strahlungsleistung des verwendeten Strahlers ca. 40% des Energieverbrauchs der UV-Lampe.

Für die Ozonung und Wasserstoffperoxiddosierung wurden Literaturwerte hinzugezogen. Für jede Ozondosis wurde angenommen, dass der Ozongenerator für diese entsprechende Dosis ausgelegt wurde, um die Maßstabseinflüsse des Versuchsgenerators zu minimieren. Somit wurde ein spezifischer Energieverbrauch von 15 kWh/kg_{O₃} berücksichtigt. Dieser Wert berücksichtigt den Stromverbrauch der Ozonung auf einer Kläranlage (Ozonproduktion aus Sauerstoff, Kühlung, Restozonvernichter, Messgeräte) und zusätzlich den Energieverbrauch für die Sauerstoffproduktion und den –transport (ABEGGLEN et al. 2009). Zur Berechnung des Energiebedarfs wird also davon ausgegangen, dass Sauerstoff extern produziert wird, und zur Kläranlage transportiert wird. Unberücksichtigt bleiben ein eventuell notwendiges Hebewerk zur Förderung des Abwassers zur Behandlungsstufe und eine mögliche

Abwasser-Nachbehandlung, die stark von den örtlichen Bedingungen auf den jeweiligen Anlagen abhängen.

Der Energiebedarf von Wasserstoffperoxid beträgt nach Daten der ecoinvent Datenbank 1,27 kWh/kg_{H₂O₂} (ECOINVENT 2010). Dieser Wert wurde für die Berechnungen verwendet. Berücksichtigt werden dabei der Strom zur Wasserstoffperoxidproduktion und der Strombedarf für die Vorketten der Inputstoffe zur Wasserstoffperoxidproduktion (Aluminiumoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Antrachinon). Vernachlässigt wurden anorganische Chemikalien, organische Lösungsmittel, Wasserstoff und Benzol. Des Weiteren wurde die Energie für den Transport vernachlässigt.

Auf der Kläranlage wird zusätzlich eine Dosierpumpe benötigt. Passende Membranpumpen weisen Leistungen von < 500 W auf, was bei einer Kläranlage mit 100.000 EW zu einem Energieverbrauch von << 0,0001 kWh/m³ führt. Gegenüber den Energiekosten für Wasserstoffperoxid ist der Einfluss einer Dosierpumpe daher vernachlässigbar und wird im Folgenden nicht berücksichtigt.

6 Versuchsergebnisse für Spurenstoffe

6.1 Versuche mit Ablauf HTK

6.1.1 Versuchsdurchführung und –auswertemethodik

Das für die Versuche verwendete Wasser wurde auf der HTK biologisch gereinigt. Die HTK erhält einen Teilstrom des von der benachbarten KA Neuss-Süd mechanisch gereinigten Wassers. Dieses durchläuft auf der HTK ein Bogensieb, bevor es nitrifiziert und denitrifiziert wird. Das Schlammalter lag im Mittel bei 18 Tagen. Vom Ablauf der Nachklärung durchfließt das Wasser anschließend einen DynaSand[®]-Filter, um noch vorhandene suspendierte Stoffe abzufiltrieren. Daraufhin wird das Wasser in die Pilotanlage gepumpt.

Abhängigkeit vom durchgeführten Versuch wurden die entsprechenden Einstellungen an der UV-Lampe, dem Ozongenerator und/oder der Wasserstoffperoxidpumpe vorgenommen (vgl. Kapitel 4 und 5). Die Anlage wurde dabei so lange eingefahren, bis sich ein konstanter Zustand einstellte (mindestens das Dreifache der hydraulischen Aufenthaltszeit). Durch die Überprüfung der kontinuierlich im Ablauf der Pilotanlage gemessenen Transmission konnte zusätzlich kontrolliert werden, ob sich ein konstanter Zustand eingestellt hatte. Erst nach Erreichen dieses konstanten Zustandes, wurde mit der Probenahme begonnen.

Die Probenahmen erfolgten mit automatischen Probenehmern (Fa. ISCO, Typ 3700FR). Diese wurden entsprechend den Vorgaben für qualifizierte Mischproben eingestellt. Demnach wurden in Abständen von nicht weniger als zwei Minuten und in einem Zeitraum von höchstens zwei Stunden Proben entnommen und gemischt. Ziel war es dabei, mindestens das Dreifache der hydraulischen Verweilzeit der Pilotanlage durch den Probenahmezeitraum zu erfassen.

Die Bewertung der Versuchsergebnisse erfolgte durch eine Varianzanalyse. Hierdurch war es möglich, ein mathematisches Modell an die Daten anzupassen. Dieses wird verwendet, um ein Optimum der Versuchseinstellungen numerisch zu berechnen. Dabei wurden die bei der Optimierung betrachteten Größen (Dosierung von UV-Licht, Ozon bzw. Wasserstoffperoxid und die erzielte Spurenstoffelimination) in eine Wunschfunktion d_i (i bezeichnet die jeweils betrachtete Größe) übertragen (DERRINGER UND SUICH 1980). Die d_i -Werte liegen zwischen null und eins. Wird das angestrebte Ergebnis vollständig erreicht, ist $d_i=1$. Wird das angestrebte Ergebnis vollkommen verfehlt, wird d_i zu null. Die d_i 's werden zu einer Funktion D zusammengefasst (Gleichung (6-1)).

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6-1)$$

mit:

D Desirability [-]

d_i Desirability der einzelnen Systemantworten [-]

Für die Optimierung wurde definiert, dass die d_i 's für die Dosierung von UV-Licht, Ozon bzw. Wasserstoffperoxid desto weiter gegen eins streben, je geringer die jeweilige Dosierung wird. Für die Spurenstoffe wurde definiert, dass die d_i 's (jeder betrachtete Spurenstoff stellt ein d_i dar) desto weiter gegen eins streben, je weiter die Elimination gesteigert wird. Durch eine numerische Berechnung wurde anschließend für D ein Maximum ermittelt. Dieses Optimum beschreibt demnach Versuchseinstellungen, mit denen alle betrachteten Spurenstoffe mit möglichst geringem Aufwand am effektivsten eliminiert werden. Die Analyse und Optimierung erfolgte mit dem Programm Design-Expert®, Version 8.0.5 (Fa. Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA).

6.1.2 Charakterisierung des Zulaufs

Für eine erfolgreiche Anwendung von AOPs sind die organische Belastung des zu behandelnden Wassers (gemessen als DOC) und seine Lichtdurchlässigkeit (gemessen als Absorption bzw. Transmission bei 254 nm) die entscheidenden Größen. Bei hohen DOC-Konzentrationen finden verstärkt unerwünschte Reaktionen zwischen sämtlichen organischen Substanzen und den bei den AOPs gebildeten OH-Radikalen statt. Somit stehen die OH-Radikale für die eigentlich gewünschten Reaktionen mit den Zielsubstanzen (Spurenstoffe) nicht mehr zur Verfügung. Bei UV-basierten AOPs verhindert zudem eine niedrige Transmission das tiefe Eindringen von UV-Strahlen in das zu behandelnde Wasser. Somit wird mit einer UV-Lampe in einem Wasser mit niedriger Transmission eine geringere UV-Dosis erzielt als in einem Wasser mit höherer Transmission.

Dagegen ist der Einfluss der suspendierten Stoffe (gemessen als AFS) eher vernachlässigbar. So wird davon ausgegangen, dass die suspendierten Stoffe eine Ozonung kaum beeinflussen (HUBER et al. 2005). Auch für eine UV-Desinfektion ist bei AFS-Konzentrationen < 20 mg/l kein Einfluss feststellbar (SCHÖLER 2004).

Der Ablauf der HTK wies für die Versuche im Mittel einen DOC von 13 mg/l auf und die Transmission lag durchschnittlich bei 54% (Abbildung 6-1). Der Median des AFS lag bei 8 mg/l. Der kurzzeitige Anstieg des AFS auf über 50 mg/l ist auf Probleme beim Betrieb des DynaSand®-Filters im Zulauf der Pilotanlage zurückzuführen. Hierdurch kam es kurzzeitig zu einem verstärkten Austrag von Sand. Grund hierfür war, dass der vorhandene Volumenstrom

zur Beschickung des DynaSand®-Filter sehr gering war. Daraus resultierte eine relativ geringe Waschwassermenge (Filtrat), die zur Verstopfung im Steigrohr des Filters führte.

Darüber hinaus traten in der HTK ab März 2014 verstärkt Probleme mit Schwimmschlamm auf. Dieser brach ebenfalls wegen der zu geringen Waschwassermenge durch den der Pilotanlage vorgeschalteten DynaSand®-Filter und gelangte somit in die Pilotanlage, wo er sich u. a. auf das Hüllrohr der UV-Lampe legte und die Generierung von auswertbaren Ergebnissen unmöglich machte.

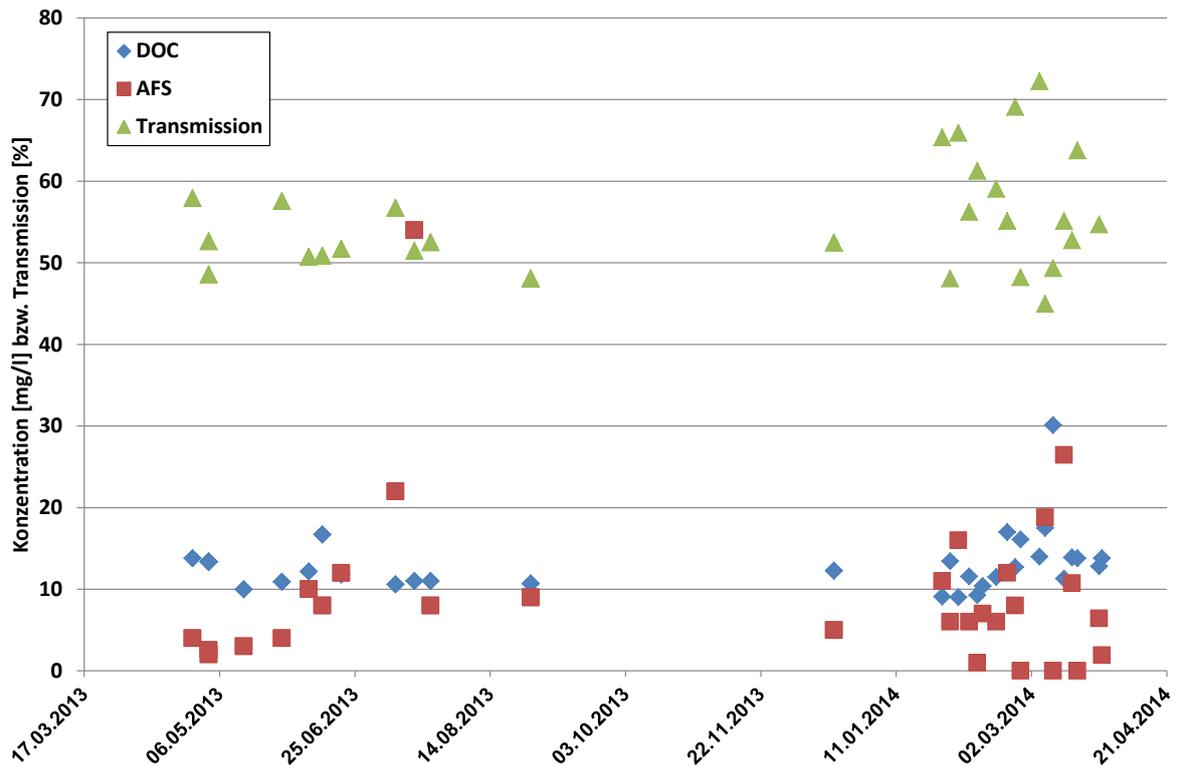


Abbildung 6-1: Organische Belastung und abfiltrierbare Stoffe im Ablauf der HTK bzw. Zulauf des AOP-Reaktors.

Die Konzentrationen der Spurenstoffe im Ablauf der HTK bzw. Zulauf der Pilotanlage können Abbildung 6-2 entnommen werden. Für die untersuchten Pharmaka liegen die Mediane der Konzentrationen unter 5 µg/l. Die Werte von N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Ritalinsäure und Iopamidol lagen in der Regel unter der Bestimmungsgrenze (10 ng/l). Diese Stoffe wurden daher zur Auswertung nicht hinzugezogen. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Industriechemikalien EDTA und Benzotriazol ermittelt, deren Mediane im Zulauf bei über 5 bzw. 10 µg/l lagen.

Bromid lag im Ablauf der HTK im Mittel mit ca. 0,2 mg/l vor, Bromat lag im Zulauf bei jeder Messung unter der Bestimmungsgrenze (< 0,1 mg/l). Im Ablauf der Pilotanlage konnte bei keiner Versuchseinstellung eine Bromatkonzentration über der Bestimmungsgrenze detektiert werden, weshalb auf Bromat im Folgenden nicht näher eingegangen wird.

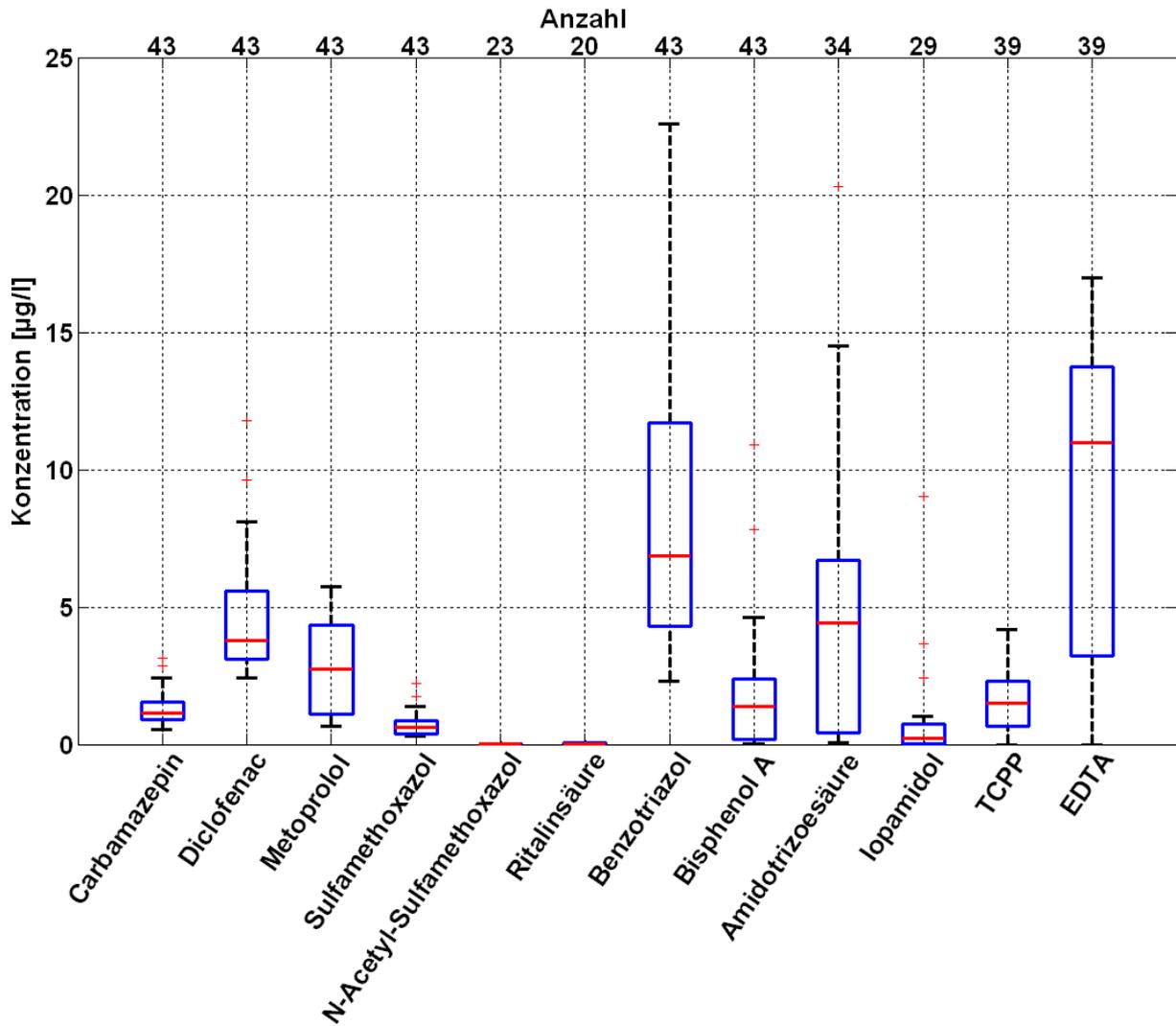


Abbildung 6-2: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der HTK bzw. Zulauf des AOP-Reaktors (n= 20 bis 43)

6.1.3 Ergebnisse der Referenz-Versuche mit O₃, UV bzw. H₂O₂

Als Referenz für die AOP-Versuche diene jeweils ein Versuch, bei dem nur Ozon, UV-Licht bzw. Wasserstoffperoxid eingesetzt wurde (Abbildung 6-3).

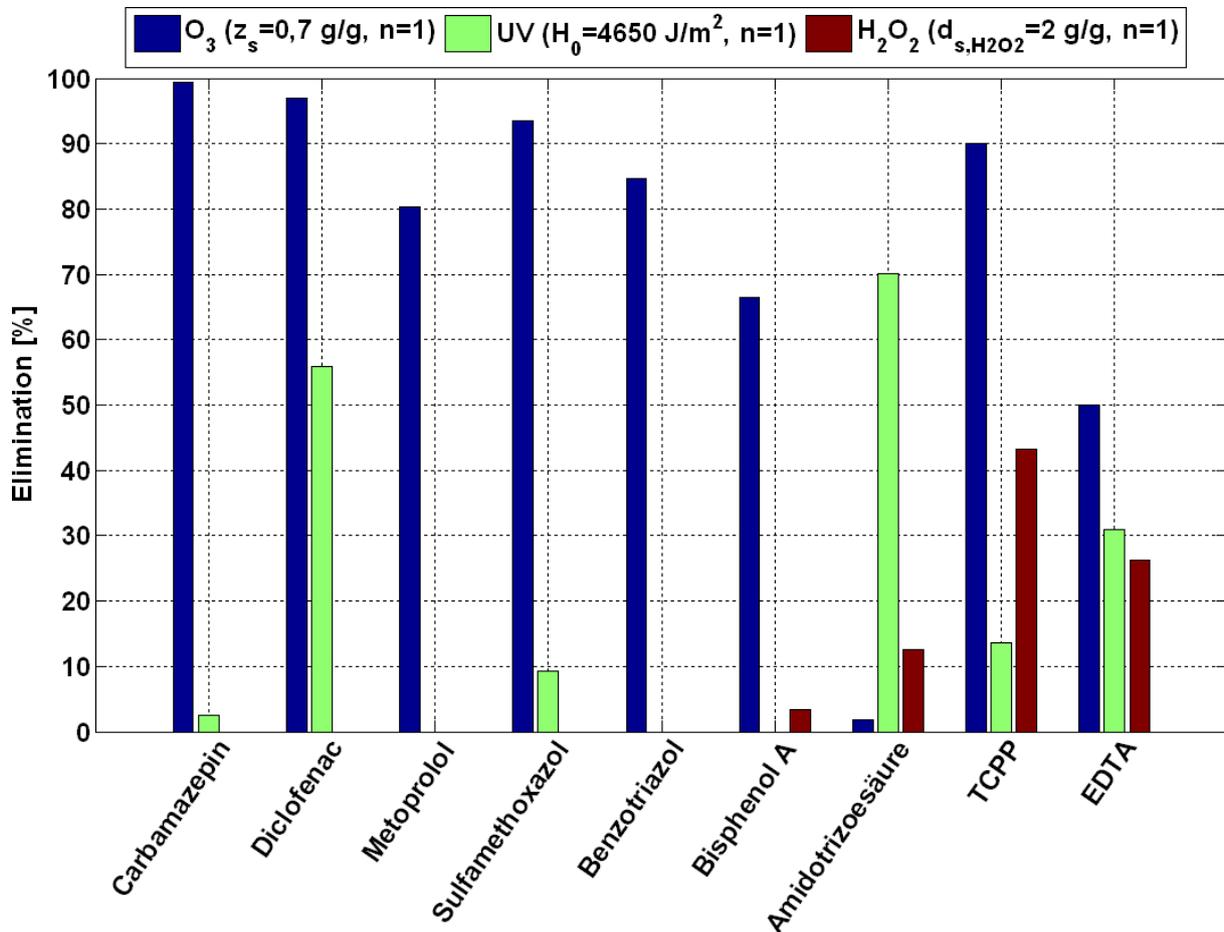


Abbildung 6-3: Versuche mit ausschließlich Ozon, UV-Licht und Wasserstoffperoxid im Ablauf der HTK (DOC₀=11 mg/l).

Die Ergebnisse für die Ozonung zeigen für eine spezifische Ozonzehrung von 0,7 g_{O₃}/g_{DOC} eine hohe Elimination für die meisten der untersuchten Stoffe. So wurden die untersuchten Pharmaka jeweils zu über 80% eliminiert. Die schlechteste Elimination zeigte sich bei EDTA und Amidotrizoesäure, die zu 50% bzw. gar nicht eliminiert wurden. Diese Versuchsergebnisse korrelieren mit Ergebnissen aus anderen Projekten (ARGE 2014).

Der alleinige Einsatz von UV-Licht reicht in der Regel nicht aus, um eine ähnlich hohe Elimination von Spurenstoffen wie durch Ozon zu erreichen (PINNEKAMP et al. 2012). Prinzipiell können ausschließlich Stoffe mit hohen Quantenausbeuten, wie z. B. Diclofenac, eliminiert werden (CANONICA et al. 2008). Dieses konnte hier durch einen Einzelversuch bestätigt werden (Abbildung 6-3). Für Diclofenac wird eine Elimination von über 50% erreicht. Auch das iodierter Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, welches mit Ozon nicht eliminierbar ist, kann durch UV-Licht quantitativ gut eliminiert werden. Dies ist auf die

photolabile Iod-Kohlenstoffbindung der Amidotrizesäure zurückzuführen (SPREHE et al. 2001).

Durch den alleinigen Einsatz von Wasserstoffperoxid sind keine hohen Eliminationen organischer Spurenstoffe zu erwarten (JONES 1999). Der entsprechende Versuch mit einer spezifischen Wasserstoffperoxiddosis von $2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{DOC}}$ (Abbildung 6-3) bestätigt dies; keine Substanz wurde zu über 50% eliminiert. Relativ leicht mit Ozon abbaubare Pharmaka werden durch Wasserstoffperoxid gar nicht umgewandelt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sowohl Ozon als auch UV-Licht spezifisch wirken und es Stoffe gibt, die durch die alleinige Anwendung von Ozon, UV-Licht oder Wasserstoffperoxid nicht eliminiert werden können.

6.1.4 Ergebnisse der Versuche mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Ozonung, finden neben den üblichen Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen auch Reaktionen von Ozon mit Wasserstoffperoxid statt. Hierdurch werden gezielt Hydroxylradikale gebildet, die unselektiv mit organischen Stoffen reagieren. Somit können auch Stoffe abgebaut werden, die durch eine alleinige Ozonung nicht abgebaut werden. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid orientiert sich dabei an der verwendeten Ozondosis. Nach Gleichung (6-2) liegt das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Ozon bei 0,5 mol/mol bzw. 0,35 g/g.



Da aber immer auch die oben beschriebenen Reaktionen von Ozon stattfinden, muss die tatsächlich benötigte Dosis jeweils bestimmt werden. Abbildung 6-4 zeigt eine Zusammenfassung der mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ erzielten Ergebnisse. Die detaillierten Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind im Anhang einzusehen. Durch Variation der zugegebenen Mengen an Ozon und Wasserstoffperoxid und durch sich bei jedem Versuch ändernde DOC-Konzentrationen im Abwasser stellen sich bei jedem Versuch neue Dosierungen ein. Die Mediane dieser sich bei den einzelnen Versuchen einstellenden Dosierungen wurden verwendet, um die Versuche einzuteilen. Diese Einteilung richtet sich danach, ob die Dosierung des jeweils betrachteten Versuchs über oder unter dem Median liegt.

Wie zu erwarten hat für Stoffe mit hohen O_3 -Reaktionskonstanten eine gesteigerte Ozonzehrung eine erhöhte Spurenstoffelimination zur Folge. Der Einfluss von Wasserstoffperoxid ist bei diesen Stoffen dem des Ozons untergeordnet. Für Stoffe, die ozonrefraktär sind (Amidotrizesäure, TCP und EDTA), ist allerdings zu erkennen, dass durch eine Erhöhung der Wasserstoffperoxiddosis durchaus eine verstärkte Elimination zu erzielen ist. So kann die ozonbeständige Amidotrizesäure zu annähernd 80% eliminiert

werden. Die Industriechemikalien TCP und EDTA können mit den hier verwendeten Dosierungen nur zu 50% eliminiert werden.

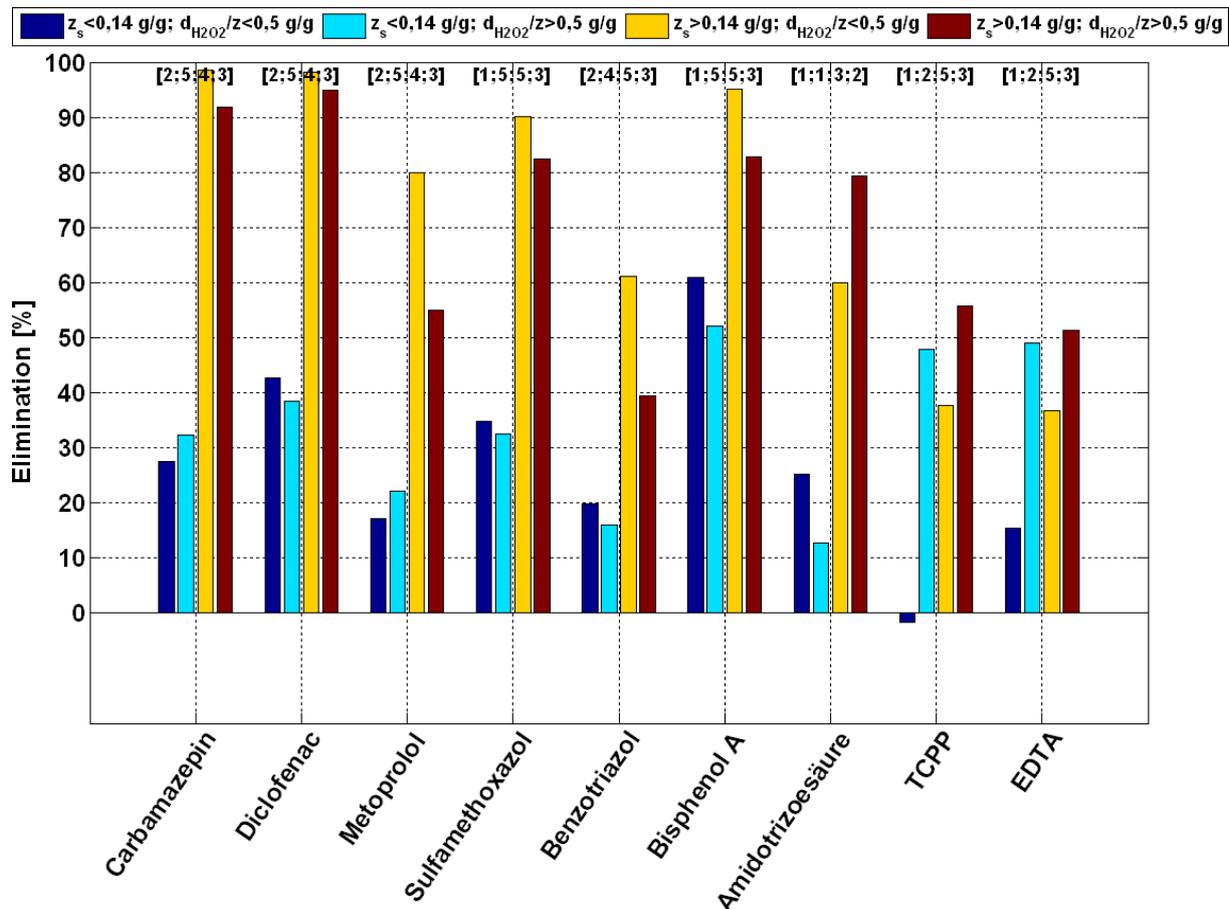


Abbildung 6-4: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ im Ablauf der HTK ($\text{DOC}_{0,\text{mittel}}=14 \text{ mg/l}$, $T_{\text{mittel}}=54\%$). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

Auf Grundlage der gesamten Ergebnisse wurde eine numerische Optimierung der Versuchsergebnisse durchgeführt (Tabelle 6-1). Hierbei wurden eine Ozonzehrung von $0,54 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{g}_{\text{DOC}}$ und ein $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -Verhältnis von $0,5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{O}_3}$ als optimale Einstellung ermittelt. Der entsprechende Überprüfungsversuch zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der Datenlage für Amidotrizoesäure, TCP und EDTA die Varianzanalyse keine Signifikanz ergab (s. Anhang), womit die Ungenauigkeit zwischen den berechneten und gemessenen Werten zu erklären ist. Um eine gesicherte Aussage für diese Stoffe treffen zu können, ist die Datenlage durch weitere Versuche zu verbessern.

Tabelle 6-1: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O₃/H₂O₂ im Ablauf der HTK. Wegen Ablaufwerten < LOQ werden Eliminationen >90% ausgewiesen

Größe	Einheit	Berechnung	Versuchsergebnis	Abweichung
Z _s	g/g	0,54	0,53	- 0,01
d _{H₂O₂/z}	g/g	0,50	0,59	0,09
Carbamazepin-Elimination	%	> 90	> 90	0
Diclofenac-Elimination	%	> 90	> 90	0
Metoprolol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Sulfamethoxazol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Benzotriazol-Elimination	%	65	81	25
Bisphenol A-Elimination	%	> 90	> 90	0
Amidotrizoesäure-Elimination	%	-	62	-
TCP-PP-Elimination	%	69	44	- 36
EDTA-Elimination	%	57	31	- 45

Entsprechend des Vorgehens zur Optimierung wurden Dosierungen berechnet, die zu einer jeweils 90%-igen Elimination der Spurenstoffe nötig sind. Diese wurden wiederum verwendet, um den dazugehörigen Energieverbrauch zu berechnen (Tabelle 6-2). Für Amidotrizoesäure, TCP-PP und EDTA konnten keine Werte berechnet werden, da eine 90%-ige Elimination in den Versuchen nicht erreicht wurde. Es zeigt sich, dass der Einsatz von Ozon für die übrigen Stoffe ausreichend ist und eine zusätzliche Wasserstoffperoxid-dosierung für diese Stoffe in der Regel nicht erforderlich ist.

Tabelle 6-2: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O₃/H₂O₂ im Ablauf der HTK.

Substanz	z _s [g/g]	d _{H₂O₂/z} [g/g]	EE/O ₃ [Wh/m ³]	EE/O _{H₂O₂} [Wh/m ³]	EE/O _{3/H₂O₂} [Wh/m ³]
Carbamazepin	0,3	0	63,09	0	63,09
Diclofenac	0,3	0	63,09	0	63,09
Metoprolol	0,4	0	84,12	0	84,12
Sulfamethoxazol	0,53	0,08	111,46	0,74	112,20
Benzotriazol	0,73	0	153,52	0	153,52
Bisphenol A	0,3	0,12	63,09	0,63	63,72
Amidotrizoesäure	nicht auswertbar				
TCP-PP	nicht auswertbar				
EDTA	nicht auswertbar				

6.1.5 Ergebnisse der Versuche mit UV/H₂O₂

Die Generierung von OH-Radikalen bei UV/H₂O₂ geschieht durch die homolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids durch UV-Licht nach Gleichung (6-3).



Von Nachteil bei der Anwendung von UV/H₂O₂ ist der geringe Absorptionskoeffizient von Wasserstoffperoxid. Hierdurch werden relativ hohe H₂O₂-Konzentrationen benötigt. Darüber

hinaus absorbieren andere organische Substanzen UV-Licht, wodurch die Effektivität des Verfahrens reduziert wird.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Versuche mit UV/H₂O₂ im Ablauf der HTK sind in Abbildung 6-5 dargestellt. Eliminationen über 50% werden dabei nur für Diclofenac, Amidotrizoesäure und Bisphenol A erreicht. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis aus Kapitel 6.1.3, da Diclofenac und Amidotrizoesäure durch UV-Licht stärker umgesetzt werden als die anderen betrachteten Stoffe.

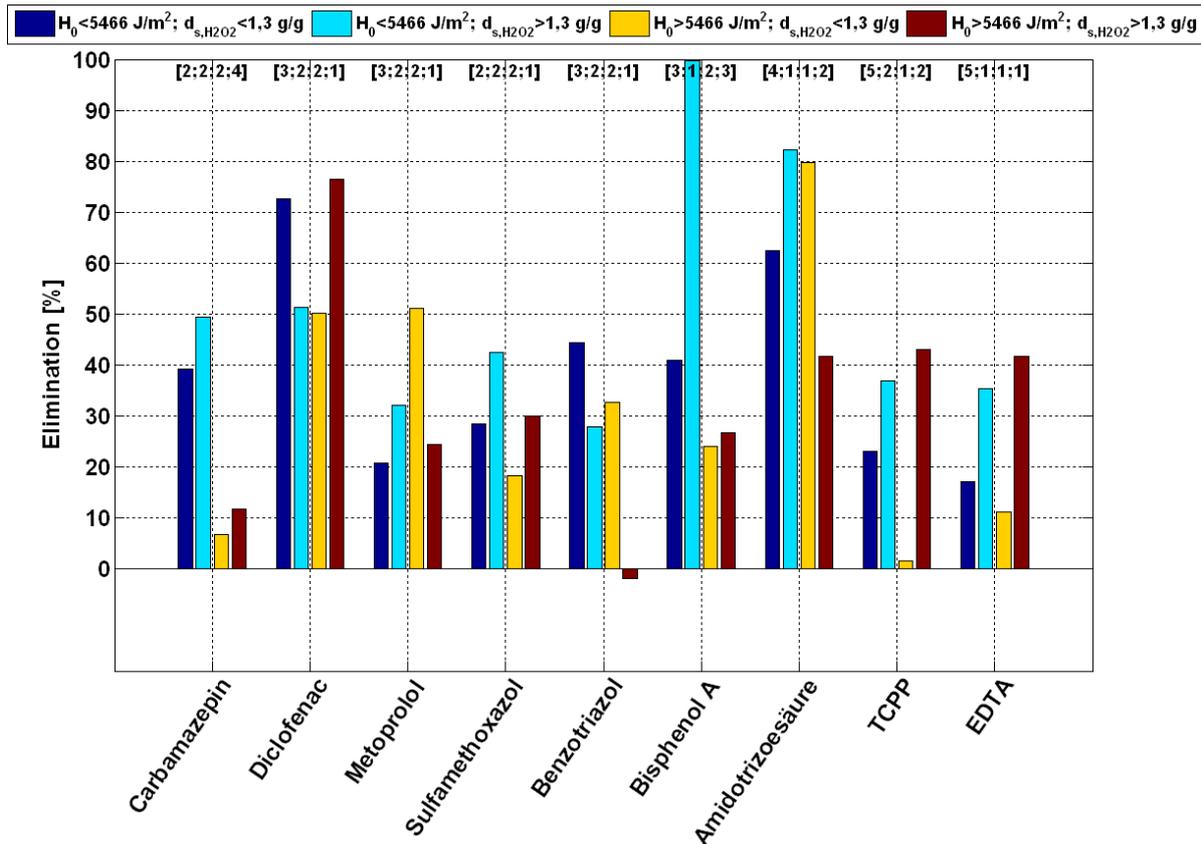


Abbildung 6-5: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit UV/H₂O₂ im Ablauf der HTK (DOC_{0,mittel} = 13 mg/l, T_{mittel} = 53%). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

In der Regel wurden für keinen Stoff Eliminationen von über 90% erreicht. Für Bisphenol A ist bei nur einem Versuch eine 90%-ige Elimination erreicht und dargestellt worden, so dass dieser Wert mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist. Die ansonsten geringen Eliminationen sind auf die zu geringen Dosen an UV-Licht bzw. H₂O₂ zurückzuführen. Insbesondere aufgrund der niedrigen Transmission des Abwassers der HTK konnten mit dem eingesetzten UV-Strahler keine höheren UV-Dosen erzielt werden. Die Ursache für die niedrige Transmission liegt in der organischen Belastung des Ablaufs der HTK. Organische Substanzen absorbieren im Wellenlängenbereich des eingesetzten Strahlers die UV-

Strahlen und konkurrieren somit mit Wasserstoffperoxid um das UV-Licht als Reaktionspartner (Abbildung 6-6).

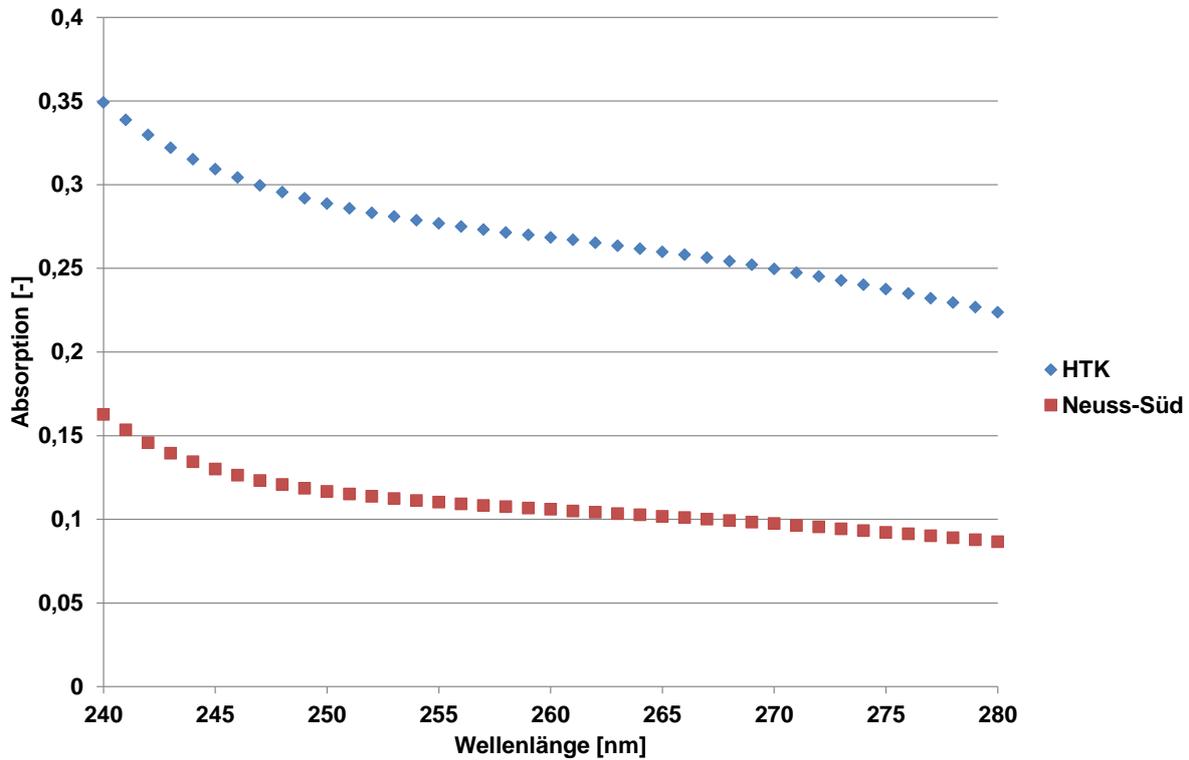


Abbildung 6-6: Absorptionsspektren des Ablaufs der HTK und der KA Neuss-Süd.

Nach Gleichung (6-4) kann der Anteil des von Wasserstoffperoxid absorbierten Lichts in Abhängigkeit der Transmission des Wassers berechnet werden (OPPENLÄNDER 2003).

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}}{P_{\text{Abwasser}}} = \frac{\varepsilon_{254\text{nm},\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\text{SAK}_{\text{Abwasser}}} (1 - 10^{-A_{\text{Abwasser}}}) \Leftrightarrow c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{0,9 \cdot 0,28 \frac{1}{\text{cm}} \cdot 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{(1 - 10^{-0,28}) \cdot 19,6 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 0,9 \frac{\text{g}}{\text{l}} \quad (6-4)$$

mit:

$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Von Wasserstoffperoxid absorbierte Strahlungsleistung [W]
P_{Abwasser}	Von Abwasser absorbierte Strahlungsleistung [W]
$A_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Absorption von Wasserstoffperoxid [-]
A_{Abwasser}	Absorption von Abwasser [-]
$\text{SAK}_{\text{Abwasser}}$	Spektraler Absorptionskoeffizient des Abwassers [1/cm]
$\varepsilon_{254\text{nm},\text{H}_2\text{O}_2}$	Absorptionskoeffizient von H_2O_2 bei 254 nm [l/(mol·cm)]
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Konzentration von H_2O_2 [mol/l]

Demnach müsste bei einer Transmission von 53%, wie sie auf der HTK vorkommt, eine Wasserstoffperoxidkonzentration von ca. 1 g/l vorliegen, damit 90% des einfallenden Lichts

vom Wasserstoffperoxid absorbiert werden würde. Die tatsächlich eingesetzten Konzentrationen lagen hingegen bei maximal 70 mg/l.

Neben dem Einfluss auf die Transmission wirkt die organische Belastung im Ablauf der HTK als Radikalfänger. Somit bedingt auch eine hohe DOC-Konzentration den Einsatz hoher Wasserstoffperoxidkonzentrationen. Zu beachten ist dabei, dass Wasserstoffperoxid selber OH-Radikale abfangen kann, so dass zu hohe Wasserstoffperoxidkonzentrationen kontraproduktiv wirken (VON SONNTAG 2008).

Die Varianzanalyse ergab für die vorhandenen Daten keinen signifikanten Einfluss von UV/H₂O₂ auf die Elimination. Somit konnten die Werte nicht verwendet werden, um ein Optimum bzw. die Dosierung für eine jeweilige 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe zu berechnen, die in den Versuchen in der Regel aber auch nicht erreicht wurde.

6.1.6 Ergebnisse der Versuche mit O₃/UV

Durch eine Kombination von UV-Licht und Ozon werden ebenfalls OH-Radikale gebildet, welche unselektiv organische Verbindungen eliminieren können. Von Ozon wird im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid sehr stark UV-Licht absorbiert. Durch eine UV-Bestrahlung von Ozon in Wasser entsteht zunächst Wasserstoffperoxid (Gleichung (6-5)).



Somit können organische Substanzen durch Ozon bzw. UV-Licht selber, UV/H₂O₂ oder O₃/H₂O₂ eliminiert werden. Dennoch entstehen relativ wenige OH-Radikale. Der Grund hierfür liegt bei Rekombinationen, die die Bildung von OH-Radikalen verhindern (VON SONNTAG 2008).

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass im Ablauf der HTK alle untersuchten Pharmaka zu über 90% eliminiert werden können (Abbildung 6-7). In Folge des Einsatzes von UV-Licht kann auch Amidotrizoesäure eliminiert werden. Die Industriechemikalien TCPP und EDTA werden zu höchstens 50% eliminiert. Vorteilhaft wirkt sich bei diesem Verfahren die entfärbende Wirkung des Ozons aus. Dadurch können auch in Abwasser mit niedriger Transmission, wie im Ablauf der HTK, und im Vergleich zu UV/H₂O₂, hohe UV-Dosen erzielt werden.

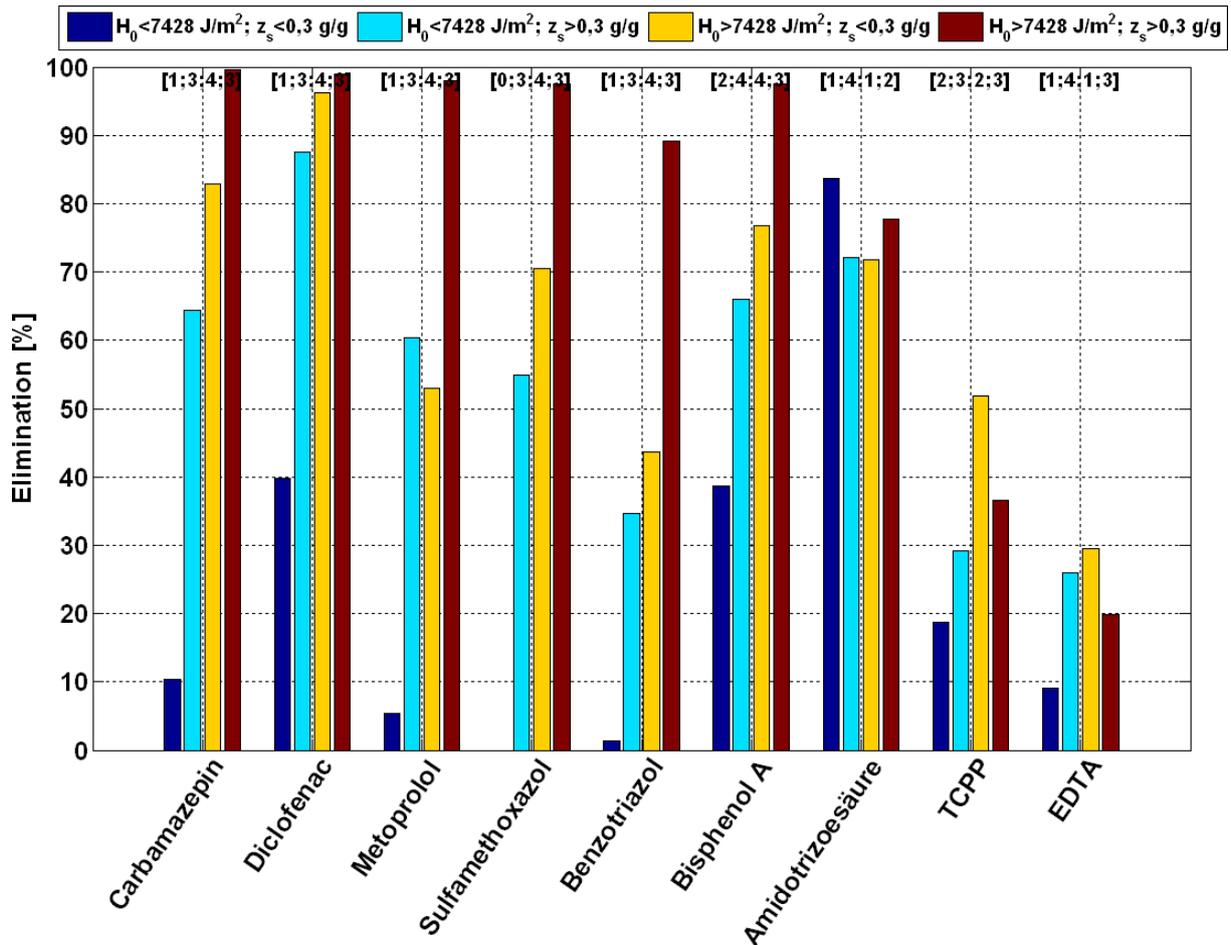


Abbildung 6-7: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O₃/UV im Ablauf der HTK (DOC_{0,mittel} = 11 mg/l, T_{mittel} = 58%). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

Die Ergebnisse der Optimierung sind Tabelle 6-3 zu entnehmen. Die berechnete UV-Dosis wird durch den Optimierungsversuch erreicht. Allerdings wurde die als optimal berechnete spezifische Ozonzehrung im Versuch nicht erreicht. Somit liegt auch die analytisch bestimmte Elimination für TCP unter dem berechneten Wert. Für EDTA ergab die Varianzanalyse keine Signifikanz, so dass EDTA bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde (s. Anhang).

Tabelle 6-3: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O₃/UV im Ablauf der HTK Wegen Ablaufwerten < LOQ werden Eliminationen >90% ausgewiesen

Größe	Einheit	Berechnung	Versuchsergebnis	Abweichung
H ₀	J/m ²	9.101	9.271	170
z _s	g/g	0,59	0,39	- 0,2
Carbamazepin-Elimination	%	> 90	> 90	0
Diclofenac-Elimination	%	> 90	> 90	0
Metoprolol-Elimination	%	86	> 90	5
Sulfamethoxazol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Benzotriazol-Elimination	%	76	88	16
Bisphenol A-Elimination	%	87	> 90	3
Amidotrizoesäure-Elimination	%	> 90	63	- 30
TCPP-Elimination	%	54	22	- 59
EDTA-Elimination	%	-	12	-

Die Ergebnisse für einen 90%-igen Abbau der untersuchten Stoffe zeigen, dass für die Pharmaka eine alleinige Ozonierung zur Elimination ausreicht (Tabelle 6-4). Für die Elimination von Amidotrizoesäure ist eine UV-Bestrahlung hinreichend, eine Ozonzugabe ist nicht erforderlich oder für eine verbesserte Elimination hilfreich. Der Einsatz von UV-Bestrahlung führt zu einem im Vergleich zu einer Ozonung hohen Energieverbrauch.

Tabelle 6-4: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O₃/UV im Ablauf der HTK.

Substanz	H ₀ [J/m ²]	z _s [g/g]	EE/O _{UV} [Wh/m ³]	EE/O _{O₃} [Wh/m ³]	EE/O _{O₃/UV} [Wh/m ³]
Carbamazepin	0	0,61	0	100,56	100,56
Diclofenac	0	0,58	0	95,61	95,61
Metoprolol	6.600	0,65	471,57	107,15	578,72
Sulfamethoxazol	0	0,66	0	108,80	108,80
Benzotriazol	8.800	0,69	505,35	113,74	619,09
Bisphenol A	11.000	0,48	539,12	79,13	618,25
Amidotrizoesäure	8.900	0	506,88	0	506,88
TCPP	Nicht auswertbar				
EDTA	Nicht auswertbar				

6.2 Versuche mit Ablauf Kläranlage Neuss-Süd

6.2.1 Versuchsdurchführung und –auswertemethodik

Das für die Versuche verwendete Abwasser wurde der KA Neuss-Süd entnommen. Diese ist für 120.000 EW ausgelegt und reinigt ca. 5 Mio. m³ Schmutz- und Regenwasser pro Jahr. Das Wasser durchläuft auf der KA Neuss-Süd die mechanischen Reinigungsstufen Rechenanlage, Sandfang und Vorklärung, um anschließend biologisch mit vorgeschalteter Denitrifikation gereinigt zu werden. Phosphor wird simultan gefällt.

Für die Versuche wurde Wasser des Ablaufs der KA Neuss-Süd mittels einer Tauchpumpe zur HTK gepumpt. Hier durchfloss das Wasser einen DynaSand®-Filter und wurde anschließend in den AOP-Versuchscontainer gepumpt.

Die Versuchsdurchführung, Probenahme und Auswertung erfolgten analog zum Vorgehen mit Abwasser der HTK (siehe Kapitel 6.1.1).

6.2.2 Charakterisierung des Zulaufs

Der Ablauf der KA Neuss-Süd wies für die Versuche im Mittel einen DOC von 8,6 mg/l auf und die Transmission lag durchschnittlich bei 67% (Abbildung 6-8). Der Median des AFS lag bei 4,7 mg/l. Im September und Oktober 2013 musste aufgrund von Verstopfungsproblemen der Betrieb des Sandfilters zeitweise eingestellt werden (vgl. Kapitel 6.1.2). Diese Umstellungen sind im Verlauf der in Abbildung 6-8 dargestellten Betriebsparameter nicht erkennbar, was auf eine gut funktionierende Nachklärung der KA Neuss-Süd schließen lässt.

Im Vergleich zu den Werten der HTK lag im Mittel die organische Belastung unter und die Transmission deutlich über den Werten des Ablaufs der HTK. Bei dieser lagen der DOC im Mittel bei 13 mg/l und die Transmission bei 54%. Auch der Median des AFS lag mit 8 mg/l im gereinigten Abwasser der HTK deutlich über dem Median des Ablaufs der KA Neuss-Süd. Obschon beide Anlagen das gleiche Rohabwasser behandeln, unterscheiden sie sich deutlich hinsichtlich ihrer organischen Belastung nach der biologischen Reinigungsstufe. Die Unterschiede können vor allem durch eine unterschiedliche mechanische Reinigung des Abwassers erklärt werden, da der KA Neuss-Süd das Wasser für die HTK zwischen Sandfang und Vorklärung entnommen wird. Auf der HTK wird anstelle einer Vorklärung ein Bogensieb verwendet, welches weniger effektiv arbeitet als eine großtechnische Vorklärung. Des Weiteren weist die HTK ein niedrigeres Schlammalter als die KA Neuss-Süd auf und es findet auf der HTK im Gegensatz zur KA Neuss-Süd keine Phosphatfällung statt, was sich ebenfalls auf den Abbau der Organik und somit die Transmission auswirken kann. Zudem funktioniert die Nachklärung auf der KA Neuss-Süd besser als die auf der HTK, wodurch die höheren AFS-Werte im Ablauf der HTK gegenüber dem Ablauf der KA Neuss-Süd zu erklären sind.

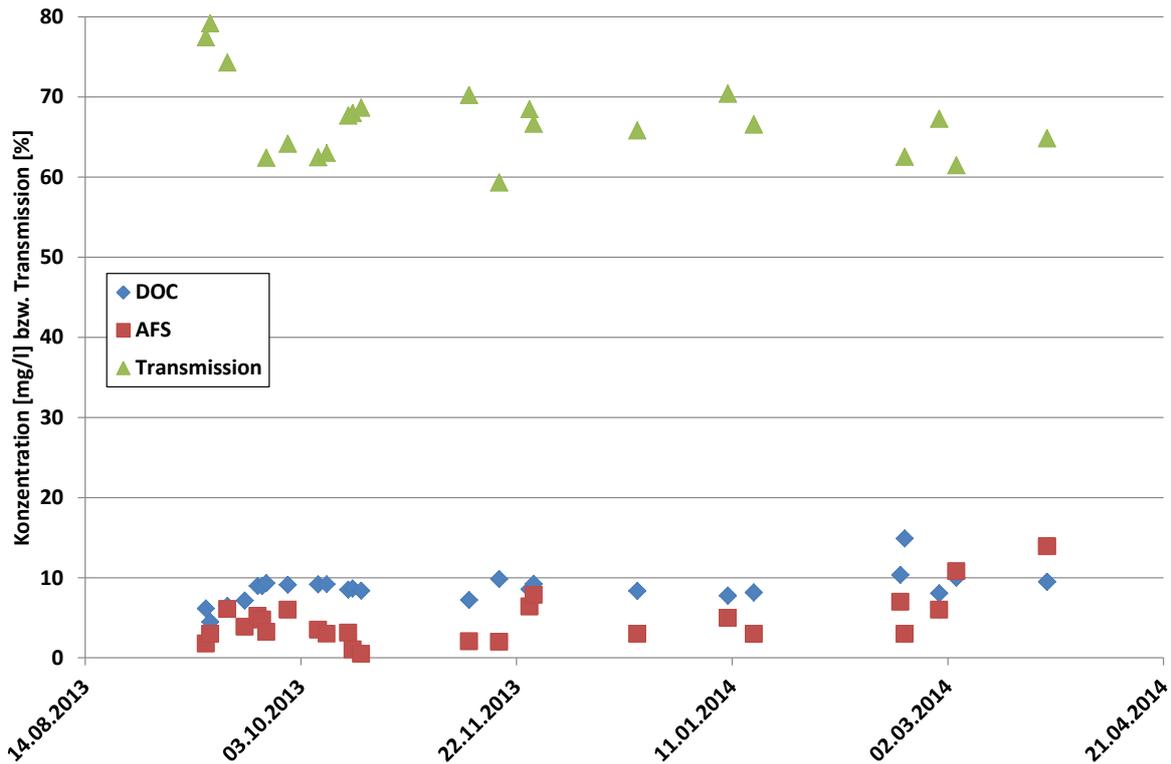


Abbildung 6-8: Organische Belastung und abfiltrierbare Stoffe im Ablauf der KA Neuss-Süd bzw. Zulauf des AOP-Reaktors

Die Konzentrationen der untersuchten Pharmaka im Zulauf zum AOP-Reaktor lagen unter $2 \mu\text{g/l}$. Nur die Konzentration für Diclofenac lag im Median bei über $2 \mu\text{g/l}$. Der Median der betrachteten Industriechemikalien liegt zwischen 4 und $6 \mu\text{g/l}$ und somit über den Medianen der betrachteten Pharmaka. Die Konzentrationen von N-Acetyl-Sulfamethoxazol und Iopamidol lagen fast ausschließlich unter der Bestimmungsgrenze, weshalb sie nicht zur Auswertung hinzugezogen wurde. Die Konzentrationen der Spurenstoffe lagen im Ablauf der KA Neuss-Süd somit im Mittel unter den Konzentrationen im Ablauf der HTK.

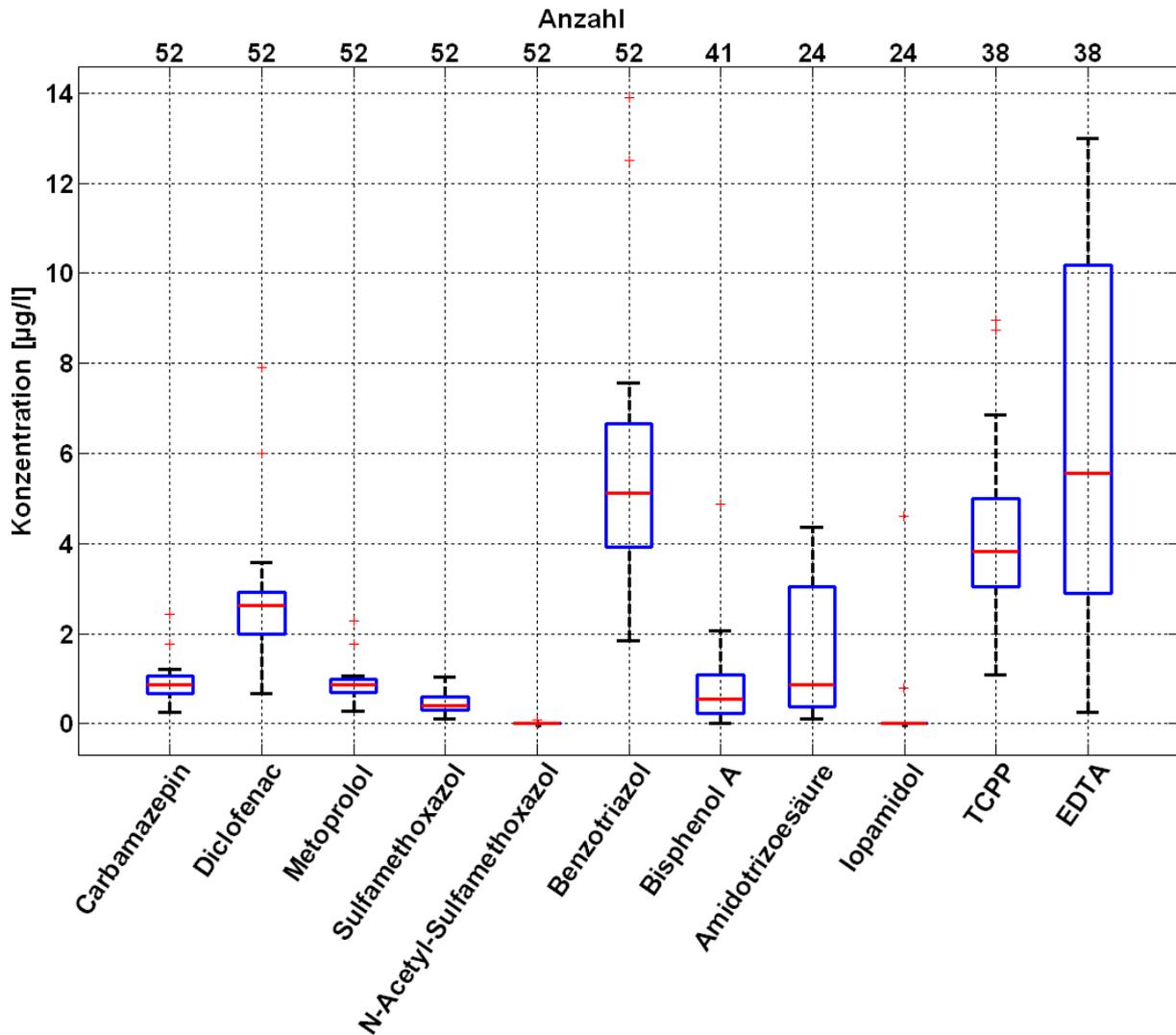


Abbildung 6-9: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der KA Neuss-Süd bzw. Zulauf des AOP-Reaktors. (n= 24 bis 52)

6.2.3 Ergebnisse der Referenz-Versuche mit O₃, UV bzw. H₂O₂

Durch den alleinigen Einsatz von Ozon können fast alle untersuchten Stoffe effektiv eliminiert werden (Abbildung 6-10). Nur Amidotrizoesäure kann ausschließlich mit UV-Licht eliminiert werden. Die Ergebnisse mit Ablauf der KA Neuss-Süd entsprechen somit denen des Ablaufs der HTK. Mit Wasserstoffperoxid werden in der Regel keine hohen Eliminationen erreicht. Bei dem Versuch mit ausschließlich Wasserstoffperoxid wurden die mit Ozon nur schwer zu eliminierenden Industriechemikalien TCP und EDTA zu über 40 bzw. 80% eliminiert. Da nur ein Versuch mit Wasserstoffperoxid durchgeführt wurde, ist dieses Ergebnis unter Vorbehalt zu betrachten.

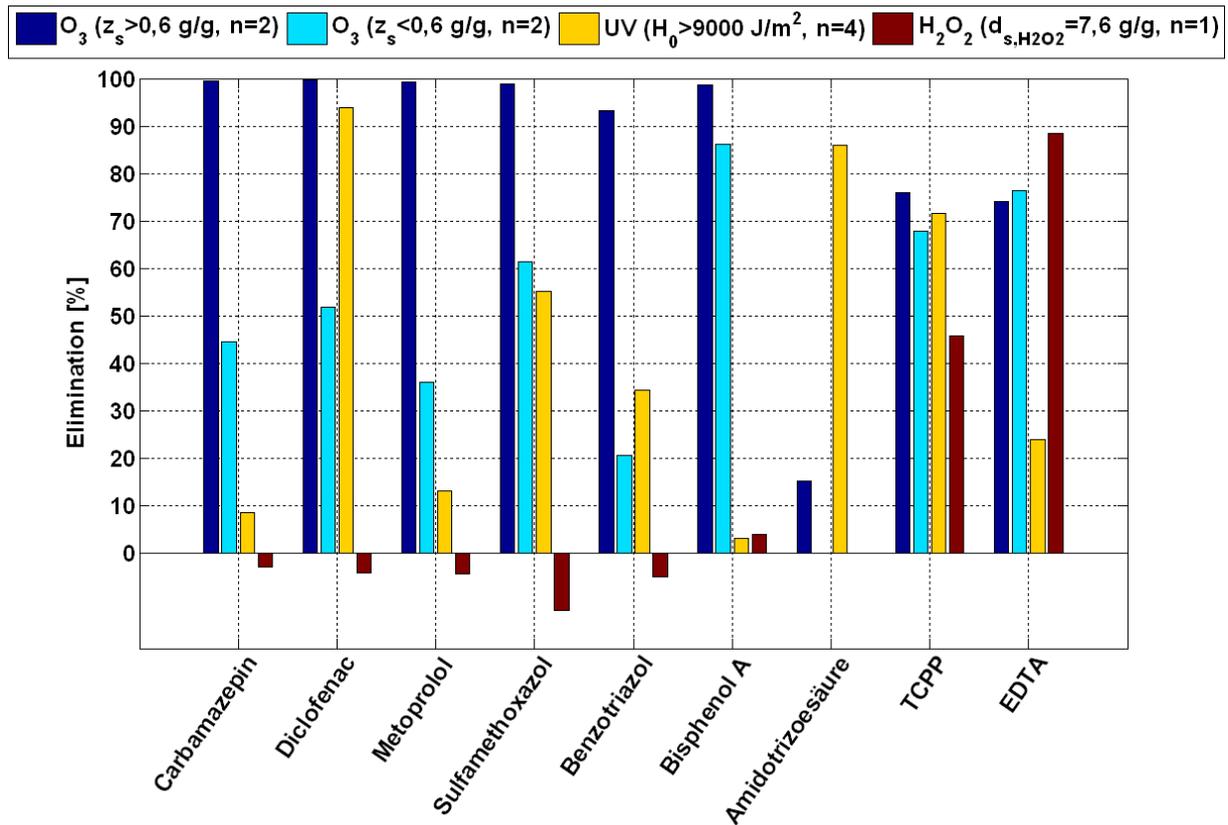


Abbildung 6-10: Versuche mit ausschließlich Ozon, UV-Licht oder Wasserstoffperoxid im Ablauf der KA Neuss-Süd ($DOC_0 = 8$ mg/l).

6.2.4 Ergebnisse der Versuche mit O_3/H_2O_2

Die zusammengefassten Ergebnisse für O_3/H_2O_2 sind in Abbildung 6-11 dargestellt, wobei die Ergebnisse der Einzelversuche dem Anhang entnommen werden können. Bei hohen Ozonzehrungen konnten die betrachteten Pharmaka zu über 90% eliminiert werden. Auch eine Steigerung der Wasserstoffperoxidkonzentration wirkt sich positiv auf die Elimination aus. Für Amidotrizoesäure lag die Elimination unter 30%. Für TCPP und EDTA konnten Eliminationen von über 50% erzielt werden.

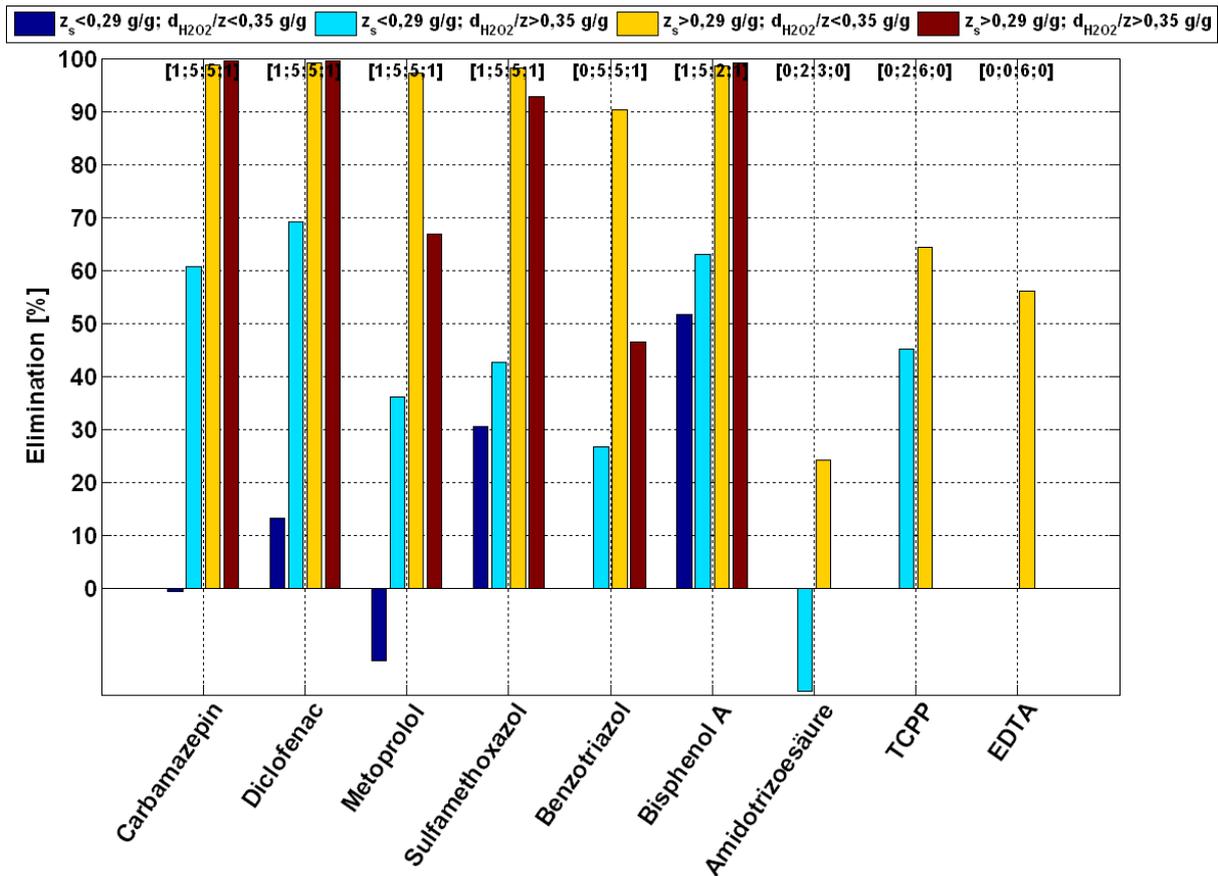


Abbildung 6-11: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O₃/H₂O₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd (DOC_{0,mittel}=9 mg/l, T_{mittel}=67%). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem jeweiligen Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

Das Ergebnis der Optimierung kann Tabelle 6-5 entnommen werden. Demnach sind eine spezifische Ozonzehrung von 0,62 und ein H₂O₂/O₃-Verhältnis von 0,32 g/g nötig, um möglichst effektiv alle betrachteten Stoffe möglichst weitgehend zu eliminieren. Es konnte aufgrund schwankender organischer Belastungen im Abwasser kein den Ergebnissen der Optimierung entsprechender Versuch generiert werden, so dass zum Vergleich ein Versuch herangezogen wurde, beim dem die Dosierung unter der berechneten Dosierung lag. Mit dieser verringerten Dosierung konnte die berechnete Vorgabe weitgehend erreicht werden, mit Ausnahme von TCP und Amidotrizoesäure.

Tabelle 6-5: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O₃/H₂O₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd. Wegen Ablaufwerten < LOQ werden Eliminationen >90% ausgewiesen

Größe	Einheit	Berechnung	Versuchsergebnis	Abweichung
z _s	g/g	0,62	0,56	- 0,6
d _{H₂O₂/z}	g/g	0,32	0,12	- 0,2
Carbamazepin-Elimination	%	> 90	> 90	0
Diclofenac-Elimination	%	> 90	> 90	0
Metoprolol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Sulfamethoxazol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Benzotriazol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Bisphenol A-Elimination	%	> 90	-	-
Amidotrizoesäure-Elimination	%	44	14	- 68
TCPP-Elimination	%	71	66	- 8
EDTA-Elimination	%	61	75	17

Die Ergebnisse der Berechnung der nötigen Dosierung für eine jeweilige 90%-ige Elimination der betrachteten Stoffe sind in Tabelle 6-6 dargestellt. Demnach ist für die meisten Stoffe von einer Dosierung von Wasserstoffperoxid abzusehen bzw. nur eine geringe Dosierung sinnvoll. Unter der Annahme, dass eine 90%-ige Elimination von Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA mit O₃/H₂O₂ erzielt werden soll, konnte die dafür einzustellende Dosierung extrapoliert werden. Demnach würde sich der Energieverbrauch mehr als vervierfachen.

Tabelle 6-6: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O₃/H₂O₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd.

Substanz	z _s [g/g]	d _{H₂O₂/z} [g/g]	EE/O ₃ [Wh/m ³]	EE/O _{H₂O₂} [Wh/m ³]	EE/O _{3/H₂O₂} [Wh/m ³]
Carbamazepin-Elimination	0,38	0,16	53,92	0,72	54,63
Diclofenac-Elimination	0,38	0,13	53,92	0,58	54,50
Metoprolol-Elimination	0,41	0	58,17	0	58,17
Sulfamethoxazol-Elimination	0,37	0,12	52,50	0,52	53,02
Benzotriazol-Elimination	0,50	0	70,94	0	70,94
Bisphenol A-Elimination	0,34	0	48,24	0	48,24
Amidotrizoesäure-Elimination*	0,63	0,8	89,39	5,93	95,32
TCPP-Elimination*	0,77	0,92	109,25	8,34	117,59
EDTA-Elimination*	0,89	1,16	126,28	12,15	138,43

*Werte extrapoliert

6.2.5 Ergebnisse der Versuche mit UV/H₂O₂

Die zusammengefassten Ergebnisse der Versuche mit UV/H₂O₂ und Abwasser des Ablaufs der Nachklärung der KA Neuss-Süd sind in Abbildung 6-12 dargestellt. Die einzelnen Versuchsergebnisse können dem Anhang entnommen werden. Mit Dosierungen unter 7.000 J/m² lag die Elimination für alle untersuchten Stoffe, unabhängig von der H₂O₂-Dosierung, unter 60%. Mit UV-Dosen über 7.000 J/m² und entsprechenden H₂O₂-Dosen konnten hingegen alle untersuchten Stoffe zu über 70% eliminiert werden.

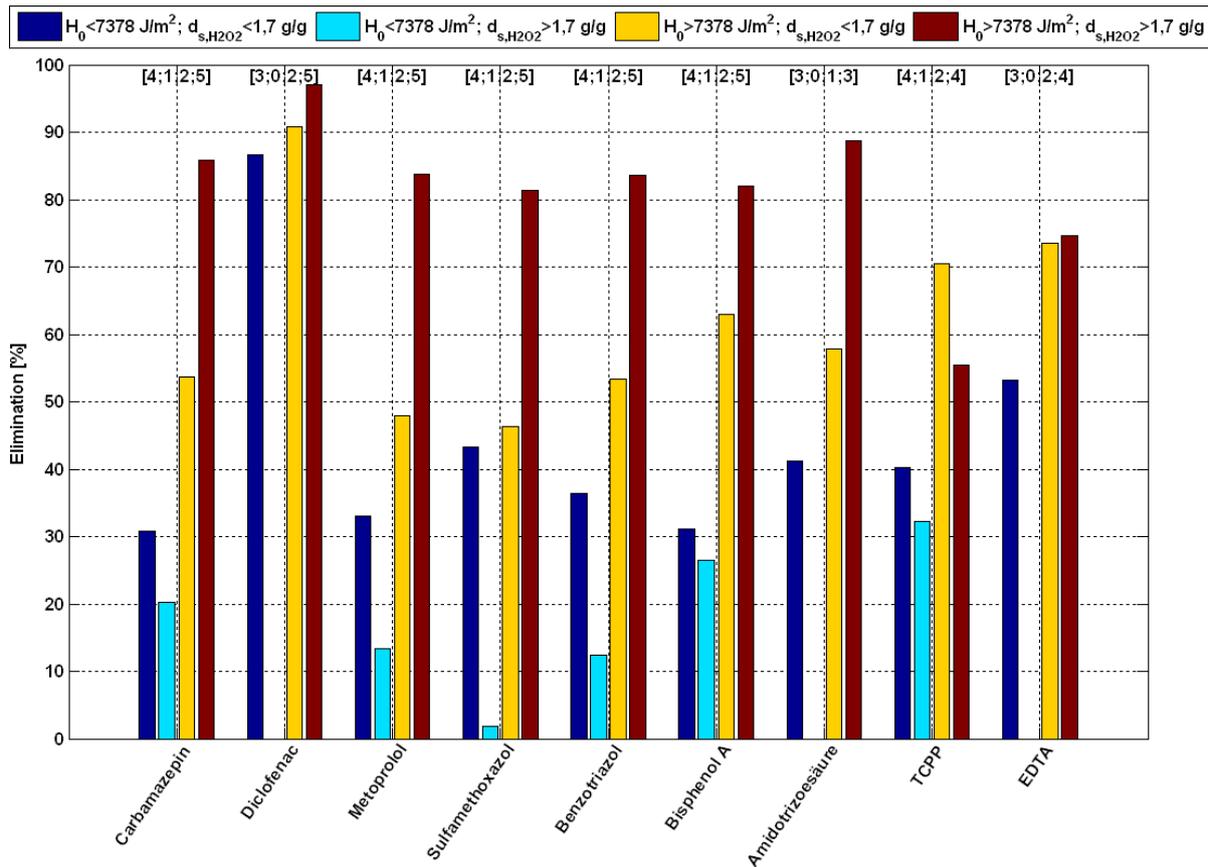


Abbildung 6-12: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit UV/H₂O₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd (DOC_{0,mittel}=8 mg/l, T_{mittel}=67%). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem jeweiligen Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

Das Ergebnis zur Berechnung der optimalen Dosierung zeigt, dass sehr hohe Konzentrationen von Wasserstoffperoxid nötig sind, um alle Stoffe zu eliminieren (Tabelle 6-7). Die Versuchsergebnisse belegen aber, dass bei einer entsprechend hohen UV-Dosis auch mit spezifischen Wasserstoffperoxidkonzentrationen von ca. 2 g/g die meisten Stoffe effektiv eliminiert werden können. Auch für Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA, die mit Ozon nur unzureichend eliminiert werden können, wurden relativ hohe Eliminationen erzielt.

Tabelle 6-7: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit UV/H₂O₂ im Ablauf der KA Neuss-Süd.

Größe	Einheit	Berechnung	Versuchsergebnisse	Abweichung
H ₀	J/m ²	8.425	7.427	- 998
d _{s,H2O2}	g/g	4,7	4,9	0,2
Carbamazepin-Elimination	%	> 90	79	- 12
Diclofenac-Elimination	%	84	> 90	> 7
Metoprolol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Sulfamethoxazol-Elimination	%	69	69	0
Benzotriazol-Elimination	%	87	78	- 10
Bisphenol A-Elimination	%	> 90	63	>- 30
Amidotrizoesäure-Elimination	%	> 90	nicht auswertbar	nicht auswertbar
TCPP-Elimination	%	62	57	- 8
EDTA-Elimination	%	87	84	- 3

Das Ergebnis der Berechnung der Dosierungen und des Energieverbrauchs für eine jeweilige 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe ist in Tabelle 6-8 dargestellt. Für TCPP konnte keine 90%-ige Elimination erreicht und somit auch der Energieverbrauch nicht berechnet werden. Für die anderen Stoffe liegt der Energieverbrauch zwischen 0,46 und 0,57 kWh/m³.

Tabelle 6-8: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid im Ablauf der KA Neuss-Süd.

Substanz	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H2O2} [g/g]	EE/O _{UV} [Wh/m ³]	EE/O _{H2O2} [Wh/m ³]	EE/O _{UV/H2O2} [Wh/m ³]
Carbamazepin	7700	4,6	469,62	50,65	520,27
Diclofenac	6900	1	451,92	11,01	462,93
Metoprolol	8000	4,8	476,25	52,85	529,10
Sulfamethoxazol	9700	5,5	513,85	60,56	574,41
Benzotriazol	8500	4,8	487,31	52,85	540,16
Bisphenol A	8300	4,9	482,88	53,95	536,84
Amidotrizoesäure	6200	4,5	436,44	49,55	485,99
TCPP	nicht auswertbar				
EDTA	6700	5,7	447,50	62,76	510,26

6.2.6 Ergebnisse der Versuche mit O₃/UV

Die zusammengefassten Ergebnisse für O₃/UV mit Ablauf der KA Neuss-Süd sind in Abbildung 6-13 dargestellt. Alle betrachteten Stoffe wurden zu über 60% eliminiert, wobei durch Ozon eine größere Wirkung als durch UV-Licht erzielt wird. Durch die Entfärbung des Wassers durch Ozon konnten aber sehr hohe UV-Dosen erreicht werden, so dass auch Amidotrizoesäure zu annähernd 80% eliminiert wurde.

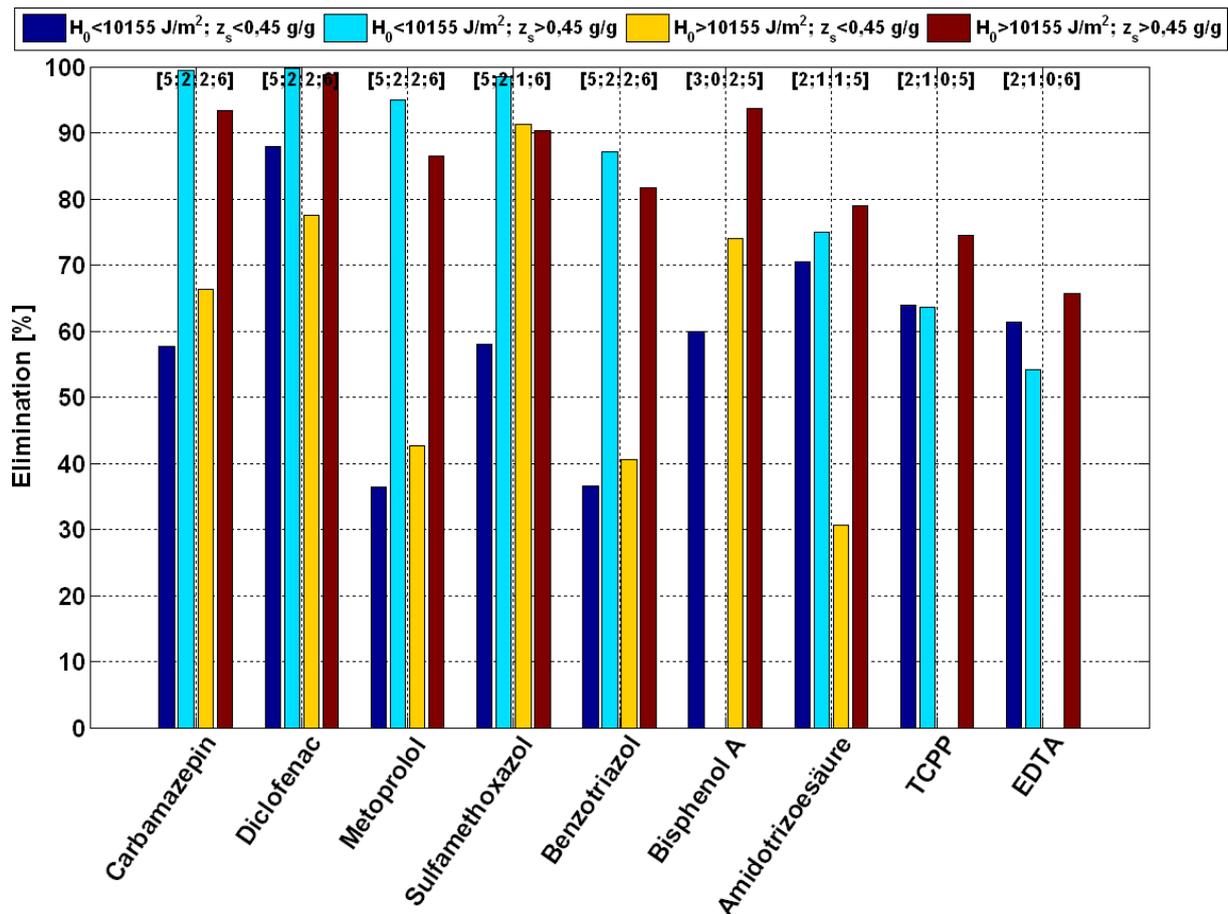


Abbildung 6-13: Versuchsergebnisse (Mittelwerte) mit O_3 /UV im Ablauf der KA Neuss-Süd ($DOC_{0,mittel} = 8 \text{ mg/l}$, $T_{mittel} = 67\%$). Die Einteilung der Versuchseinstellung erfolgt nach dem jeweiligen Median. Über den Säulen ist die für die Versuchseinstellung zugrundeliegende Versuchsanzahl angegeben.

Die Optimierung der Versuchsergebnisse ergab, dass eine Dosis von 4.870 J/m^2 und eine spezifische Ozonzehrung von $0,64 \text{ g/g}$ eine möglichst effiziente Elimination der betrachteten Stoffe bewirkt (Tabelle 6-9). Ein entsprechender Versuch konnte nicht durchgeführt werden, da durch Ozon eine Entfärbung stattfindet. Hierdurch steigt die Transmission des behandelten Wassers und somit die applizierte UV-Dosis (im Versuch auf ca. 12.000 J/m^2). Die Einstellungen der UV-Lampe erlauben es nicht die Lampeneinstellung so weit herunterzustufen, dass bei einer hohen Ozonzehrung eine geringe UV-Dosis resultiert. Das Simulationsergebnis zeigt jedoch, dass durch die gefundenen Einstellungen fast alle Stoffe weitgehend eliminiert werden können. Nur für Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA wird jeweils eine Elimination unter 70% erreicht. Für TCPP und EDTA wurde diese durch eine wesentlich höhere UV-Dosis nicht gesteigert. Für Amidotrizoesäure ist hingegen mit einer höheren Elimination durch eine höhere UV-Dosis zu rechnen.

Tabelle 6-9: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit O₃/UV im Ablauf der KA Neuss-Süd. Wegen Ablaufwerten < LOQ werden Eliminationen >90% ausgewiesen

Größe	Einheit	Berechnung	Versuchsergebnis	Abweichung
H ₀	J/m ²	4.870	12.133	7.263
z _s	g/g	0,64	0,61	0,03
Carbamazepin-Elimination	%	> 90	> 90	0
Diclofenac-Elimination	%	> 90	> 90	0
Metoprolol-Elimination	%	> 90	> 90	0
Sulfamethoxazol-Elimination	%	> 90	> 90	2
Benzotriazol-Elimination	%	82	> 90	9
Bisphenol A-Elimination	%	> 90	> 90	0
Amidotrizesäure-Elimination	%	42	nicht auswertbar	nicht auswertbar
TCCP-Elimination	%	72	65	- 10
EDTA-Elimination	%	67	66	- 1

Die Berechnung der Dosierung bzw. des Energieverbrauchs für eine 90%-ige Elimination der betrachteten Stoffe ist Tabelle 6-10 zu entnehmen. Für Amidotrizesäure, TCCP und EDTA konnten aufgrund der Datenlage keine Werte berechnet werden. Für die übrigen Substanzen sind jeweils relativ geringe UV-Dosen berechnet worden, die aber erheblich zum Energieverbrauch des Verfahrens beitragen. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der anderen betrachteten AOPs und der reinen Ozonung, ist davon auszugehen, dass für die hier betrachteten Stoffe die UV-Strahlung nicht zu einer nennenswerten höheren Elimination führt.

Tabelle 6-10: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination von Spurenstoffen mit O₃/UV im Ablauf der KA Neuss-Süd.

Substanz	H ₀ [J/m ²]	z _s [g/g]	EE/O _{UV} [Wh/m ³]	EE/O _{O₃} [Wh/m ³]	EE/O _{O₃/UV} [Wh/m ³]
Carbamazepin	2.200	0,41	204,99	52,59	257,57
Diclofenac	4.200	0,43	262,40	55,15	317,56
Metoprolol	2.200	0,56	204,99	71,83	276,81
Sulfamethoxazol	2.200	0,64	204,99	82,09	287,07
Benzotriazol	2.200	0,71	204,99	91,07	296,05
Bisphenol A	2.200	0,24	204,99	30,78	235,77
Amidotrizesäure	nicht auswertbar				
TCCP	nicht auswertbar				
EDTA	nicht auswertbar				

6.3 Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse

Je höher die organische Belastung eines Abwassers ist, desto stärker werden AOPs beeinflusst. So finden bei hohen organischen Belastungen vermehrt unerwünschte Reaktionen zwischen anderen organischen Stoffen als den Zielsubstanzen und Ozon bzw. Radikalen statt. Darüber hinaus wird durch die Organik UV-Licht absorbiert bzw. wird die Transmission erniedrigt. Der sich daraus ergebende Einfluss auf die Anwendung von AOPs

kann anhand eines Vergleichs zwischen den Abwässern der HTK und der KA Neuss-Süd verdeutlicht werden.

Tabelle 6-11 gibt einen Überblick über die in Kapitel 6.1 und 6.2 ermittelten Dosierungen, die für eine jeweils 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe benötigt werden. Für O_3/H_2O_2 liegt die spezifische Ozonzehrung zwischen 0,3 und 0,89 g_{O_3}/g_{DOC} und das Verhältnis von spezifischer H_2O_2 -Dosis zur Ozonzehrung liegt zwischen 0 und 1,16 $g_{H_2O_2}/g_{O_3}$. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid ist für die hier betrachteten Pharmaka und Industriechemikalien nur nötig, wenn Stoffe, die durch Ozon alleine nicht eliminiert werden können (z.B. Amidotrizoesäure, EDTA), betrachtet werden. In diesem Fall sind relativ hohe Ozondosen nötig und zusätzlich sollte Wasserstoffperoxid überstöchiometrisch zugegeben werden.

Mit UV/ H_2O_2 konnte im Ablauf der HTK keine 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe erzielt werden. Für ein Abwasser mit niedriger Transmission (< 60%) ist der Einsatz dieses Verfahrens demnach ungeeignet. Erhöht sich die Transmission des Wassers, können mit UV/ H_2O_2 bis auf TCPP alle betrachteten Stoffe zu 90% eliminiert werden. Es werden dazu, je nach Substanz, UV-Dosen von 6.000 bis 10.000 J/m^2 und eine spezifische H_2O_2 -Dosis von 1 bis 6 $g_{H_2O_2}/g_{DOC}$ benötigt.

Durch den Einsatz von Ozon anstelle von Wasserstoffperoxid, kann die UV-Dosis gesenkt bzw. vollständig auf UV-Licht verzichtet werden. Der Einsatz von UV-Licht lohnt sich demnach nur bei Abwasser mit hoher Transmission bzw. zur Elimination von Stoffen, die durch Ozon alleine nur schwer zu eliminieren sind. So kann zur Elimination von Amidotrizoesäure auf den Einsatz von Ozon verzichtet werden, wenn das Abwasser eine hohe Transmission aufweist.

Das vom Parlament der europäischen Union in die Beobachtungsliste für prioritäre Stoffe aufgenommene Diclofenac (EU 2013) kann mit allen betrachteten Verfahren zu über 90% bzw. bis zur Bestimmungsgrenze (10 ng/l) eliminiert werden. Dies wird durch die betrachteten AOPs, aber auch durch den alleinigen Einsatz von Ozon erreicht. Die benötigten Ozondosen entsprechen dabei denen, die auch für andere Pharmaka benötigt werden. Zu beachten ist dabei, dass die hier betrachteten Industriechemikalien durch diese Dosen zu unter 50% eliminiert werden. Eine Besonderheit für Diclofenac besteht darin, dass es im Gegensatz zu den meisten anderen hier betrachteten Substanzen auch durch eine entsprechend hohe UV-Dosis eliminiert werden kann.

Tabelle 6-11: Dosierung für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe.

Substanz	O ₃ /H ₂ O ₂				UV/H ₂ O ₂				O ₃ /UV			
	HTK		Neuss-Süd		HTK		Neuss-Süd		HTK		Neuss-Süd	
	z _s [g/g]	d _{H₂O₂/z} [g/g]	z _s [g/g]	d _{H₂O₂/z} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H₂O₂} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H₂O₂} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	z _s [g/g]	H ₀ [J/m ²]	z _s [g/g]
Carbamazepin	0,3	0	0,38	0,16	n. a.	n. a.	7.700	4,6	0	0,61	2.200	0,41
Diclofenac	0,3	0	0,38	0,13	n. a.	n. a.	6.900	1	0	0,58	4.200	0,43
Metoprolol	0,4	0	0,41	0	n. a.	n. a.	8.000	4,8	6.600	0,65	2.200	0,56
Sulfamethoxazol	0,53	0,08	0,37	0,12	n. a.	n. a.	9.700	5,5	0	0,66	2.200	0,64
Benzotriazol	0,73	0	0,5	0	n. a.	n. a.	8.500	4,8	8.800	0,69	2.200	0,71
Bisphenol A	0,3	0,12	0,34	0	n. a.	n. a.	8.300	4,9	11.000	0,48	2.200	0,24
Amidotrizoesäure	n. a.	n. a.	0,63*	0,8*	n. a.	n. a.	6.200	4,5	8.900	0	n. a.	n. a.
TCP	n. a.	n. a.	0,77*	0,92*	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
EDTA	n. a.	n. a.	0,89*	1,16*	n. a.	n. a.	6.700	5,7	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

*extrapoliert, n. a.: nicht auswertbar

Der für die 90%-ige Elimination benötigte Energieverbrauch ist in Tabelle 6-12 dargestellt. Berücksichtigt werden die Sauerstoff-, Ozon- und Wasserstoffperoxidproduktion sowie die UV-Bestrahlung (s. Kapitel 5.5). Die Werte für O₃/H₂O₂ liegen zwischen 0,05 und 0,14 kWh/m³. Dabei wird trotz ähnlicher Dosen zur Behandlung des Ablaufs der KA Neuss-Süd weniger Energie benötigt als zur Behandlung des Abwassers der HTK. Dieses ist auf die niedrigere organische Belastung des Abwassers der KA Neuss-Süd zurückzuführen. Im Vergleich zu O₃/H₂O₂ wird für UV/H₂O₂ ein Vielfaches an Energie benötigt. Hier schwanken die Werte für die KA Neuss-Süd zwischen 0,46 und 0,57 kWh/m³. Ausschlaggebend für den hohen Energieverbrauch ist, dass sowohl hohe UV-Dosen als auch hohe Wasserstoffperoxidkonzentrationen Anwendung finden. Demgegenüber stellt sich O₃/UV energetisch günstiger dar. Hier wird ca. die Hälfte der für UV/H₂O₂ benötigten Energie beansprucht. Allerdings wird im Vergleich zu O₃/H₂O₂ bis zu dem Sechsfachen an Energie benötigt.

Tabelle 6-12: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe.

Substanz	EE/O ₃ /H ₂ O ₂ [Wh/m ³]		EE/O _{UV} /H ₂ O ₂ [Wh/m ³]		EE/O ₃ /UV [Wh/m ³]	
	HTK	Neuss-Süd	HTK	Neuss-Süd	HTK	Neuss-Süd
	Carbamazepin	63,09	54,63	n. a.	520,27	100,56
Diclofenac	63,09	54,50	n. a.	462,93	95,61	317,56
Metoprolol	84,12	58,17	n. a.	529,10	578,72	276,81
Sulfamethoxazol	112,20	53,02	n. a.	574,41	108,80	287,07
Benzotriazol	153,52	70,94	n. a.	540,16	619,09	296,05
Bisphenol A	63,72	48,24	n. a.	536,84	618,25	235,77
Amidotrizoesäure	n. a.	95,32*	n. a.	485,99	506,88	n. a.
TCP	n. a.	117,59*	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
EDTA	n. a.	138,43*	n. a.	510,26	n. a.	n. a.

*extrapoliert, n. a.: nicht auswertbar

Werden niedrigere Eliminationen als 90% angestrebt, sinkt der Energiebedarf. Abbildung 6-14 zeigt beispielhaft die benötigte elektrische Energie, um verschiedene Eliminationen von Diclofenac zu erzielen. Andere Stoffe bleiben unberücksichtigt. Wird die Zielvorgabe für die Diclofenac-Elimination um 20%-Punkte auf 70% gesenkt, wird bei O₃/H₂O₂ 20 bis 30% weniger Energie als für eine 90%-ige Elimination benötigt. Bei UV/H₂O₂ und bei O₃/UV

werden ca. 10% weniger Energie benötigt. O_3/H_2O_2 hat demnach das größte Potential, durch niedrigere Zielvorgaben für Diclofenac Energie einzusparen.

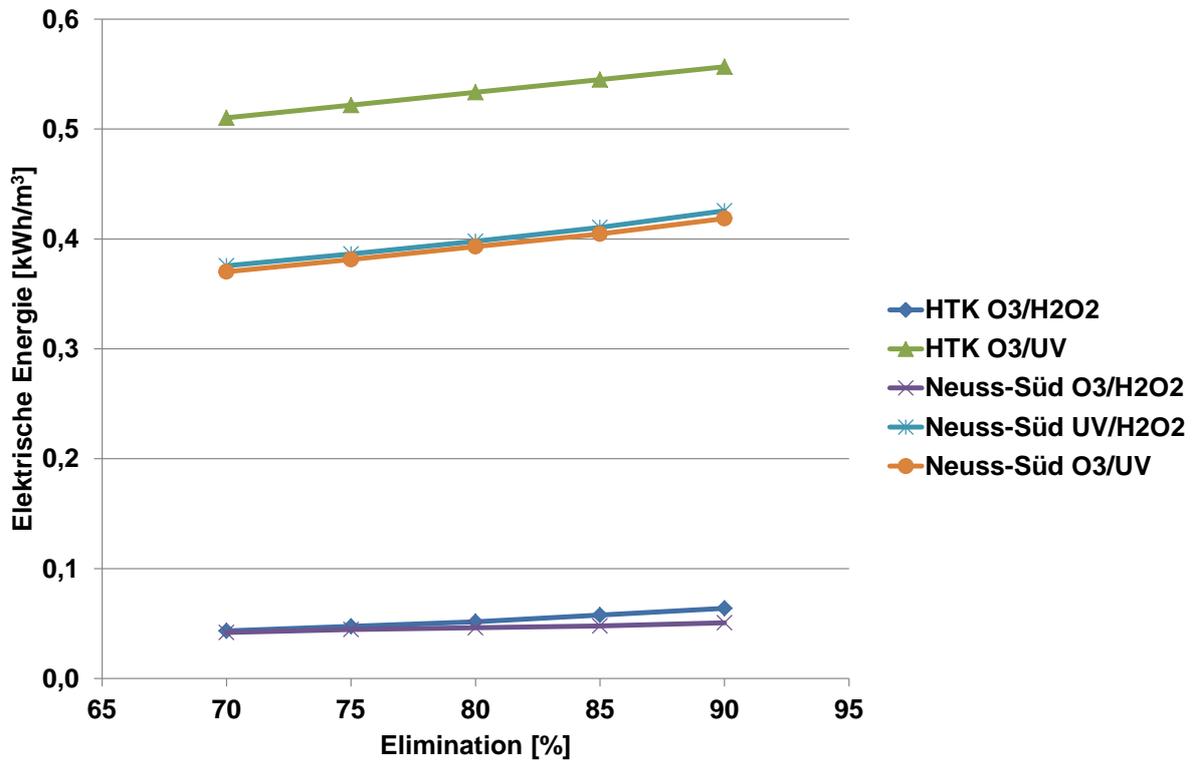


Abbildung 6-14: Energieverbrauch der untersuchten AOPs für unterschiedliche Diclofenac-Eliminationen

Tabelle 6-13 zeigt die berechneten optimalen Betriebspunkte und den sich daraus ergebenden jeweiligen Energiebedarf. Demnach liegt für O_3/H_2O_2 die spezifische Ozondosis bei 0,5-0,6 g_{O_3}/g_{DOC} , wobei überstöchiometrisch Wasserstoffperoxid zu dosiert werden sollte. Der Energiebedarf liegt abhängig von der organischen Belastung des behandelten Abwassers bei 0,09-0,10 kWh/m^3 . Die Transmission hat bei O_3/H_2O_2 einen untergeordneten Einfluss. Der Einsatz von UV/H_2O_2 ist hingegen nur bei sehr hoher Transmission des Abwassers sinnvoll, bei Abwasser mit einer ca. 70%-igen Transmissionen liegt der Energieverbrauch mit 0,50 kWh/m^3 noch deutlich über dem für O_3/H_2O_2 . Bei der Anwendung von O_3/UV kommt zum Tragen, dass durch eine Behandlung mit Ozon die Transmission des Abwassers zunimmt. UV-Licht kann somit effizienter eingesetzt werden. Der Energieverbrauch liegt allerdings um das Vier- bis Siebenfache über dem von O_3/H_2O_2 .

Der spezifische Stromverbrauch einer UV-Anlage, die ausschließlich zur Desinfektion eingesetzt wird, liegt deutlich unter den für die AOPs ermittelten Werte (0,03-0,06 kWh/m^3 ; DWA, 2013). Auch eine alleinige Ozonung zur Spurenstoffentfernung liegt mit 0,02 ($2,5 g_{O_3}/m^3$, kein Hebewerk, Nachbehandlung im Schönungsteich) bis 0,41 kWh/m^3 ($15 mg_{O_3}/m^3$, 10 m Förderhöhe, Nachbehandlung im Sandfilter) deutlich unter den Werten für

AOPs (PINNEKAMP et al., 2011). Bei der Verwendung von granulierter Aktivkohle (GAK) liegt der Energiebedarf im Mittel bei ca. 1,2 kWh/m³ bei Verwendung frischer Aktivkohle und bei ca. 0,6 kWh/m³ bei Verwendung von regenerierter Aktivkohle (PINNEKAMP et al., 2011). Wird Pulveraktivkohle (PAK) in einem Kontaktbecken zur Entfernung von Spurenstoffen verwendet, liegt der Energiebedarf nach PINNEKAMP et al. (2011) zwischen ca. 0,01 kWh/m³ (5 g/m³, kein Pumpwerk) und 1,13 kWh/m³ (20 g/m³, incl. Pumpwerk). Demnach verbrauchen alle untersuchten AOPs mehr Energie als alternative Verfahren zur Spurenstoffentfernung bzw. UV-Licht zur Desinfektion.

Tabelle 6-13: Energieverbrauch der untersuchten AOPs bei den optimierten Betriebspunkten.

KA	Verfahren	z _s [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H2O2} bzw. d _{H2O2/z} [g/g]	EE _{O3} [Wh/m ³]	EE _{UV} [Wh/m ³]	EE _{H2O2} [Wh/m ³]	EE _{Gesamt} [Wh/m ³]
HTK	O ₃ /H ₂ O ₂	0,5	-	0,5	99,49	-	4,13	103,62
	UV/H ₂ O ₂	-	n. a.	n. a.	-	n. a.	n. a.	n. a.
	O ₃ /UV	0,41	11400	-	81,58	592,80	-	674,38
Neuss-Süd	O ₃ /H ₂ O ₂	0,62	-	0,35	81,61	-	3,58	85,19
	UV/H ₂ O ₂	-	8560	5	-	447,29	54,61	501,90
	O ₃ /UV	0,62	4960	-	81,61	375,81	-	457,42

n. a.: nicht auswertbar

Um die betrachteten AOPs mit der Anwendung von ausschließlich Ozon zu vergleichen, wurde in Anlehnung an das Vorgehen bei BAHN et al. (2007) der Parameter B definiert. Bei BAHN et al. (2007) beschreibt er die prozentuale Verbesserung der Ablaufkonzentrationen nach der Behandlung mit O₃/H₂O₂ im Vergleich zur alleinigen Ozonung. Demgegenüber werden hier die mit dem jeweiligen Verfahren erzielten Eliminationsraten verglichen.

$$B = E_{\text{AOP}} - E_{\text{O}_3} \quad (6-6)$$

mit:

- B Veränderung [%-Punkte]
 E_{AOP} Elimination von Stoff i durch AOP [%]
 E_{O₃} Elimination von Stoff i durch Ozon [%]

Der Parameter B beschreibt die veränderte Elimination der AOPs gegenüber Ozon bzw. umgekehrt. Hat B ein positives Vorzeichen, führt die Anwendung des AOPs zu höheren Elimination als die Anwendung von Ozon. Hat B ein negatives Vorzeichen, ist die Elimination durch Ozon effektiver.

Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16 zeigen die Ergebnisse für die Abläufe der HTK bzw. der KA Neuss-Süd. Es ist zu beachten, dass die eingesetzten Dosiermengen der dargestellten Daten für die AOPs stärker schwanken, als die für die Ozonung. Daher ergeben sich für z. B. Pharmaka Vorteile durch eine Ozonung mit der in den Versuchen verwendeten relativ hohen Ozondosis gegenüber den AOPs. Darüber hinaus wird die Elimination durch unterschiedliche

Anfangskonzentrationen der Spurenstoffe beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass sich eine deutliche Verbesserung der Elimination nur für Amidotrizoesäure ergibt. Die Anwendung jedes untersuchten AOPs führt gegenüber Ozon zu einem verbesserten Abbau des Röntgenkontrastmittels. Bei UV-basierten AOPs führt die photolabile Iod-Kohlenstoffbindung des Röntgenkontrastmittels zu einem verstärkten Abbau zurückzuführen (SPREHE et al. 2001). Für die übrigen Spurenstoffe ist dagegen keine verbesserte Elimination erkennbar. Bei ausreichenden Dosiermengen werden aber auch diese Stoffe durch die AOPs bis zu ihrer Bestimmungsgrenze eliminiert.

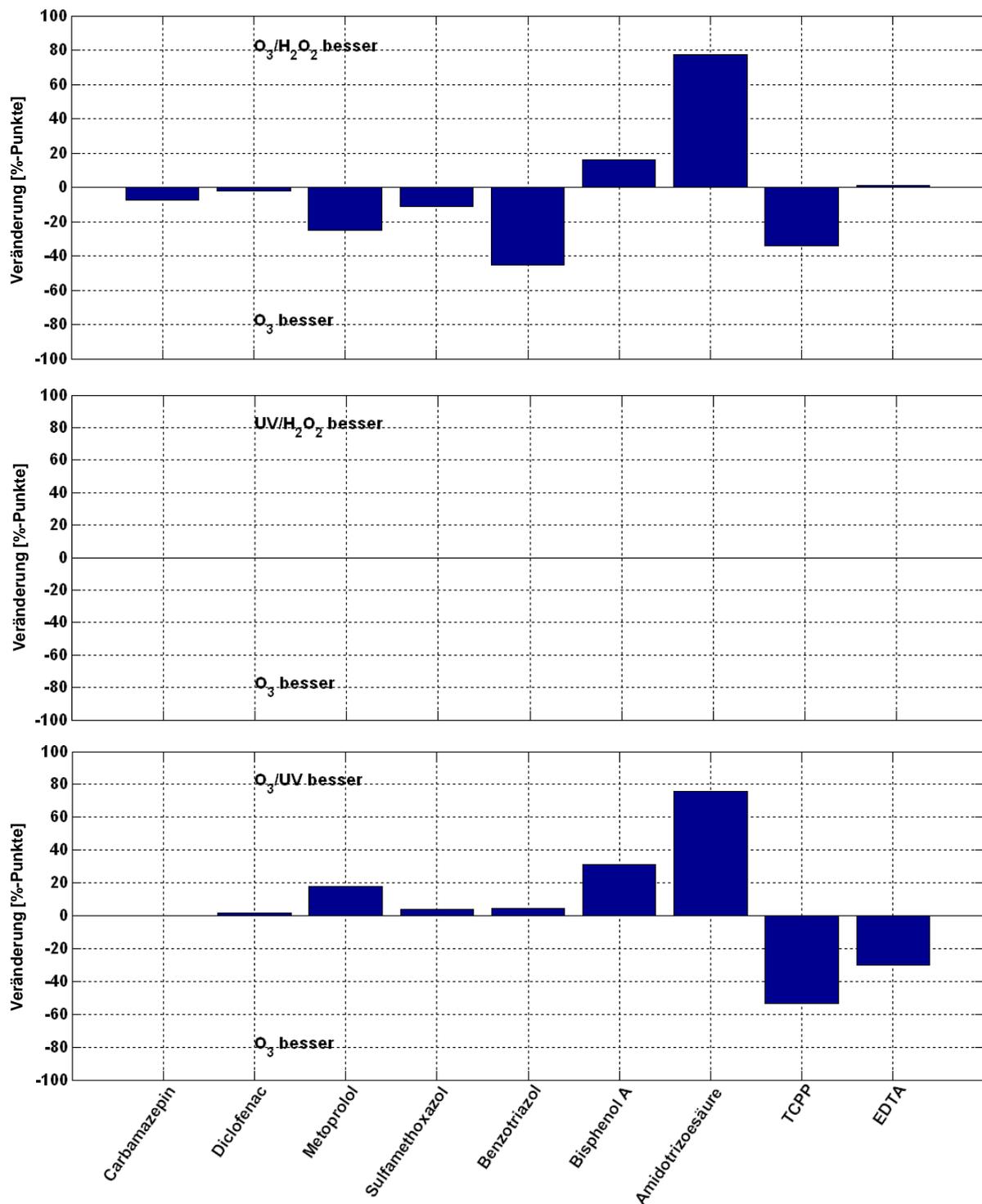


Abbildung 6-15: Vergleich zwischen den untersuchten AOPs und O₃ im Ablauf der HTK (O₃: z_s=0,7 g/g (n=1); O₃/H₂O₂: z_s>0,14 g/g, d_{H₂O₂}/z>0,5 g/g (n=2-3); UV/H₂O₂: -; O₃/UV: H₀>7.428 J/m², z_s>0,3 g/g (n=2-3)).

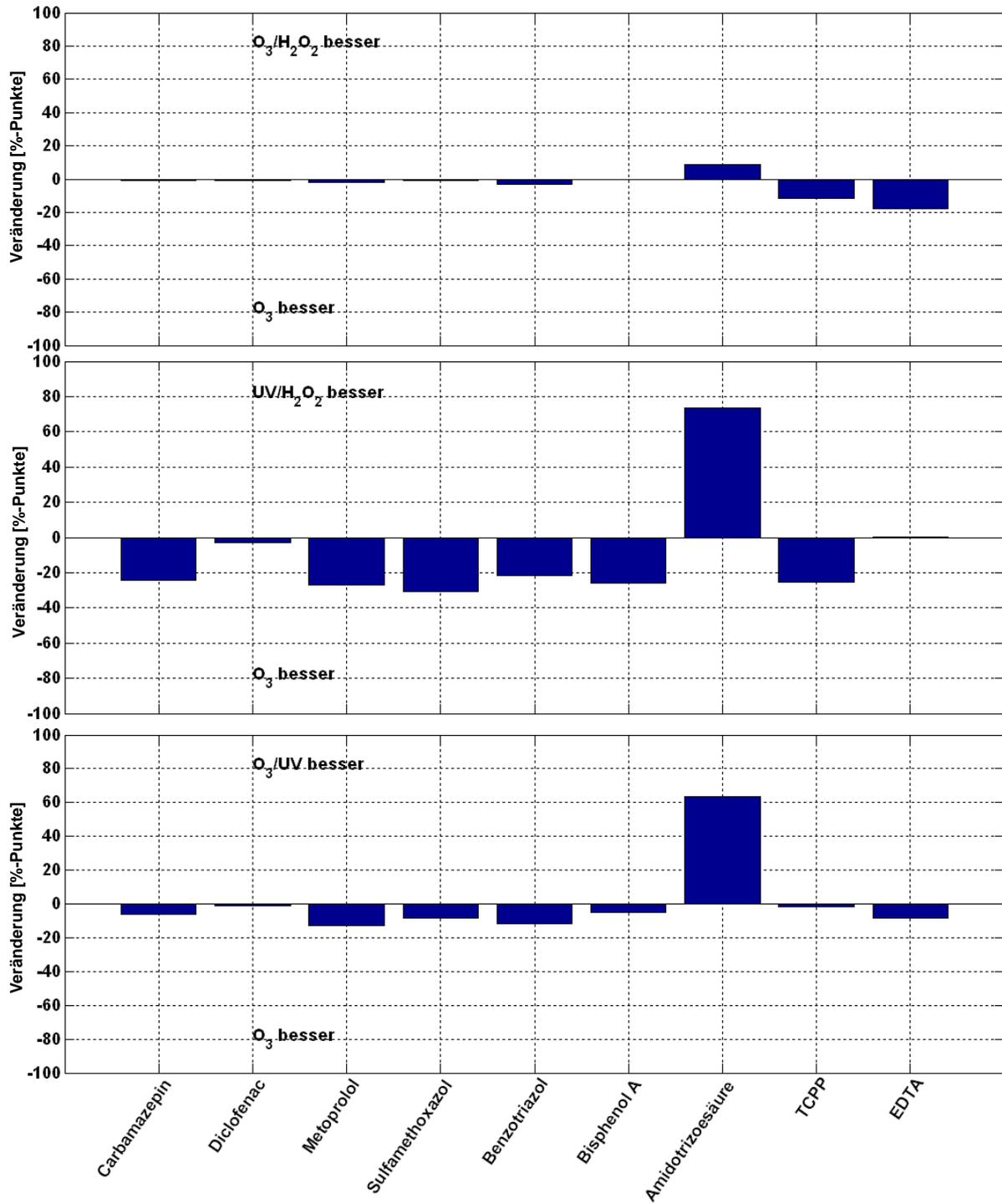


Abbildung 6-16: Vergleich zwischen den untersuchten AOPs und O₃ im Ablauf der KA Neuss-Süd. (O₃: z_s=0,8 g/g (n=2); O₃/H₂O₂: z_s> 0,29 g/g, d_{H2O2}/z < 0,35 g/g (n=2-6); UV/H₂O₂: H₀> 7.378 J/m²; d_{s,H2O2}> 1,7 g/g (n=3-5); O₃/UV: H₀> 10.155 J/m², z_s> 0,45 g/g (n=5-6)).

6.4 Wirtschaftliche Betrachtungen

Anhand der in den Versuchen generierten Daten und der in Kapitel 5.5 getroffenen Annahmen, wurden die Kosten der betrachteten AOPs für eine Kläranlage mit 100.000 EW (Jahresabwassermenge: 10,3 Mio. m³/a) abgeschätzt. Ein Teil der Betriebskosten kann dabei mit dem angenommenen Preis für Strom von 0,15 €/kWh direkt aus dem in den Versuchen ermittelten Energiebedarf berechnet werden. Für Wasserstoffperoxid wurden die Kosten für den Kauf angesetzt. Zusätzlich wurden bei UV-basierten AOPs Strahlersatzkosten ermittelt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der in den Versuchen verwendete Strahler für den in den Versuchen behandelten Volumenstrom ausreichend ist und die Anzahl linear auf den in dieser Betrachtung verwendeten Volumenstrom hochgerechnet werden kann. Die dabei berechnete Strahleranzahl wurde wiederum reduziert, indem von der Verwendung eines marktüblichen Strahlers mit höherer Leistung ausgegangen wurde. Weiterhin wurde die Annahme getroffen, dass sich durch eine optimale Verteilung der Strahler in entsprechenden Reaktoren die Strahleranzahl um die Hälfte reduzieren lässt.

Die Investitionskosten wurden anhand von übertragbaren Literaturangaben abgeschätzt. Demnach wurden für den Ausbau einer Kläranlage von 100.000 EW mit einer Ozonung die Kosten der Bautechnik (Nutzungszeitraum 30 Jahre), Maschinenteknik (Nutzungszeitraum 15 Jahre), Elektrotechnik (Nutzungszeitraum 10 Jahre) und Nebenkosten ermittelt (TÜRK et al. 2013). Für die H₂O₂-Dosierung incl. eines H₂O₂-Tanks wurden 0,2 Mio € (BAHR et al. 2007) und für die Investitionskosten einer UV-Anlage wurden 4,31 Mio. € angesetzt (STOWA 2009). Für eine UV-Desinfektion betragen die Investitionskosten für eine KA mit 100.000 EW ca. 1,2 Mio. € (DWA 2013). Somit liegen die Kosten für eine UV-Anlage für AOPs deutlich über denen einer Anlage zur Desinfektion. Die Berechnung der Gesamtinvestitionskosten für H₂O₂ und UV-Anlagen wurden mit einem Zinssatz von 3% und eine Laufzeit von 15 Jahren durchgeführt (nach Abschreibungstabelle (Absetzung von Abnutzungen (AfA)) des Bundesministeriums der Finanzen). Die Personalkosten wurden in Abhängigkeit der Investitionskosten bestimmt (1% der Baukosten, 4% der Maschinenteknik, 2% der Elektrotechnik (MERTSCH et al. 2013) bzw. 2,5% der Gesamtinvestitionskosten (BAHR et al. 2007)).

Die berechneten Kosten können Tabelle 6-14 entnommen werden. Es ist zu beachten, dass standortabhängige Kosten (Installation eines Hebewerks, Anpassung von Infrastruktur etc.) unberücksichtigt bleiben. Weiterhin wurde keine (biologische) Vor- und/oder Nachbehandlung betrachtet. Die sich ergebenden spezifischen Kosten schwanken von ca. 5 bis 21 €-Cent/m³. O₃/H₂O₂ stellt sich dabei am ökonomischsten dar, mit spezifischen Kosten von 4,6-5,2 €-Cent/m³. Die Jahreskosten steigen bei einer zunehmenden organischen Belastung von 9 auf 13 mg/l relativ moderat um ca. 63.000 € an. Dieser Anstieg ist bei Verwendung von

UV-Licht deutlicher ausgeprägt. So steigen die Jahreskosten bei O₃/UV um über 413.000 € und somit um über das Sechsfache der Steigerung bei O₃/H₂O₂ an.

Tabelle 6-14: Kosten der untersuchten AOPs für zwei unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen (DOC, AFS, Transmission) bei den optimierten Betriebspunkten für eine Kläranlage mit 100.000 EW

Auslegungsgrößen	Einheit	Abwasser HTK			Abwasser Neuss-Süd		
		O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃
Jahresabwassermenge ^a	m ³ /a	10.300.000	10.300.000	10.300.000	10.300.000	10.300.000	10.300.000
DOC ₀	mg/l	13	13	13	8	8	8
Z _s	g/g	0,54	-	0,59	0,62	-	0,64
d _{H2O2/Z}	g/g	0,50	-	-	0,32	-	-
H ₀	J/m ²	-	-	9.101	-	8.425	4.870
d _{s,H2O2}	g/g	-	-	-	-	4,7	-
Strahleranzahl	n	-	2.000	2.000	-	2.000	2.000
Strahlerpreis ^b	€/n	-	280	280	-	280	280
Strahlerbedarf (Laufzeit: 15.000 h) ^b	1/a	-	0,584	0,584	-	0,584	0,584
Stromkosten ^a	€/kWh	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Betriebskosten							
Ozonung (15 kWh/kgO ₃ , incl O ₂ -Herstellung und Lieferung) ^c	€/m ³	0,02	-	0,02	0,01	-	0,01
UV-Bestrahlung	€/m ³	-	-	0,08	-	0,07	0,04
Strahlerwechsel	€/m ³	-	0,03	0,03	-	0,03	0,03
Wasserstoffperoxid (49,5% Lsg, 0,365 €/kg, incl. Anlieferung) ^d	€/m ³	0,003	-	-	0,001	0,028	-
Gesamt	€/m³	0,02	-	0,13	0,01	0,13	0,09
Investitionskosten							
Ozonung - Bautechnik ^a	€	740.000	-	740.000	740.000	-	740.000
Annuität (30 Jahre, 3% Zinsen) ^a	€/a	37.754	-	37.754	37.754	-	37.754
Ozonung - Maschinentchnik ^a	€	890.000	-	890.000	890.000	-	890.000
Annuität (15 Jahre, 3% Zinsen) ^a	€/a	74.552	-	74.552	74.552	-	74.552
Ozonung - ESMR-Technik ^a	€	590.000	-	590.000	590.000	-	590.000
Annuität (10 Jahre, 3% Zinsen) ^a	€/a	69.166	-	69.166	69.166	-	69.166
Ozonung - Nebenkosten ^a	€	590.000	-	590.000	590.000	-	590.000
Annuität (10 Jahre, 3% Zinsen)	€/a	69.166	-	69.166	69.166	-	69.166
UV-Bestrahlung ^a	€	-	4.310.000	4.310.000	-	4.310.000	4.310.000
Annuität (15 Jahre, 3% Zinsen) ^f	€/a	-	361.034	361.034	-	361.034	361.034
Wasserstoffperoxid-Dosierung ^d	€	200.000	200.000	-	200.000	200.000	-
Annuität (15 Jahre, 3% Zinsen) ^f	€/a	16.753	16.753	-	16.753	16.753	-
Personalkosten ^{a,d}	€/a	74.550	112.750	177.300	74.550	112.750	177.300
Gesamt	€/a	341.942	490.537	788.972	341.942	490.537	788.972
Gesamt	€/m³	0,03	0,05	0,08	0,03	0,05	0,08
Gesamt							
Jährliche Kosten	€/a	534.609	-	2.085.293	471.290	1.853.475	1.672.225
Spezifische Kosten	€/Cent/m ³	5,19	-	20,25	4,58	17,99	16,24

^aMERTSCH et al. 2013; ^bTrojan UV 2014: persönliche Kommunikation; ^cABEGGLEN et al. 2009; ^dBAHR et al. 2007; ^eSTOWA 2009; ^fAfA-Tabellenwert für Verteilungsanlage der chemischen Industrie

Abbildung 6-17 zeigt die spezifischen Kosten der betrachteten AOPs nach Investitions- und Betriebskosten aufgeschlüsselt. Die höchsten Kosten entstehen demnach durch den Betrieb einer UV-Behandlung. Den größten Betrag nimmt darin der Energieverbrauch der Strahler ein. Dieser liegt um das Zwei- bis Dreifache über den Kosten für den Strahlerersatz. Durch eine niedrigere organische Belastung können bei O₃/UV die Kosten um ca. 4 €/Cent/m³ gesenkt werden. Allerdings liegen die spezifischen Kosten bei der Anwendung von UV-Licht dennoch um das Drei- bis Vierfache über denen von O₃/H₂O₂. Durch die niedrige Dosierung von H₂O₂ bei O₃/H₂O₂, sind die Kosten einer zusätzlichen Dosierung von Wasserstoffperoxid

sehr gering. Mit zunehmender H_2O_2 -Dosis nehmen auch die Betriebskosten für H_2O_2 stark zu (siehe UV/ H_2O_2).

Von den untersuchten AOPs sind nur die Kosten von $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ mit den Kosten einer alleinigen Anwendung von Ozon bzw. der Anwendung von PAK vergleichbar (Abbildung 6-17). Die Kosten für die alleinige Anwendung von Ozon bzw. der Anwendung von PAK wurden dabei mit den Annahmen von Tabelle 6-14 bzw. anhand von Kostenfunktionen für eine Kläranlage mit 100.000 EW ermittelt (MERTSCH et al. 2013).

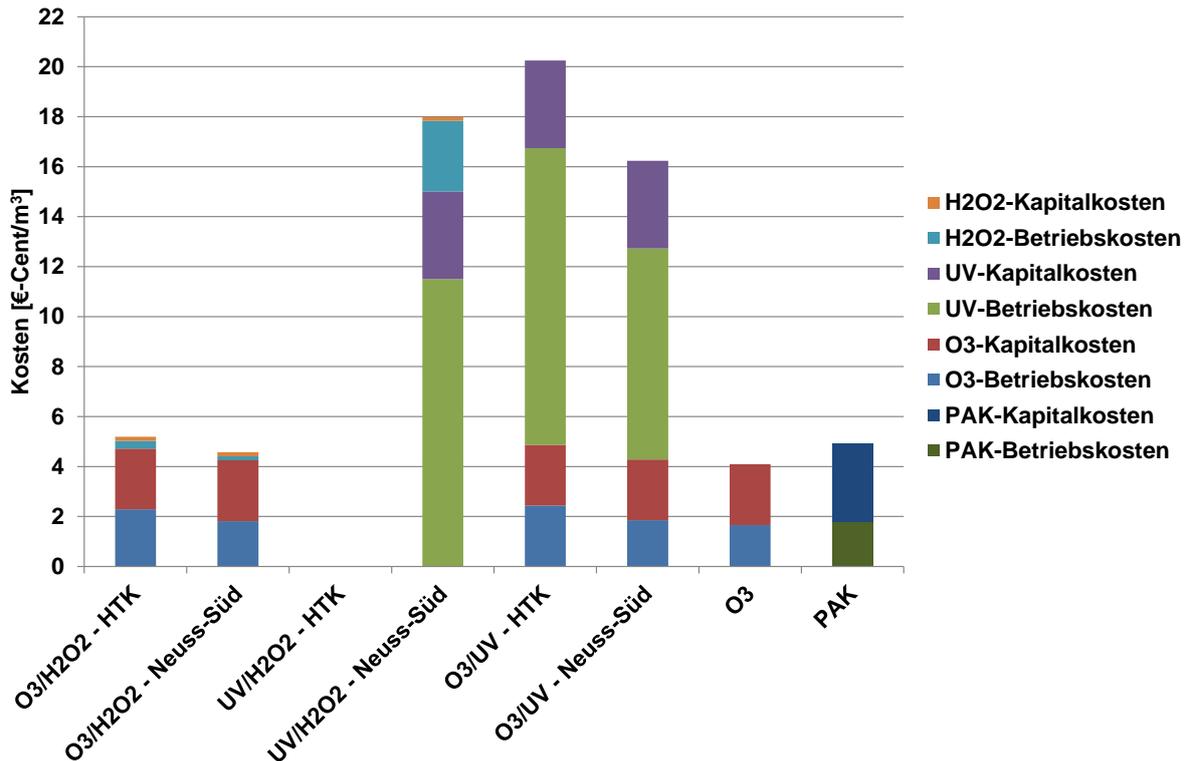


Abbildung 6-17: Spezifische Kosten der untersuchten AOPs bei optimalen Betriebspunkten kalkuliert für eine Kläranlage mit 100.000 EW (10,3 Mio. m^3/a).

Werden in Anlehnung an Abbildung 6-14 unterschiedliche Diclofenac-Eliminationen angestrebt, ergeben sich Kosten von 3,9-4,0 €/Cent/ m^3 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), 14,1 €/Cent/ m^3 (UV/ H_2O_2) und 14,7-18 €/Cent/ m^3 (O_3/UV) für eine 70%-ige Elimination gegenüber Kosten von 4,0-4,3 €/Cent/ m^3 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), 15,3 €/Cent/ m^3 (UV/ H_2O_2) und 15,6-18,6 €/Cent/ m^3 (O_3/UV) für eine 90%-ige Elimination. Demnach können vor allem bei UV-basierten AOPs aufgrund der hohen Betriebskosten durch verringerte Zielvorgaben Einsparungen von über 1 €/Cent/ m^3 erzielt werden (Abbildung 6-18).

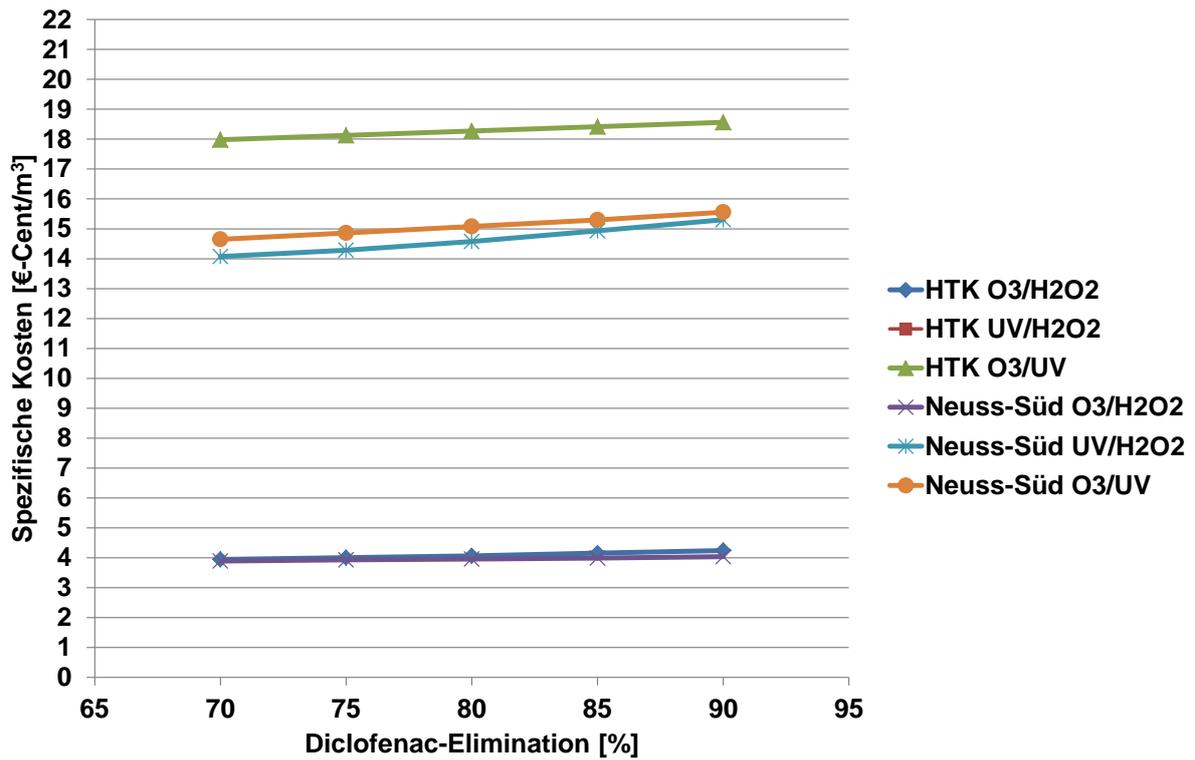


Abbildung 6-18: Spezifische Kosten der untersuchten AOPs für verschiedene Diclofenac-Eliminationsgrade

7 Versuchsergebnisse für weitere Parameter

7.1 Organische Parameter und Überwachungswerte

Theoretisch können AOPs organische Substanzen mineralisieren. Die im Ablauf von Kläranlagen eingesetzten Mengen an Ozon, Wasserstoffperoxid und UV-Licht sind allerdings zu gering, um einen solchen Effekt zu erzielen. So gibt der DOC einen Hinweis darauf, dass die Menge an gelöster Organik durch den Einsatz von AOPs in den hier untersuchten Dosierungen unverändert bleibt (Abbildung 7-1). Demnach sind weder bei Versuchen mit Ablauf HTK noch mit Ablauf der KA Neuss-Süd signifikante Unterschiede zwischen den DOC-Konzentrationen des Zu- und Ablaufs aufgetreten.

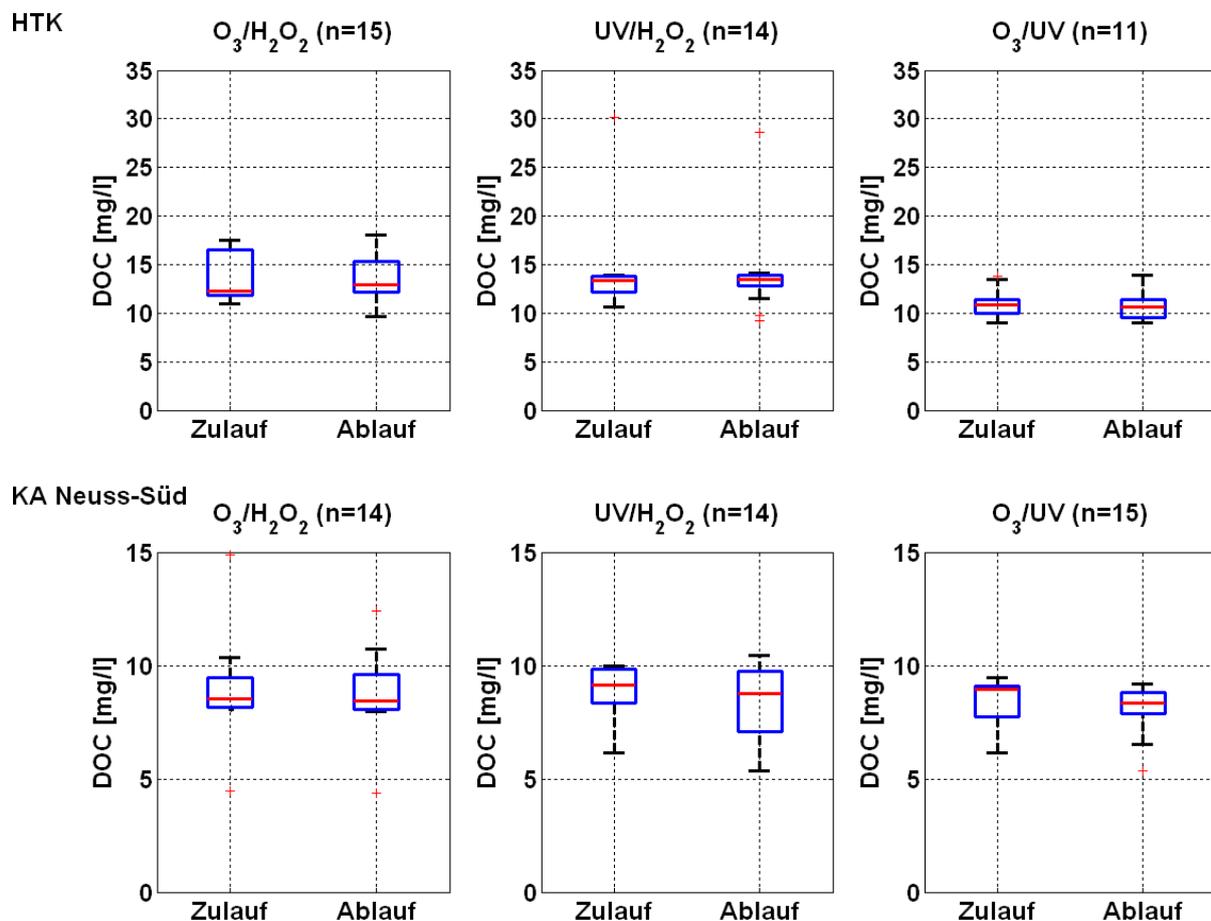


Abbildung 7-1: DOC im Zu- und Ablauf der untersuchten AOPs.

Obschon es mit den verwendeten Dosiermengen bei der Anwendung von AOPs zu keiner Mineralisierung kommt, wird in der Regel eine verbesserte biologische Abbaubarkeit des gelösten Kohlenstoffs erreicht (OLLER et al. 2011). Diese kann durch das CSB/BSB₅-Verhältnis quantifiziert werden. Dabei gilt ein Abwasser mit einem CSB/BSB₅-Verhältnis < 2 als biologisch gut abbaubar. Abbildung 7-2 zeigt das CSB/BSB₅-Verhältnis im Zu- und Ablauf der hier untersuchten Verfahren. Die Mediane der CSB/BSB₅-Verhältnisse der Abwässer der HTK bzw. der KA Neuss-Süd liegen in der Regel über 10 g/g und deutlich über dem Wert

von 2, der eine gute biologische Abbaubarkeit anzeigt. Dieses liegt daran, dass die Abwässer auf der HTK bzw. der KA Neuss-Süd biologische gereinigt werden und somit biologisch schwer biologisch zu reinigende Abwasserinhaltsstoffe im Ablauf verbleiben. Durch die Anwendung ozonbasierter AOPs können die CSB/BSB₅-Verhältnisse auf Werte unter 10 g/g gesenkt werden, was auf eine verbesserte biologische Abbaubarkeit hinweist. Durch den Einsatz von UV/H₂O₂ konnte hingegen keine Senkung des CSB/BSB₅-Verhältnisses erzielt werden. Theoretisch lässt sich auch durch UV/H₂O₂ die biologische Abbaubarkeit eines Abwasser steigern (OLLER et al. 2011). Um auch mit UV/H₂O₂ eine verbesserte biologische Abbaubarkeit von Abwasser zu erreichen sind demnach höhere Dosierungen als die in den Versuchen verwendeten nötig.

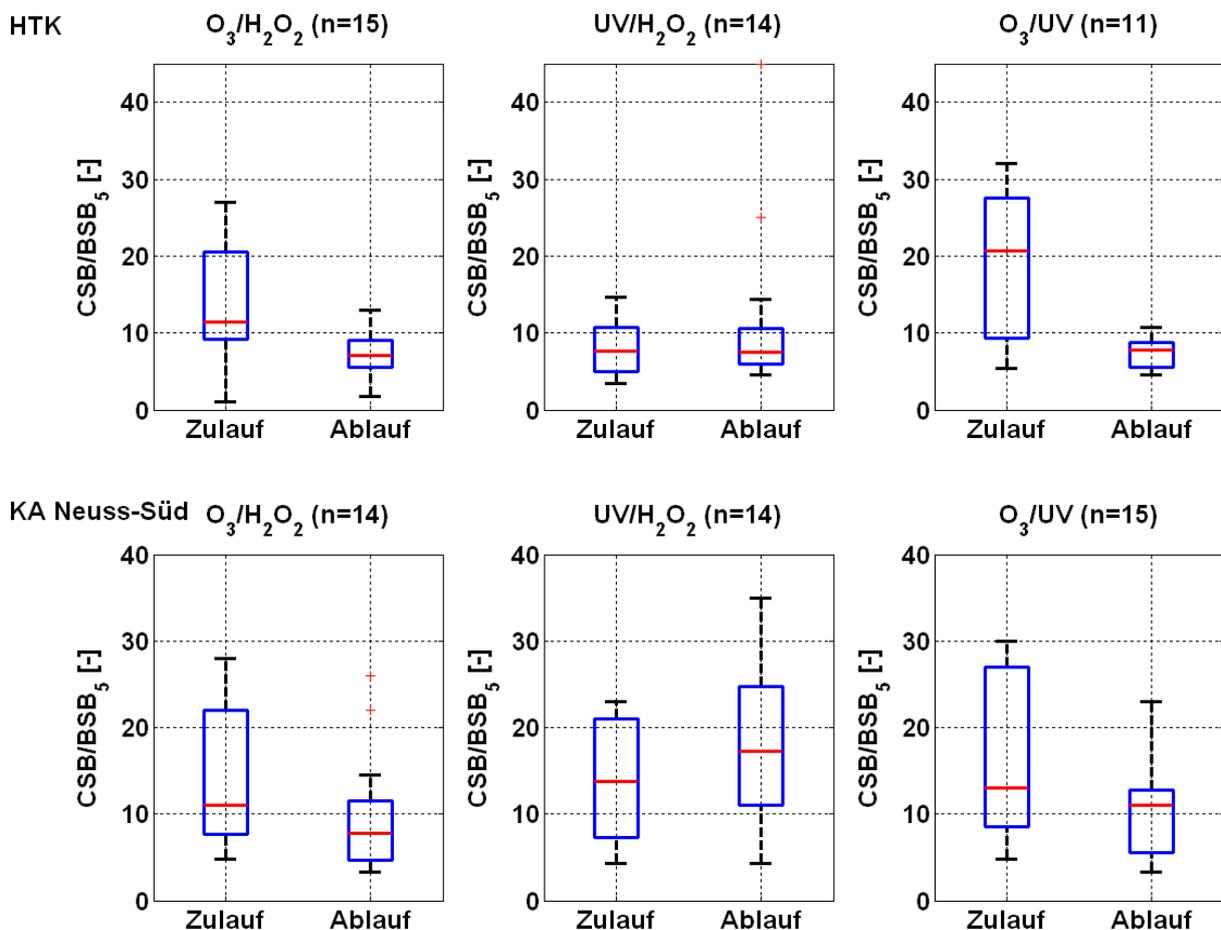


Abbildung 7-2: Auswirkungen der untersuchten AOPs auf das CSB/BSB₅-Verhältnis.

Hinsichtlich des AFS konnte bei den vorherrschenden AFS-Konzentrationen kein Einfluss auf die Spurenstoff-Eliminationsleistung der AOPs festgestellt werden. Die AFS-Konzentration blieb auch beim Ausfall des Sandfilters im Zulauf relativ konstant (siehe Kapitel 6.1.2 und 6.2.2). Die Versuchsergebnisse deuten demnach darauf hin, dass bei einer gut funktionierenden Nachklärung (AFS < 10 mg/l) auf den Einsatz eines Sandfilters im Zulauf zu den hier untersuchten AOPs verzichtet werden kann. Die aufgetretenen Probleme mit Schwimmschlamm (Kapitel 6.1.2) zeigen aber, dass eine vorgeschaltete Filtration bei

Prozessstörungen in der biologischen Stufe die Anfälligkeit von AOPs für Störungen herabsetzt.

Weitere Untersuchungen bezüglich des Einflusses der untersuchten AOPs auf Überwachungswerte sind in Abbildung 7-3 dargestellt. Demnach ist weder ein Einfluss auf den Ammoniumstickstoff noch den Gesamtstickstoff (Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff) zu erkennen. Eine verstärkte Nitritbildung aus Nitrat, wie sie durch den Einsatz von UV-Strahlung vorkommen kann (VON SONNTAG et al. 1993), wurde ebenfalls nicht beobachtet.

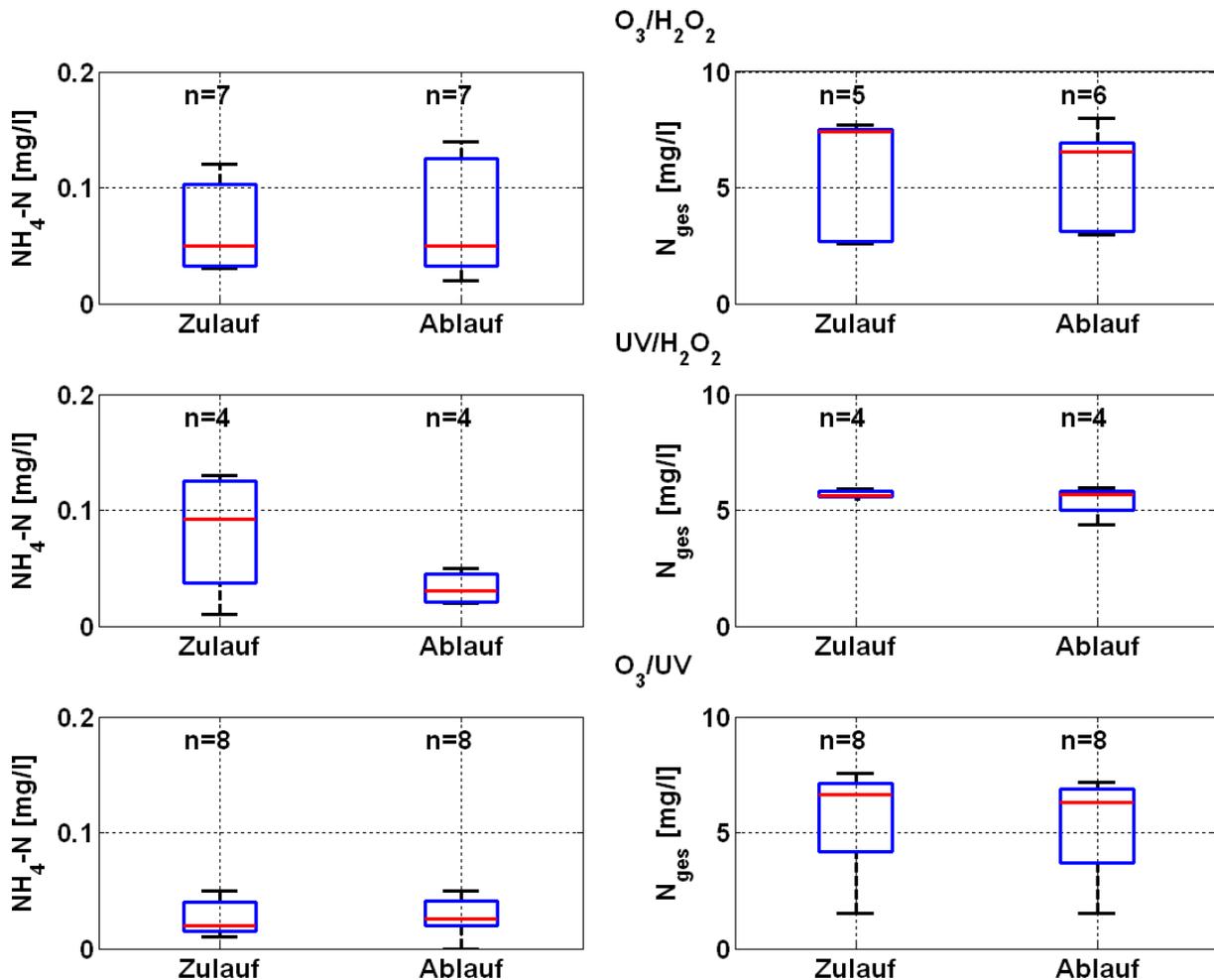


Abbildung 7-3: Auswirkungen der untersuchten AOPs auf Stickstoffparameter

7.2 Versuche mit Anthrazitfilter im Ablauf

Zusätzliche Untersuchungen zur Bewertung einer Filtration im Ablauf der Pilotanlage wurden mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Anthrazitfilter durchgeführt. Dieser führt nicht zu einer zusätzlichen Elimination von Spurenstoffen (Abbildung 7-4). Ziel der Untersuchungen war es festzustellen, ob eine eventuell durch Oxidation auftretende Toxizität durch den Filter erniedrigt werden kann. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

Ein zusätzlicher positiver Effekt eines nachgeschalteten Filters ergibt sich dadurch, dass überschüssiges Oxidationsmittel im Ablauf der AOP-Behandlung durch diesen eliminiert werden kann. Als relevant hat sich dieses Problem bei den Versuchen nur bei der Anwendung von UV/H₂O₂ erwiesen, da bei den anderen untersuchten AOPs die Oxidationsmittel gezielt zerstört wurden und somit im Ablauf nicht in relevanten Konzentrationen detektiert werden konnten. Bei UV/H₂O₂ hingegen wird nur ca. 10% des eingesetzten Wasserstoffperoxids durch das UV-Licht in Hydroxylradikale gespalten (Li et al. 2008). Im Ablauf des Filters wurden aber zu keinem Zeitpunkt relevante Wasserstoffperoxid-Konzentrationen gemessen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass dieses am Anthrazit zu Sauerstoff und Wasser zerfällt. Bei hohen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen kann dieser Wasserstoffperoxid-Zerfall allerdings wieder zu Betriebsproblemen führen, da der im Filter gebildete Sauerstoff den Filter blockieren kann. Dieser Effekt ist beim Einsatz von Filtern, die UV/H₂O₂-AOPs nachgeschaltet sind, zu beachten. Um ein Blockieren des Filters während des Betriebs auszuschließen sollten daher entsprechende Versuche durchgeführt werden.

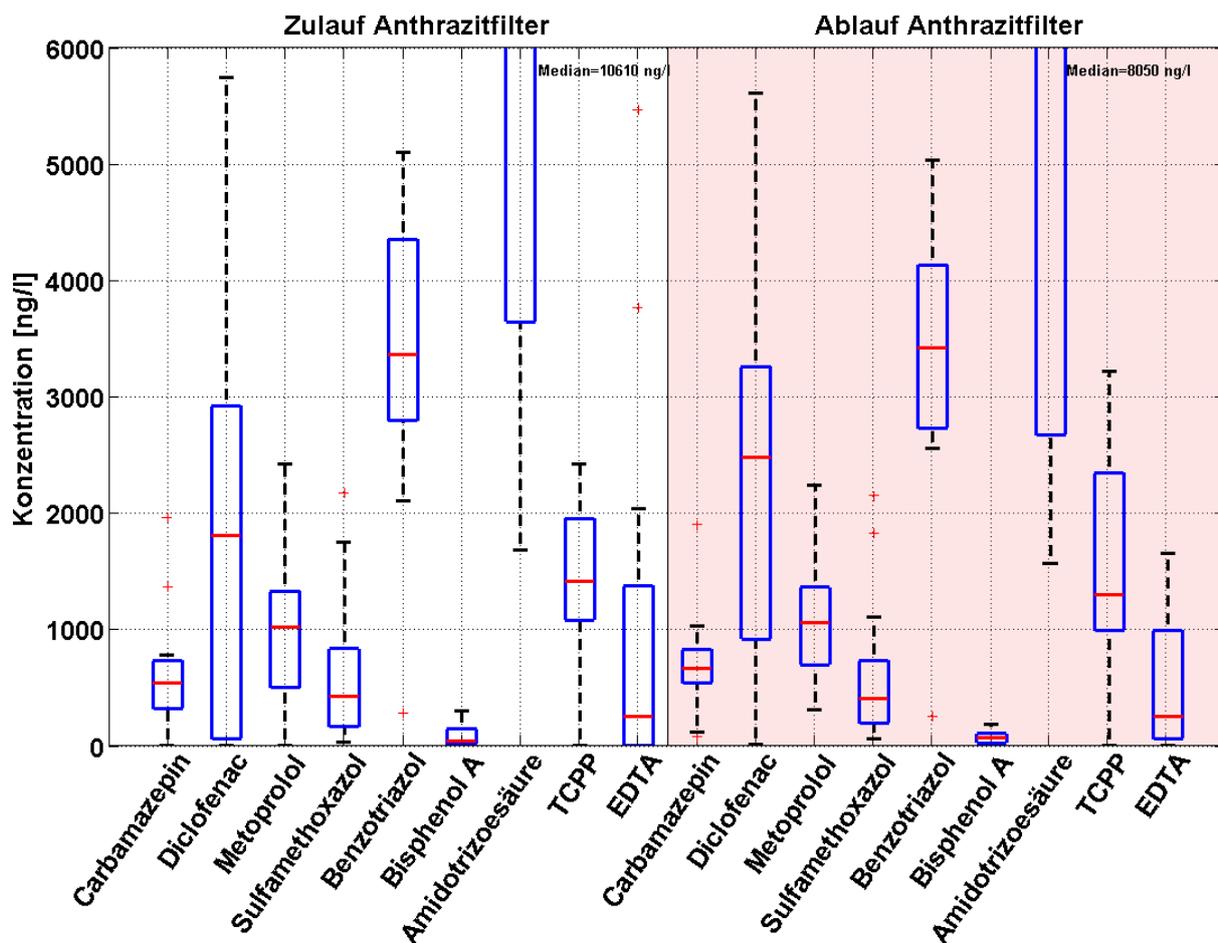


Abbildung 7-4: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Pilotanlage (bzw. Zulauf des Anthrazitfilters) und im Ablauf eines Anthrazitfilters (Versuchsabwasser: HTK; n = 10 bis 18).

7.3 Öko- und gentoxikologische Parameter

7.3.1 Algenwachstumshemmtest

Für keine der Proben konnte im Algenwachstumshemmtest eine hemmende Wirkung festgestellt werden (s. Anhang). Es stellten sich daher auch keine Unterschiede zwischen den korrespondierenden Proben von Zuläufen, Abläufen und sandfiltrierten Abläufen dar. Keines der verwendeten Verfahren führte zu einer Veränderung des toxischen Potentials der Proben. Für einige Proben wurde ein wachstumsförderndes Potential in den höchsten Konzentrationen beobachtet, welche allerdings nicht auf statistische Relevanz bzw. Reproduzierbarkeit hin untersucht wurde, da im Vorfeld das statistische Design einseitig auf Wachstumshemmung ausgelegt wurde.

7.3.2 Daphnienimmobilisationstest

Für keine der Proben konnte im Daphnienimmobilisationstest eine Wirkung nach 24 oder 48 Stunden festgestellt werden (s. Anhang). Es stellten sich daher auch keine Unterschiede zwischen den zusammengehörenden Zuläufen, Abläufen und sandfiltrierten Abläufen dar. Keines der verwendeten Verfahren führte zu einer Veränderung des toxischen Potentials der Proben.

7.3.3 umu-Test

Für keine der Proben konnte im umu-Test, weder mit noch ohne metabolische Aktivierung, ein gentoxisches Potential festgestellt werden (s. Anhang). Es stellten sich daher auch keine Unterschiede zwischen den zusammengehörenden Zuläufen, Abläufen und sandfiltrierten Abläufen dar. Keines der verwendeten Verfahren führte zu einer Veränderung des toxischen Potentials der Proben.

7.3.4 A-YES und A-YAS

Die Ergebnisse des A-YES und A-YAS sind in Tabelle 7-1 dargestellt. Bei den Untersuchungen mit Abwasser der HTK wurden jeweils Proben des Zu- und Ablaufs der Pilotanlage und des Ablaufs des daran angeschlossenen Anthrazitfilters untersucht. Bei den Untersuchungen mit Abwasser der KA Neuss-Süd wurden Proben des Zu- und Ablaufs der Pilotanlage untersucht, wobei der Zulauf in einer Versuchsreihe sandfiltriert (DynaSand®-Filter, siehe Kapitel 4.3) war (Nr. 11-13) und in einer nicht (Nr. 8-10). Bei den Versuchen mit Abwasser der HTK ist zu beachten, dass die Versuche 5 und 6 durch die Verschlammung der Pilotanlage nicht zur Auswertung hinzugezogen werden können (s. Kapitel 6.1.2).

Insgesamt ist bei Einsatz von Ozon eine Abnahme der östrogenen und androgenen Wirksamkeit erkennbar (Nr. 2, 10, 13). Allerdings kommt es in vereinzelten ozonierten Proben auch zu einer Zunahme bzw. keiner erkennbaren Abnahme der östro- und

androgenen Wirksamkeit durch Ozon (Nr. 3, 4). Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind auch an anderer Stelle beobachtet worden und bedürfen weiterer Untersuchungen (SCHMIDT et al. 2011). Der Einsatz von UV-Licht scheint sowohl auf die östrogene, als auch auf die androgene Wirksamkeit einen geringen Einfluss zu haben. Ob es durch den Einsatz von UV-Licht tatsächlich zu einer Bildung von Östro- bzw. Androgenität kommt (Nr. 1, 6, 7), muss ebenfalls in weiteren Studien untersucht werden.

Die Ergebnisse für die KA Neuss Süd verdeutlichen, dass durch eine Sandfiltration (DynaSand®-Filter) die östro- und androgene Wirksamkeit erniedrigt werden können. Im Mittel lagen die EEQ im sandfiltrierten Abwasser um 76% niedriger als im nicht filtrierten Abwasser. DHTEQ wurden durch eine Sandfiltration im Mittel um 30% erniedrigt.

Tabelle 7-1: A-YES- und A-YAS (n.a. - nicht auswertbar; SF - Sandfilter).

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	A-YES		A-YAS	
				Ergebnis [ng _{EEQ} /l]	Elimination [%]	Ergebnis [ng _{DHTEQ} /l]	Elimination [%]
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,11 ± 0,007	-	1,1 ± 0,09	-
		Ablauf AOP	H ₀ =12248 J/m ² ; z _s =0,25 g/g	0,66 ± 0,04	- 500	0,87 ± 0,07	19
		Ablauf SF		< 2,23	n.a.	0,87 ± 0,07	1
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,54 < x < 2,23	-	1,3 ± 0,1	-
		Ablauf AOP	H ₀ =14459 J/m ² ; z _s =0,77 g/g	0,04 < x < 0,16	n.a.	< 0,37	> 71
		Ablauf SF		< 0,075	n.a.	< 0,37	n.a.
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,24 ± 0,021	-	1,0 ± 0,04	-
		Ablauf AOP	z _s =0,14 g/g; d _{H₂O₂} /z _s =0,6 g/g	< 0,075	n.a.	1,2 ± 0,05	- 20
		Ablauf SF		0,075 < x < 0,12	n.a.	1,2 ± 0,05	2
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	< 0,075	-	0,77 ± 0,03	-
		Ablauf AOP	z _s =0,53 g/g; d _{H₂O₂} /z _s =0,6 g/g	0,075 < x < 0,12	n.a.	0,85 ± 0,03	- 11
		Ablauf SF		0,51 ± 0,04	n.a.	1,0 ± 0,04	- 20
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,1 ± 0,1	-	2,3 ± 0,1	-
		Ablauf AOP	H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H₂O₂} =0,3 g/g	0,63 ± 0,08	43	3,0 ± 0,2	- 30
		Ablauf SF		1,17 ± 0,1	- 86	2,7 ± 0,2	8
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,6 ± 0,07	-	5,7 ± 0,07	-
		Ablauf AOP	H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H₂O₂} =2,1 g/g	0,31 ± 0,04	47	5,7 ± 0,2	0
		Ablauf SF		0,58 ± 0,07	- 84	5,8 ± 0,1	- 2
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,32 ± 0,04	-	2,2 ± 0,09	-
		Ablauf AOP	H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H₂O₂} =3,4 g/g	0,4 ± 0,05	- 23	3,5 ± 0,2	- 60
		Ablauf SF		0,28 ± 0,02	30	2,6 ± 0,1	26
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	0,19 ± 0,02		0,95 ± 0,05	
		Ablauf AOP	H ₀ =10647 J/m ² ; z _s =0,45 g/g	0,11 ± 0,02	39	0,43 ± 0,04	55
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	0,19 ± 0,02		0,89 ± 0,05	
		Ablauf AOP	H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H₂O₂} =1,2 g/g	0,10 ± 0,02	46	0,85 ± 0,05	4
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	0,41 ± 0,04		0,86 ± 0,05	
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H₂O₂} /z _s =0,1 g/g	n.a.		0,31 ± 0,04	64
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,08 ± 0,007		0,71 ± 0,03	
		Ablauf AOP	H ₀ =12133 J/m ² ; z _s =0,61 g/g	< 0,03	> 64	0,23 ± 0,03	68
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,06 ± 0,007		0,63 ± 0,02	
		Ablauf AOP	H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H₂O₂} =1,1 g/g	< 0,03	> 53	0,73 ± 0,03	- 15
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,05 ± 0,007		0,54 ± 0,02	
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H₂O₂} /z _s =0,1 g/g	< 0,03	> 36	0,17 < x < 0,21	63

7.4 Mikrobiologische Parameter

7.4.1 Bakteriologische Untersuchungen

Der Schwerpunkt der Untersuchung lag auf der Bewertung der Bakterien-Eliminationsleistung der eingesetzten AOPs. Die Verringerung der mikrobiellen Belastung wird als Reduzierung um Log_{10} -Einheiten dargestellt (Log_{10} (vor Behandlung/Nach Behandlung)), wobei jeweils der Zulauf zur Pilotanlage mit dem Ablauf, beziehungsweise der Ablauf der Pilotanlage mit dem zusätzlichen nachgeschalteten Anthrazitfilter verglichen wurde (Tabelle 7-2, detaillierte Versuchsergebnisse im Anhang). Die 33 untersuchten Proben stammen von 13 unterschiedlichen Probenahmen. Bei den Proben 1 bis 7 wurde der Ablauf HTK verwendet und bei den restlichen Proben der Ablauf der KA Neuss-Süd. Bei den sechs Probenahmen bei denen der Ablauf der KA Neuss-Süd als Zulauf verwendet wurde, wurden drei Verfahrenskombinationen von AOPs jeweils zweimal beprobt. Zusätzlich wurde bei jeder Verfahrenskombination der Zulauf im Vorfeld einmal sandfiltriert (DynaSand[®]-Filter). Die mikrobielle Eingangsbelastung mit den untersuchten Stämmen war bei diesen Probenahmen relativ homogen, wobei die quantitative Belastung mit den einzelnen untersuchten Arten im Bereich von 364 bis 3.308 KBE/100 ml lag. Alle drei Verfahrenskombinationen zeigten bei fast allen untersuchten Gattungen eine Reduktion zwischen Zulauf und Ablauf von etwa 1-2 Log_{10} -Stufen. Lediglich durch $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ konnte die Zahl der kultivierbaren Clostridien nicht reduziert werden. Die beiden Verfahren mit UV-Behandlung scheinen dabei effektiver zu sein, als die Behandlung mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in den eingesetzten Konzentrationen.

Die Proben, bei denen der Zulauf aus der HTK-Neuss stammte, zeigen eine deutlich weitere Schwankungsbreite der mikrobiellen Belastungen als dies bei den Proben der KA Neuss-Süd der Fall war. Je nach untersuchter Gattung lagen die Konzentrationen zwischen 93 und > 100.000 KBE/100 ml. Vor allem bei den untersuchten Gruppen E. coli und coliforme Bakterien sind auf Grund dieser Schwankungen zum größten Teil nur semi-quantitative Ergebnisse vorhanden, welche die Interpretation des Gesamtbildes erschweren. Zusätzlich führte eine Verschlammung der Anlage (s. Kapitel 6.1.2) zum Zeitpunkt der letzten Probenahmen vermutlich zu einer Beeinträchtigung der angewendeten Verfahren, so dass auch hier nur eingeschränkt Schlüsse gezogen werden können.

Alle angewendeten Verfahren zeigten eine Wirkung, teilweise jedoch nur eine geringe. O_3/UV zeigte mit einer Reduzierung der Belastung um bis zu 3,6 Log_{10} -Stufen durchweg die besten Ergebnisse. Vermutlich auf Grund der Verschlammung der Anlage sind für die weiteren AOPs mit UV-Beteiligung keine ähnlich hohen Eliminationen erzielt worden. Unter Berücksichtigung der Verschlammung zeigte sich allerdings auch bei diesen Experimenten, dass die Behandlung mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ gegenüber Clostridien am wenigsten Wirksamkeit zeigt. Die Auswirkungen der anschließenden Filtration mit einem Anthrazitfilter scheinen sowohl

gattungs- als auch konzentrationsabhängig zu sein. Der Anthrazitfilter kann dabei anscheinend sowohl als Senke als auch als Reservoir dienen, wobei die Funktion als Senke in den ausgeführten Experimenten deutlich überwog.

Tabelle 7-2: Reduzierung der mikrobiellen Belastung durch die untersuchten AOPs.

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	Elimination [Log10]		
				Clostridien	Enterokokken	E. coli & coliforme
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,25 \text{ g/g}$	3,65	2,86	>2,70
		Ablauf Filter		-1,85	0,66	-0,31
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,77 \text{ g/g}$	0,18	1,97	3,08
		Ablauf Filter		0,60	-0,26	-1,66
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	0,01	0,95	nd
		Ablauf Filter		0,75	0,51	1,44
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	0,31	2,50	1,68
		Ablauf Filter		0,26	-0,04	0,06
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$	0,16	0,64	nd
		Ablauf Filter		0,85	1,31	0,13
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$	0,15	0,71	1,11
		Ablauf Filter		0,63	0,60	0,57
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$	0,14	0,50	nd
		Ablauf Filter		0,81	0,46	nd
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,45 \text{ g/g}$	1,51	3,04	1,18
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	1,27	3,27	>1,16
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	>0,16	1,84	>0,78
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,61 \text{ g/g}$	>1,54	2,82	>1,96
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	>2,00	3,18	>1,96
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert			
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	-0,18	1,32	>1,09

7.4.2 Virologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Eliminationsraten der virologischen Untersuchungen für die Versuche mit Ablauf der KA Neuss-Süd und mit Ablauf der HTK sind in Tabelle 7-3 dargestellt. Detaillierte Versuchsergebnisse mit Konzentrationsangaben können dem Anhang entnommen werden.

Bei den Probenahmen mit Ablauf der HTK wurden humane Enteroviren lediglich bei Versuch Nr. 1 und 7 gefunden, und konnten mit beiden angewendeten UV-Verfahren bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Bei Versuch Nr. 2 wurden Enteroviren im Ablauf (nach der Behandlung) aber nicht im Zulauf nachgewiesen. Da dieses bei Versuch Nr. 2 ausschließlich für Enteroviren und keine der anderen Virengruppen gemessen wurde,

kommen am vor allem Fehler bei der Probenverarbeitung bzw. Analytik als Ursachen in Frage.

Noroviren der Genogruppe II wurden, außer bei Versuch Nr. 6, bei allen Probenahmen in Konzentrationen von $1,2 \times 10^3$ bis $2,8 \times 10^4$ gen. equ./L nachgewiesen, wobei die Belastung bei fünf von sieben Verfahren bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden konnte. Bei Versuch Nr. 1 konnte die Belastung zumindest um $0,6 \text{ Log}_{10}$ Einheiten reduziert werden, bei Versuch Nr. 5 konnte gar keine Veränderung zwischen Zulauf und Ablauf bewirkt werden. Humane Adenoviren wurden ebenfalls in allen, bis auf einer Probe (Versuch Nr. 3), nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Behandlungen von Abwasser der KA Neuss-Süd konnte hier bei keinem der Verfahren eine vollständige Elimination erreicht werden. Lediglich Reduzierungen im Bereich bis etwa 1 Log_{10} -Stufe konnten mit zwei Verfahrenskombinationen erzielt werden.

Humane Polyomaviren wurden bei fünf von sieben Probenahmen in Größenordnungen von 3×10^3 bis 3×10^4 gen. equ./L nachgewiesen.

Bei Verwendung von Abwasser der KA Neuss-Süd zeigte sich, dass alle untersuchten Virenarten zumindest zeitweise nachweisbar waren.

Somatische Coliphagen wurden dabei in allen untersuchten Proben in einer Größenordnung von 8×10^4 bis 10^5 pfu/L nachgewiesen und mit allen angewendeten AOPs bis unter die Nachweisgrenze reduziert.

Humane Adenoviren konnten ebenfalls in allen Proben in einer Größenordnung von 3×10^3 bis 6×10^5 gen. equ./L nachgewiesen werden. Bis auf eine Probe konnte auch hier bei allen angewendeten Verfahren eine Reduzierung bis unter die Nachweisgrenze erreicht werden. Bei Versuch Nr. 9 konnte eine Reduzierung von zumindest $1,8 \text{ Log}_{10}$ -Stufen erreicht werden, obwohl dasselbe Verfahren, allerdings bei geringerer Ausgangsbelastung, bei Versuch Nr. 12 ebenfalls eine vollständige Elimination bewirken konnte.

Humane Enteroviren konnten lediglich bei Versuch Nr. 8 nachgewiesen werden und wurden durch das angewendete Verfahren bis unter die Nachweisgrenze reduziert. Die Hauptbelastung von Grund- und Oberflächenwasser mit Enteroviren ist in der Zeit von Mai bis September gegeben; in den Wintermonaten sind sie im Allgemeinen nicht nachweisbar. Das Fehlen von Enteroviren in den meisten untersuchten Proben stellt daher keine Überraschung dar.

Humane Polyomaviren wurden ebenfalls bei allen Probenahmen in einer Spanne von $2,5 \times 10^3$ bis 3×10^4 gen. equ./L nachgewiesen. Bei allen Verfahren, bei denen mit Ozon gearbeitet wurde, konnten die Belastungen bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Mit UV/H₂O₂ wurde eine leichte Reduzierung um etwa $0,2$ bis $0,3 \text{ Log}_{10}$ -Stufen beobachtet. Noroviren der Genogruppe II wurden lediglich bei Versuch Nr. 13 gefunden und mit der verwendeten Methode bis unter die Nachweisgrenze reduziert. Im Gegensatz zu den

Ergebnissen mit Abwasser der KA Neuss-Süd konnte bei den Versuchen mit Abwasser der HTK bei keinem der Verfahren, auch nicht bei den ozonbasierten, eine vollständige Elimination erreicht werden. Trotzdem waren die Eliminationsraten mit circa $0,5 \text{ Log}_{10}$ Stufen für die ozonbasierten Verfahren im Vergleich am höchsten.

Wie auch bei den Untersuchungen zu den bakteriellen Mikroorganismen zeigte sich, dass der nachgeschaltete Sandfilter sowohl als Senke als auch als Quelle dienen kann.

Tabelle 7-3: Elimination der viralen Belastung durch die untersuchten AOPs.

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	Elimination [Log_{10}]				
				Somatische Coliphagen	H. Adenoviren	H. Polyoviren	H. Enteroviren	Norovirus GI
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,25 \text{ g/g}$		0,16	0,56	3,76	0,63
		Ablauf Filter			0,13	2,93	-	3,81
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,77 \text{ g/g}$		0,18	-	- 3,76	3,08
		Ablauf Filter			0,28	-	- 0,28	-
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$Z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,6 \text{ g/g}$		-	-	-	3,44
		Ablauf Filter			-	-	-	-
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$Z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,6 \text{ g/g}$		1,06	0,54	-	3,79
		Ablauf Filter			0,03	- 0,03	-	-
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$		- 0,34	- 0,15	-	- 0,04
		Ablauf Filter			0,39	0,08	-	3,60
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$		0,01	- 0,52	-	-
		Ablauf Filter			- 0,19	2,88	-	-
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$		1,10	0,60	4,06	3,91
		Ablauf Filter			- 1,27	0,27	-	- 3,54
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,45 \text{ g/g}$	5,14	4,95	3,90	5,12	-
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	4,95	1,82	0,36	-	-
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$Z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,1 \text{ g/g}$	4,92	5,45	4,45	-	-
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,61 \text{ g/g}$	4,89	3,83	3,83	-	-
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	4,99	3,51	0,20	-	-
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert					
		Ablauf AOP	$Z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,1 \text{ g/g}$		5,81	3,70	-	4,16

8 Zusammenfassung

Zur Elimination von Spurenstoffen fanden auf kommunalen Kläranlagen bislang vor allem Untersuchungen zur Anwendung von Aktivkohle und Ozon statt (ABEGGLEN et al. 2009, SCHAAR et al. 2011, BORNEMANN et al. 2012; ARGE 2014). Weitere Verfahren, die zur Spurenstoffelimination angewendet werden können, aber für kommunale Kläranlagen noch nicht zum großtechnischen Erprobungseinsatz gekommen sind, sind die in diesem Projekt betrachteten AOPs.

AOPs zeichnen sich durch eine Kombination von beispielsweise jeweils zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Wasserstoffperoxiddosierung und Ozonung aus. Ihre Gemeinsamkeit und gleichzeitig ihr Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist die Generierung hochreaktiver Hydroxylradikale. Mit diesen können theoretisch alle organischen Substanzen eliminiert und mineralisiert werden (ANDREOZZI et al. 1999). Die im Bereich kommunaler Kläranlagen zur Spurenstoffelimination eingesetzten Dosierungen an UV-Licht, Ozon und Wasserstoffperoxid sind aber aus ökonomischen Gründen in der Regel zu gering, um eine vollständige Elimination oder eine Mineralisation zu erzielen (PINNEKAMP et al. 2012). Somit kommt es durch die Anwendung von AOPs, wie auch bei der alleinigen Ozonung, zur Umwandlung der Ausgangssubstanz in Transformationsprodukte.

Die organische Belastung des zu behandelnden Wassers hat entscheidenden Einfluss auf die erfolgreiche Anwendung von AOPs. Bei hoher organischer Belastung kommt es verstärkt zu unerwünschten Reaktionen zwischen den erzeugten Hydroxylradikalen und der organischen Hintergrundbelastung. Somit stehen für das eigentliche Ziel der Elimination von Spurenstoffen weniger Hydroxylradikale zur Verfügung. Zur Spurenstoffelimination bei hoher organischer Belastung werden daher hohe Mengen der zur Elimination verwendeten Oxidationsmittel benötigt, was letztlich auch den Energiebedarf erhöht. Bei der Anwendung von UV-Licht hat zusätzlich die Transmission entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von AOPs. Bei niedriger Transmission dringen UV-Strahlen weniger tief ins bestrahlte Abwasser hinein. Bei zwei Abwässern mit unterschiedlicher Transmission, die mit derselben UV-Lampe bei gleicher Leistung bestrahlt werden, ergeben sich daher unterschiedliche eingetragene UV-Dosen und Eliminationsgrade.

Im Rahmen dieses Projektes wurde ermittelt, welche Dosiermengen für die Anwendung der betrachteten AOPs auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffelimination benötigt werden und wie sich diese Dosiermengen auf den Energieverbrauch und die Kosten der Verfahren auswirken. Darüber hinaus wurden hygienische Untersuchungen durchgeführt, um eine potentielle desinfizierende Wirkung der AOPs bewerten zu können. Zusätzlich dazu wurden aber auch toxikologische Untersuchungen durchgeführt, um die Bildung bedenklicher Transformationsprodukte zu untersuchen.

Die Versuche wurden mit den Abläufen der halbtechnischen Kläranlage (HTK) Neuss des LANUV (DOC: 13 mg/l, Transmission: 54%) und der Kläranlage (KA) Neuss-Süd (DOC: 9 mg/l, Transmission: 67%) durchgeführt, um die Einflüsse der unterschiedlichen organischen Belastung und der Transmission zu bewerten. Mit Ausnahme von UV/H₂O₂ konnten in beiden untersuchten Abwässern die untersuchten Pharmaka zu über 90% bzw. bis unter die Bestimmungsgrenze (10 ng/l) eliminiert werden. Im Abwasser der HTK konnten mit UV/H₂O₂ keine hohen Eliminationen erreicht werden. Daher ist für Abwasser mit Transmissionen unter 60% die Anwendung von UV/H₂O₂ nur mit sehr hohem Energieaufwand für die UV-Strahler erfolgreich durchführbar und als nicht praktikabel einzustufen. Im Gegensatz dazu verbessert sich durch die Kombination einer UV-Bestrahlung mit Ozon die Anwendbarkeit für Abwässer mit niedriger Transmission. Von Vorteil ist hierbei, dass durch das Ozon eine Entfärbung erzielt wird und die Transmission des Abwassers im UV-C-Bereich erhöht wird. Bei Versuchen mit Abwasser der HTK konnte bei gleichbleibender Strahlerleistung die wirksame UV-Dosis durch den Einsatz von Ozon gegenüber Wasserstoffperoxid im Mittel um 55% gesteigert werden.

Die Industriechemikalien TCP und EDTA wurden auch bei hohen Dosismengen aller AOPs nur zu ca. 70% eliminiert. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure konnte durch den Einsatz von UV-Licht zu über 80% eliminiert werden. Ohne UV-Bestrahlung ist eine sehr hohe Ozonzehrung ($z_s > 0,6$ g/g) und Wasserstoffperoxidosis ($d_{H_2O_2}/z > 0,8$ g/g) nötig, um eine Elimination von über 50% zu erzielen. O₃/H₂O₂ kann allerdings auch bei niedriger Transmission angewendet werden und ist somit für solche Abwässer gegenüber UV-basierten AOPs zu bevorzugen, wenn die niedrige Elimination von Stoffen wie Amidotrizoesäure in Kauf genommen wird.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse und die Gegenüberstellung der untersuchten AOPs mit einer Ozonung deuten darauf hin, dass die Anwendung von AOPs gegenüber der alleinigen Ozonung nur bei angestrebter Elimination ozonrefraktärer Substanzen (z. B. Amidotrizoesäure) gerechtfertigt ist. Der Großteil der untersuchten Stoffe lässt sich auch mit Ozon hinreichend (>90%) eliminieren.

Um die Auswirkungen des unvollständigen Abbaus organischer Stoffe durch die AOPs (Transformationsprodukte) bzw. die Entstehung unerwünschter Substanzen (Nebenprodukte) zu beurteilen, wurden verschiedene öko- und gentoxikologische Untersuchungen durchgeführt.

Es wurden ein Daphnienimmobilisationstest, ein Algenwachstumshemmtest und der umu-Test durchgeführt. Dabei konnte für keine Probe in keinem Test eine signifikante Wirkung auf das Testsystem festgestellt werden. Somit hat keiner der untersuchten AOPs zu einer mit den verwendeten Testsystemen erkennbaren Bildung ökotoxikologisch relevanter Produkte geführt. Dieses Ergebnis stützt Ergebnisse von TÜRK et al. (2011).

Untersuchungen hinsichtlich der Andro- und Östrogenität lassen vermuten, dass die Verwendung von Ozon zu einer Reduzierung dieser beiträgt, UV-Strahlung hingegen keine Auswirkungen hat. Allerdings wurden diesbezüglich auch verstärkende Effekte nach ozon- und UV-basierten AOPs festgestellt. Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind auch bei anderen Untersuchungen (SCHMIDT et al. 2011) aufgetreten und bedürfen weitergehender Untersuchungen, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht vorgesehen waren.

Durch die untersuchten AOPs konnte keine Bildung von Bromat aus Bromid festgestellt werden. In allen untersuchten Proben lag die Bromatkonzentration unter der Bestimmungsgrenze (0,1 mg/l), wobei die Bromidkonzentration im Ablauf der HTK bei ca. 0,2 mg/l lag. In anderen Untersuchungen konnte durch den Einsatz von Ozon ebenfalls keine relevante Bildung von Bromat festgestellt werden (SCHMIDT et al. 2011).

Ein Vorteil von AOPs gegenüber der Ozonung bzw. dem Aktivkohleeinsatz zur Spurenstoffentfernung besteht in einer zusätzlichen Desinfektionswirkung des UV-Lichts, da die für die AOPs verwendete UV-Dosis ($> 4.000 \text{ J/m}^2$) die für die Desinfektion verwendete Dosis (400 J/m^2) um ein Vielfaches übertrifft. Somit haben AOP-Anlagen das Potential zur Desinfektion, bestehende UV-Desinfektionsanlagen aber nicht die Eignung, um ohne weiteres als AOP genutzt werden zu können.

Zur Bewertung der Desinfektionsleistung von AOPs wurden Clostridien, Enterokokken sowie E. coli und coliforme Bakterien im Zu- und Ablauf der AOP-Pilotanlage untersucht.

Im Ablauf der KA Neuss-Süd konnten fast alle untersuchten Gattungen mit allen Verfahrenskombinationen eliminiert werden. Lediglich mit der Kombination $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ konnten die Clostridien nicht eliminiert werden. Im Ablauf der HTK zeigten alle Verfahren eine desinfizierende Wirkung.

Insgesamt zeigten alle UV-basierten Verfahren eine desinfizierende Wirkung, wobei teilweise eine vollständige Elimination der untersuchten Bakterien erreicht wurde. Enterokokken reagierten auf alle getesteten AOPs am empfindlichsten.

Zusätzlich fanden virologische Untersuchungen statt. Im Ablauf der HTK wurde mit ozonbasierten Verfahren nur eine geringe Elimination von humanen Adenoviren und humanen Polyomaviren erzielt ($< 1 \text{ Log}_{10}$). Humane Enteroviren konnten mit UV-basierten AOPs vollständig eliminiert werden. Im Ablauf der KA Neuss-Süd konnten die Coliphagen mit allen Verfahren vollständig eliminiert werden. Mit ozonbasierten Verfahren konnten im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Abwasser der HTK auch humane Adenoviren und humane Polyomaviren vollständig eliminiert werden. An den Ergebnissen wird deutlich, dass die relativ geringe organische Belastung des Abwassers der KA Neuss-Süd die Desinfektion begünstigt.

Durch die Anwendung von AOPs im Ablauf kommunaler Kläranlagen kommt es zu keiner Mineralisation der organischen Belastung, so dass der DOC im Ablauf konstant bleibt. Bei

ozonbasierten AOPs kommt es allerdings zu einer leichten Verringerung des CSB/BSB₅-Verhältnisses, so dass von einer erhöhten biologischen Abbaubarkeit des behandelten Abwassers ausgegangen werden kann. Weiterhin zeigen die Versuchsergebnisse, dass Überwachungsparameter kommunaler Kläranlagen (P_{ges} , N_{ges} , $\text{NH}_4\text{-N}$) durch AOPs nicht beeinflusst werden.

Aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht ist $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ den UV-basierten AOPs ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV) vorzuziehen. So liegt der Energieverbrauch von $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ca. $0,1 \text{ kWh/m}^3$) deutlich unter dem für UV-basierte AOPs ($0,4\text{-}0,7 \text{ kWh/m}^3$). In der durchgeführten wirtschaftlichen Betrachtung wurden Dosierungen zugrunde gelegt, bei denen die schwer zu eliminierenden Stoffe in der Regel zu über 50% und die leicht zu eliminierenden Stoffe zu über 90% umgesetzt wurden.

Die höchsten Kosten fallen insgesamt für den Betrieb der UV-Strahler an. Somit liegen die berechneten Betriebskosten (einschließlich Kapitaldienst) für UV-basierte AOPs ($18\text{-}21 \text{ €-Cent/m}^3$) über denen für $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ca. 5 €-Cent/m^3). Wird nur Diclofenac betrachtet, ergeben sich für eine 90%-ige Elimination spezifische Kosten von ca. 4 €-Cent/m^3 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) bzw. 15 bis 19 €-Cent/m^3 (UV-basierte AOPs).

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden.

- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPD und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden
 - Kann auch bei hoher organischer Belastung ($\text{DOC} > 10 \text{ mg/l}$) und niedriger Transmission ($T < 60 \%$) eingesetzt werden
 - Energetisch und monetär günstigstes der untersuchten Verfahren ($< 0,1 \text{ kWh/m}^3$, $< 6 \text{ Cent/m}^3$)
- $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPD und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden (Amidotrizoesäure, TCPD und EDTA konnten zu über 70 % eliminiert werden)
 - Einsatz stark von Transmission abhängig (nur ab $T > 60 \%$)
 - Energetisch und monetär ungünstigstes der untersuchten Verfahren ($> 1 \text{ kWh/m}^3$, $> 18 \text{ Cent/m}^3$)
- O_3/UV
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPD und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden (Amidotrizoesäure, TCPD und EDTA konnten zu über 70 % eliminiert werden)
 - Auch bei niedriger Transmission anwendbar (Entfärbung durch Ozon)

- $>0,5 \text{ kWh/m}^3$, $> 15 \text{ Cent/m}^3$

Die Auswahl bzw. Bewertung eines AOPs zur Spurenstoffentfernung auf einer kommunalen Kläranlage hängt somit von den jeweiligen Vorgaben und der Zielsetzung ab (Tabelle 8-1). So ist zwar $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ das energetisch günstigste Verfahren, erzielt aber bei Stoffen, die durch Ozon und Hydroxylradikale nur unzureichend eliminiert werden können (z. B. Amidotrizoesäure) keine hohe Elimination. UV-Strahlung in Kombination mit O_3 oder H_2O_2 führt bei Diagnostika und Industriechemikalien zu deutlich höheren Eliminationsraten. Des Weiteren ist die Desinfektionswirkung UV-basierter AOPs höher als die von $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Liegt allerdings ein Abwasser mit niedriger Transmission vor, sind UV-basierte AOPs zu vermeiden bzw. sollte bestenfalls UV-Licht in Kombination mit Ozon (entfärbende Wirkung) angewendet werden.

Tabelle 8-1: Bewertung der untersuchten AOPs aufgrund der Versuchsergebnisse (Einteilung: -: schlecht, ○: mäßig, +: gut).

Kriterium		UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂
Elimination	Pharmaka, Bisphenol A, Benzotriazol	+	+	+
	Diagnostika: Amidotrizoesäure	+	+	○
	Industriechemikalien: EDTA, TCPP	○	○	○
Wirtschaftlichkeit		-	-	+
Desinfektionswirkung		+	+	○
Öko- und gentoxikologische Wirkung		+	+	+
Bromatbildung		+	+	+
Anwendbarkeit bei hoher organischer Belastung (DOC > 10 mg/l) und niedriger Transmission (< 60%)		-	+	+

Literaturverzeichnis

- ABEGGLEN, C.; ESCHER, B.; HOLLENDER, J.; KOEPKE, S.; ORT, C.; PETER, A.; SIEGRIST, H.; VON GUNTEN, U.; ZIMMERMANN, S.; KOCH, M.; NIEDERHAUSER, P.; SCHÄRER, M.; BRAUN, C.; GÄLLI, R.; JUNGHANS, M.; BROCKER, S.; MOSER, R. UND RENSCH, D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. UND MAROTTA, R. (1999): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
- ARGE (2014): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zur Phase 2 der "Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6" (Arge)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Vergabenummer 08/0581.1.
- ATV-A 203 (1995): Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung. ATV-Regelwerk. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall.
- BAHR, C.; ERNST, M.; JEKEL, M.; HEINZMANN, B.; LUCK, F. UND RIED, A. (2007): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Kläranlagenabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Pilotox. Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 1.2004 ff., Band 5.
- BAUN, A.; ANDERSEN, J. S. UND NYHOLM, N. (1999): Correcting for toxic inhibition in quantification of genotoxic response in the umuC test. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 441(2), 171-180.
- BORNEMANN, C.; HACHENBERG, M.; YÜCE, S.; HERR, J.; JAGEMANN, P.; LYKO, S.; BENSTÖM, F.; MONTAG, F.; PLATZ, C.; WETT, M.; BIEBERSDORF, N.; KAUB, J.M.; KOLISCH, G.; OSTHOFF, T.; TAUDIEN, Y.; ROLFS, T. UND STEPKES, H. (2012): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001E, Vergabenummer 08/0581.1.
- CANONICA, S.; MEUNIER, L. UND VON GUNTEN, U. (2008): Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, 42(1-2), 121–128.
- DERRINGER, G. UND SUICH, R. (1980): Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219.
- DVGW (2006): UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung. Teil 1: Anforderungen an Beschaffenheit, Funktion und Betrieb. Arbeitsblatt W-294-1. Bonn: Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.
- DWA (2013): Merkblatt DWA-M 205. Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall.
- ECOINVENT (2010): Ecoinvent version 2.2. Centre for Life Cycle Inventories. www.ecoinvent.org.

- EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.
- GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A. UND SAUPE, A. (2010): Ozonation of water and waste water. A practical guide to understanding ozone and its applications. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl.
- HAMZA, I.A.; JURZIK, L.; STANG, A.; SURE, K.; ÜBERLA, K. UND WILHELM, M. (2005): Detection of human viruses in rivers of a densely-populated area in Germany using a virus adsorption elution method optimized for PCR analyses. *Water Research*, 43, 2657-2668.
- HUBER, M. M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. UND VON GUNTEN, U. (2005): Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.*, 39(11), 4290–4299.
- JONES, C. W. (1999): Applications of hydrogen peroxide and derivatives. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- KLÜTTGEN, B.; DÜLMER, U.; ENGELS, M. UND RATTE, H. (1994): ADaM, an artificial freshwater for the culture of zooplankton. *Water Research*, 28(3), 743-746.
- LI, K.; HOKANSON, D.R.; CRITTENDEN, J.C.; TRUSSEL, R.R. UND MINAKATA, D. (2008): Evaluating UV/H₂O₂ processes for methyl tert-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: Effect of pretreatment options and light sources. *Water Research*, 42(20), 5045-5053.
- MERTSCH, V.; HERBST, H. UND ALT, K. (2013): Kosten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: Johannes Pinnekamp und Verena Kölling (Hg.): 46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft "Ressourcenschutz als interdisziplinäre Aufgabe". 13. bis 15. März 2013 im Eurogress Aachen. Aachen: Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH (232).
- NORDIC WATER (2001): DynaSand-Filter Versuchsanlage. Bedienungsanleitung und Empfehlung zur Durchführung von Versuchen.
- OECD (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT) (2006): Current Approaches in the Statistical Analysis of Ecotoxicity Data, Bericht, OECD Environment Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment, Nr. 54.
- OLLER, I.; MALATO, S. UND SÁNCHEZ-PÉREZ, J. (2011): Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination -A review. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141-4166.
- OPPENLÄNDER, T. (2003): Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G. UND WEINBERG, H. S. (2007): Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, 41(19), 4413–4423.
- PINNEKAMP, J.; BOLLE, F.-W.; PALMOWSKI, L.; VELTMANN, K.; MOUSEL, D.; MAUER, C.; ECKERS, S. (2011): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 003 J, Vergabenummer 08/0581.
- PINNEKAMP, J.; SCHULZE-HENNINGS, U.; MONTAG, D.; KAZNER, C.; KOCHAN, J.; JARDIN, N.; DOTT, W.; MÖLLER, M.; BRÜNSING, J.; STEPKE, H. UND HÜBNER, M. (2012):

- Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung (Mikrolight) - Phase 1", gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581.1.
- SCHAAR, H.; KREUZINGER, N.; KNASMÜLLER, S.; FERK, F.; MIŠIK, M.; SOMMER, R.; SCHÜRHAGL, R.; GRILLITSCH, B.; ALTMANN, D.; MÖSTL, E. UND BARTEL, C. (2011): Endbericht zum Forschungsvorhaben "KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser. Heranführung an den Stand der Technik.". Herausgegeben vom Lebensministerium, Projektnummer A601819.
- SCHMIDT, T.C.; WERRES, F.; BALSAA, P.; KOWAL, S.; LUTZE, H.; NEUHAUS, U.; WIDMANN, R.; BESTER, K.; JANZEN, N.; TAVIAN, M.; SCHRÖDER, H.FR.; GEBHARDT, W.; TÜRK, J.; LUTHER, F.; BÖRGERS, A.; ZEDDA, M.; PORTNER, C.; DOPP, E.; RICHARD, J.; GERHARDS, M. ET AL. (2011): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon (TP 10)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001J, Vergabenummer 08/0581.
- SCHÖLER, A. (2004): Untersuchungen zum Einfluss der suspendierten Stoffe auf die UV-Desinfektion von Kläranlagenabläufen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 51(4), 382–389.
- SPREHE, M.; GEIßEN, S.-U. UND VOGELPOHL, A. (2001): Photochemical oxidation of iodized X-ray contrast media (XRC) in hospital wastewater. *Water Science & Technology*, 44(5), 317–323.
- STOWA (2009): Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken - Nageschakelde zuiveringstechnieken op de awzi Leiden zuid-west, rapport Nr. 33.
- TÜRK, J.; BESTER, K.; BÖRGERS, A.; DOPP, E.; ELTFELD, J.; VOM EYSER, C.; JANZEN, N.; RAAB, J.; RICHARD, J. UND WOLFF, M. (2011): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zur Bewertung und Vermeidung von toxischen Oxidationsnebenprodukten bei der oxidativen Abwasserbehandlung“, gerichtet an das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Vorhaben 15862 N.
- TÜRK, J.; DAZIO, M.; DINKEL, F.; EBBEN, T.; HASSANI, V.; HERBST, H.; HOCHSTRAT, R.; MATHEJA, A.; MONTAG, D.; REMMLER, F.; SCHAEFER, S.; SCHRAMM, E.; VOGT, M.; WERBECK, N.; WERMTER, P. UND WINTGENS, T. (2013): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001I, Vergabenummer 08/0581.
- VON SONNTAG, C. (2008): Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science & Technology*, 58(5), 1015–1021.
- VON SONNTAG, C.; MARK, G.; MERTENS, R.; SCHUCHMANN, M. N. UND SCHUCHMANN, H.-P. (1993): UV-radiation and/or oxidants in water pollution control. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 42(4), 201–211.

Autorenverzeichnis

Autor: bearbeitete Kapitel inkl. der entsprechenden Anhänge und Unterkapitel

Heuer, N.: 3.6 / 3.7 / 7.3.1 / 7.3.2 / 7.3.3 / 7.4.1 / 7.4.2

Schulze-Hennings, U.: 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7 / 8

Die Untersuchungen der Andro- und Östrogenität erfolgten am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) durch Frau M. Sc. L. Gehrman.

Anhang

Anhang zu Kapitel 6.1.4

Ergebnisse der Einzelversuche für O₃/H₂O₂ auf der HTK. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

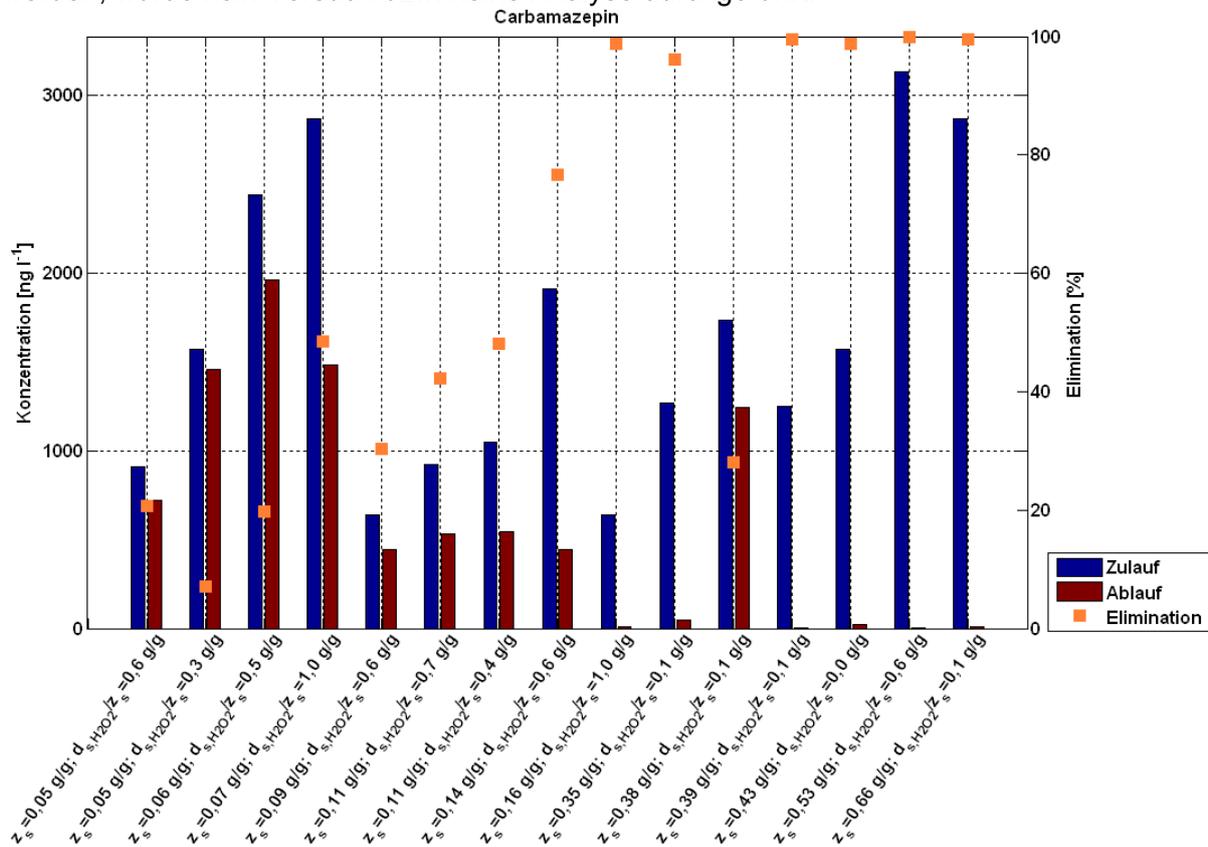


Abbildung A- 1: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

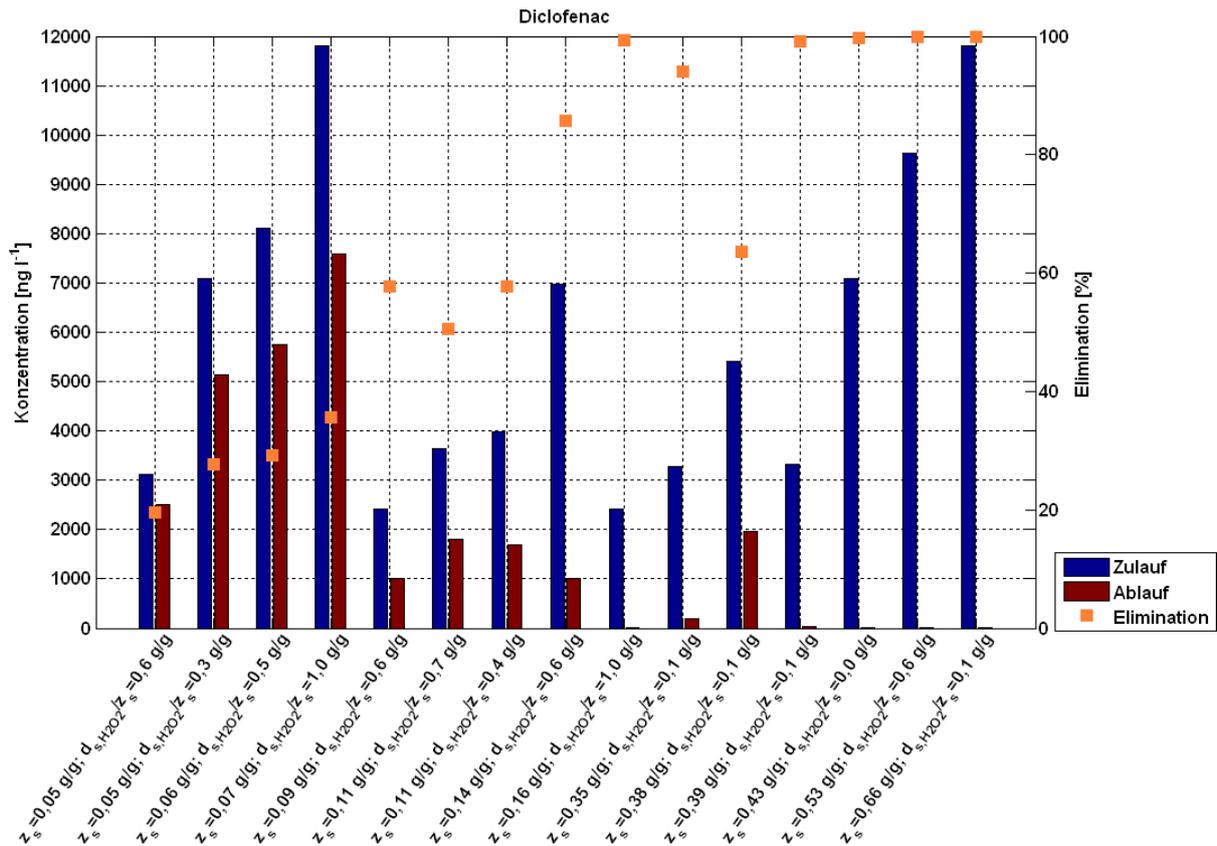


Abbildung A- 2: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

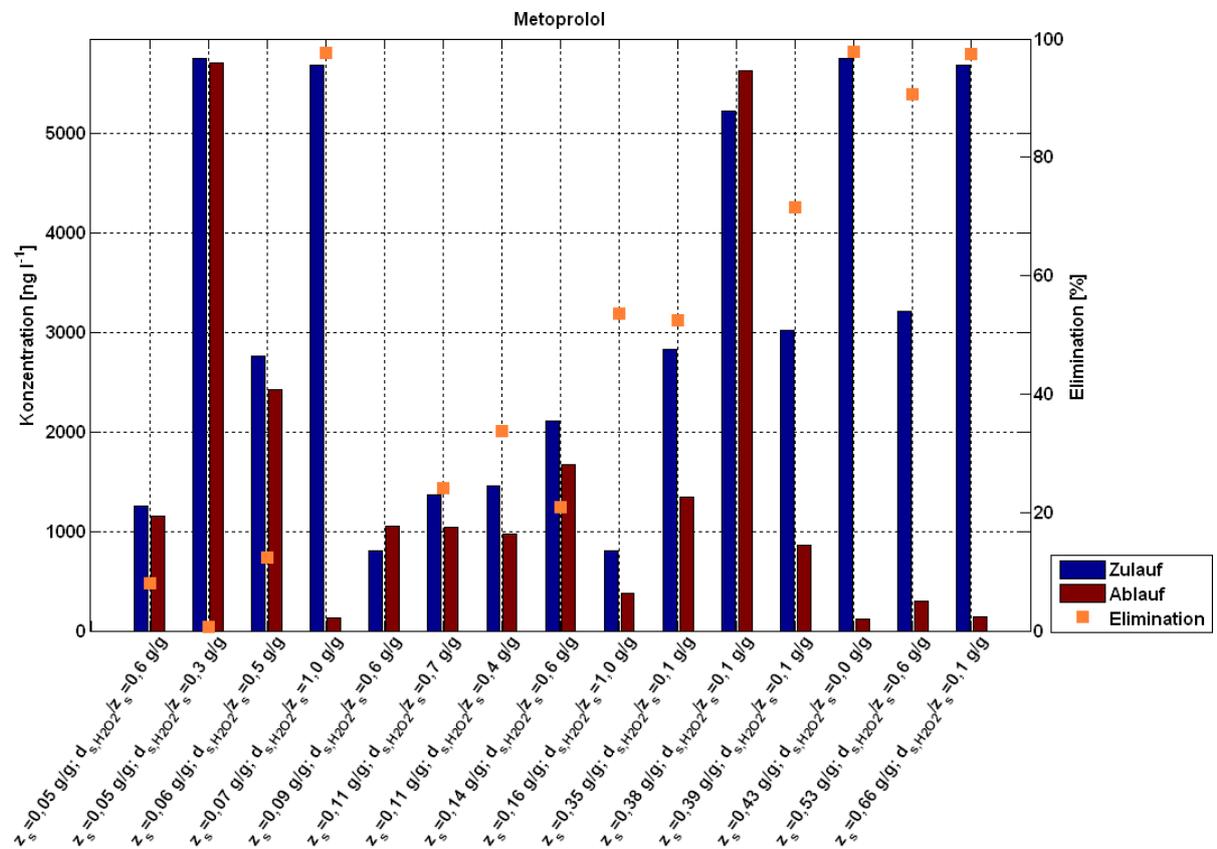


Abbildung A- 3: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

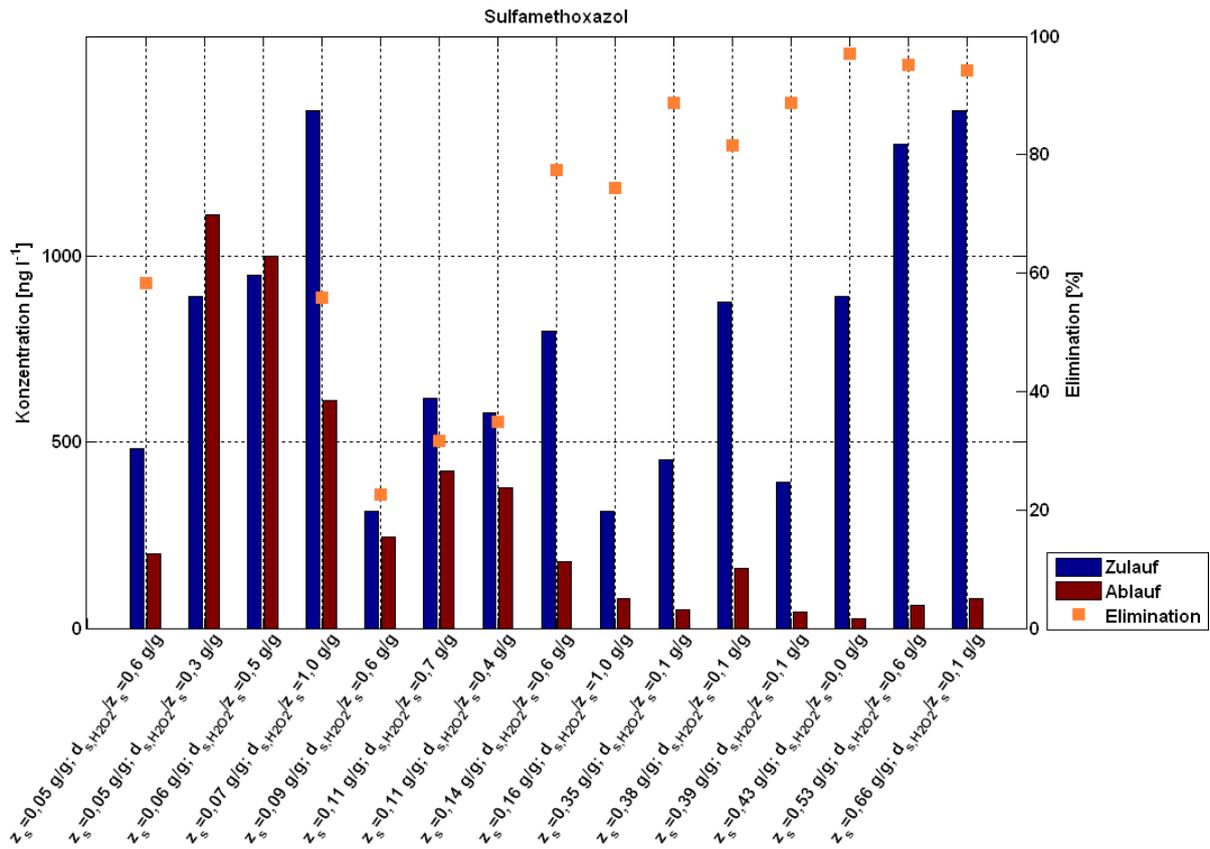


Abbildung A- 4: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

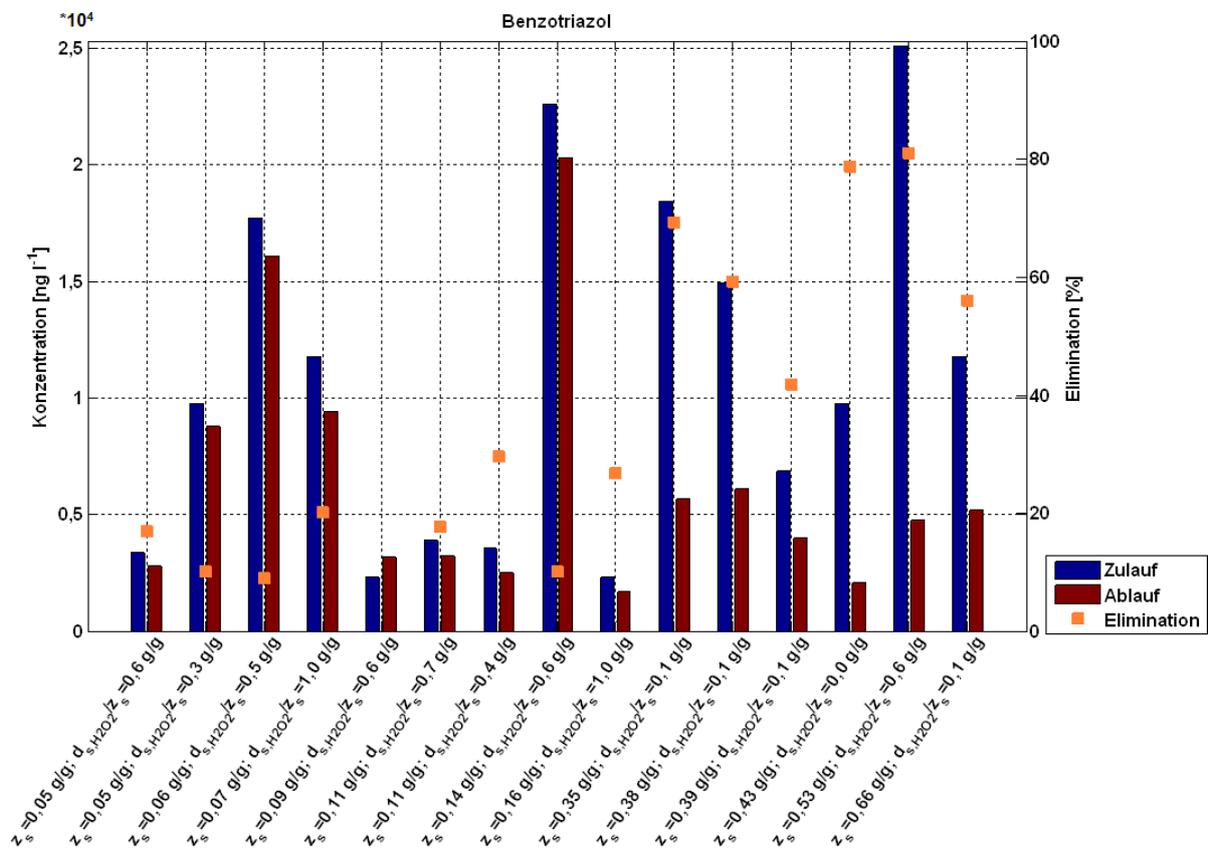


Abbildung A- 5: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

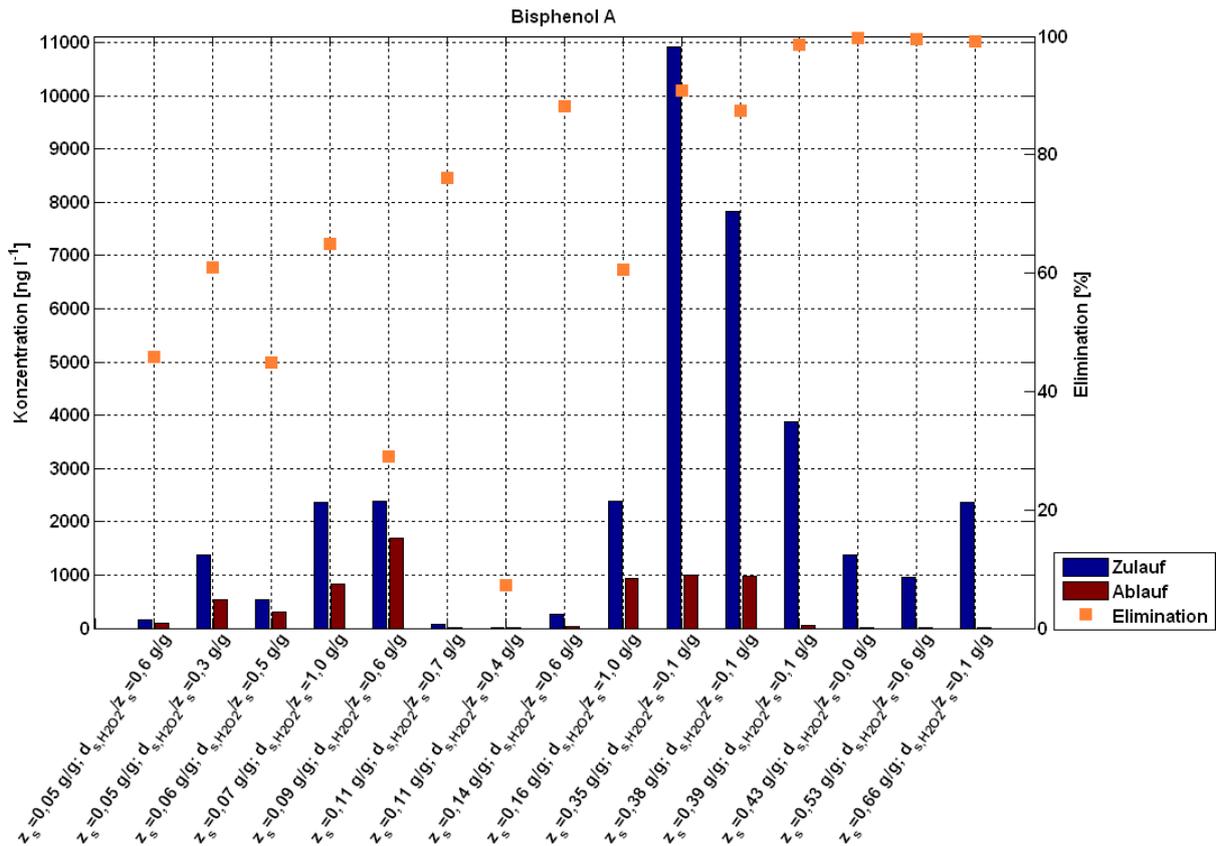


Abbildung A- 6: Bisphenol A-Konzentrationen und Eliminationsraten.

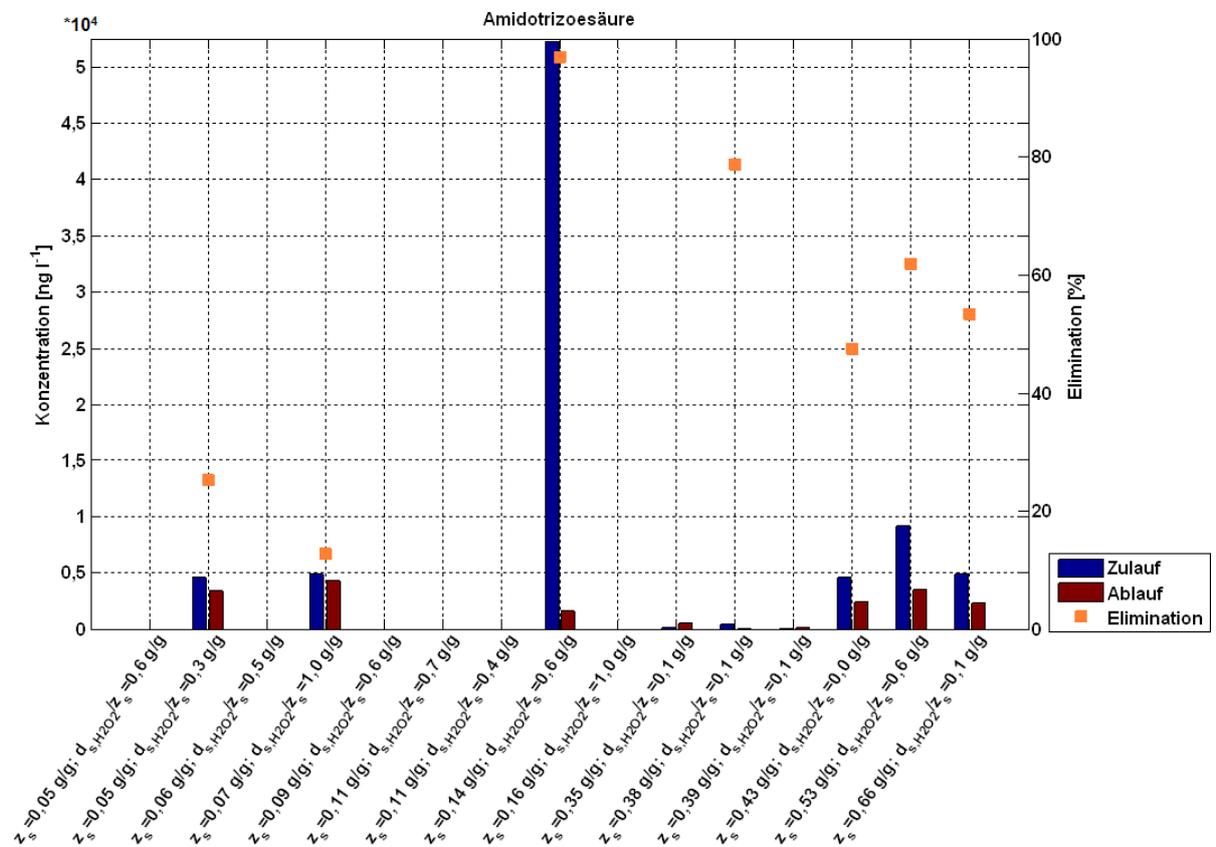


Abbildung A- 7: Amidotrizoesäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

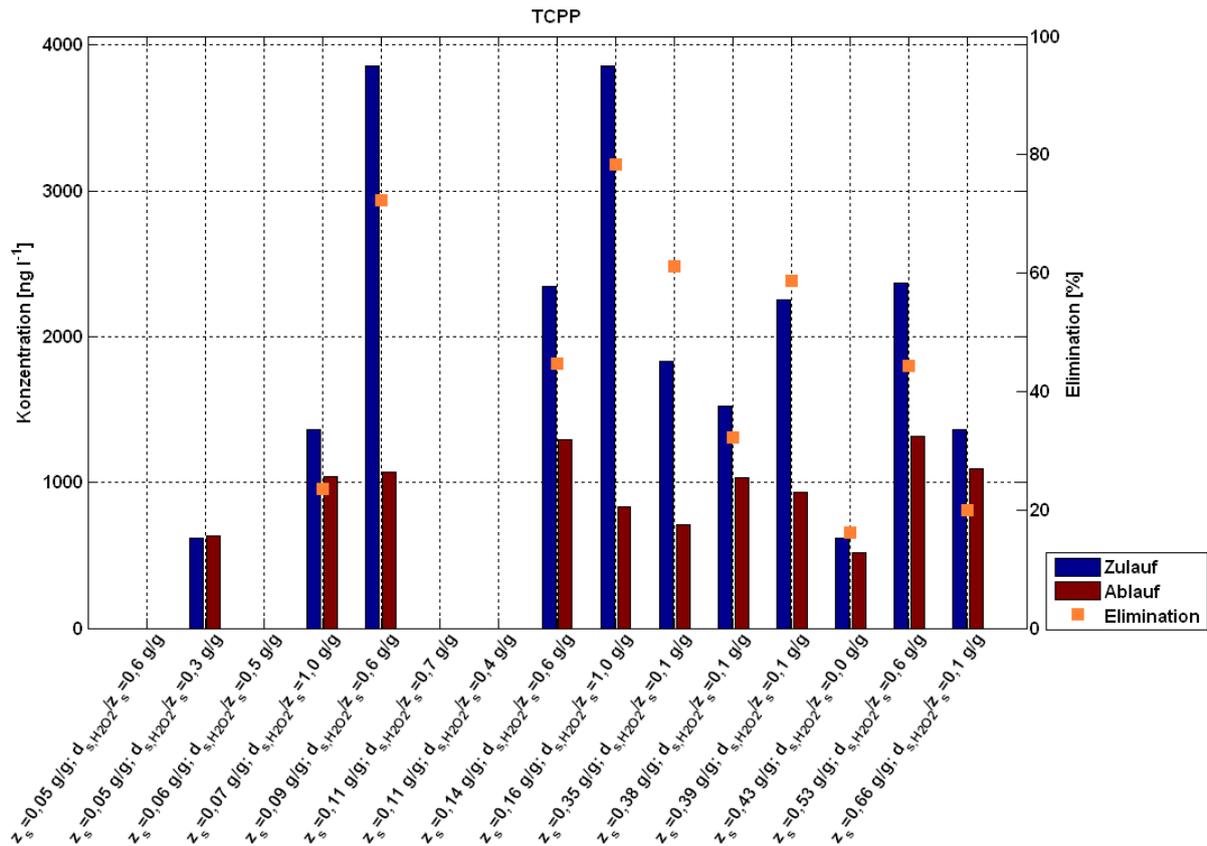


Abbildung A- 8: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

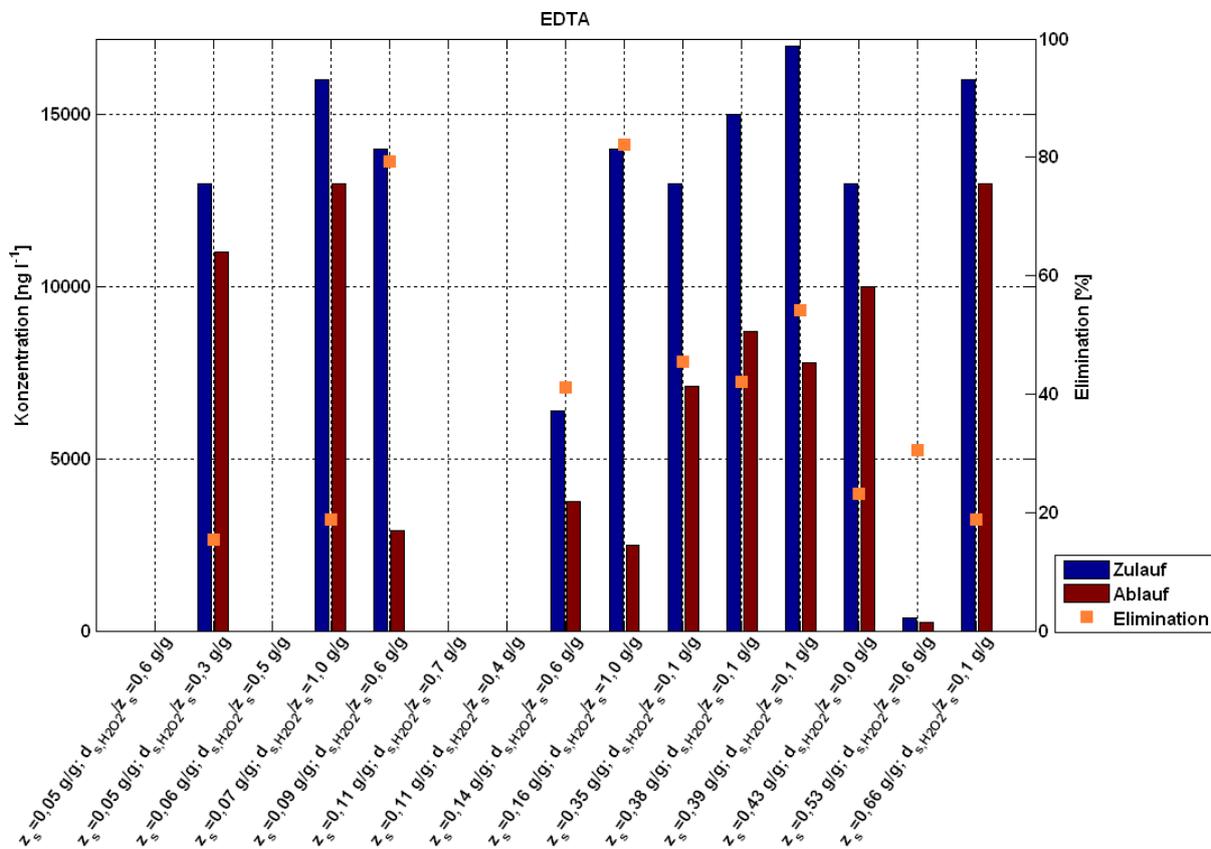


Abbildung A- 9: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 1: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für O₃ auf der HTK)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl in Analyse eingeflossener Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeq.-Prec.
	z _s [g/g]; d _{s,H2O2} [g/g]	Grund				
Carbamazepin	0,38; 0,13	unplausibel ¹	15	52,92	< 0,0001	20,288
	0,53; 0,59	Optimum				
Diclofenac	0,38; 0,13	unplausibel ¹	15	31,87	< 0,0001	17,693
	0,53; 0,59	Optimum				
Metoprolol	0,38; 0,13	unplausibel ¹	15	8,53	0,005	9,191
	0,53; 0,59	Optimum				
Sulfamethoxazol	0,05; 0,34	unplausibel ¹	15	11,54	0,0016	10,921
	0,53; 0,59	Optimum				
Benzotriazol	0,09; 0,6	unplausibel ¹	15	23,04	< 0,0001	12,217
	0,53; 0,59	Optimum				
Bisphenol A	0,11; 0,41	nicht normalverteilt	15	6,97	0,0063	9,125
	0,53; 0,59	Optimum				
Amidotrizoesäure	0,35; 0,13	unplausibel ¹	8	3,02	0,1567	4,355
	0,39; 0,13	unplausibel ¹				
	0,53; 0,59	Optimum				
TCPP	0,53; 0,59	Optimum	12	2,14	0,1741	4,28
EDTA	0,53; 0,59	Optimum	12	1,66	0,2493	4,131

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch

Anhang zu Kapitel 6.1.5

Ergebnisse der Einzelversuche. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

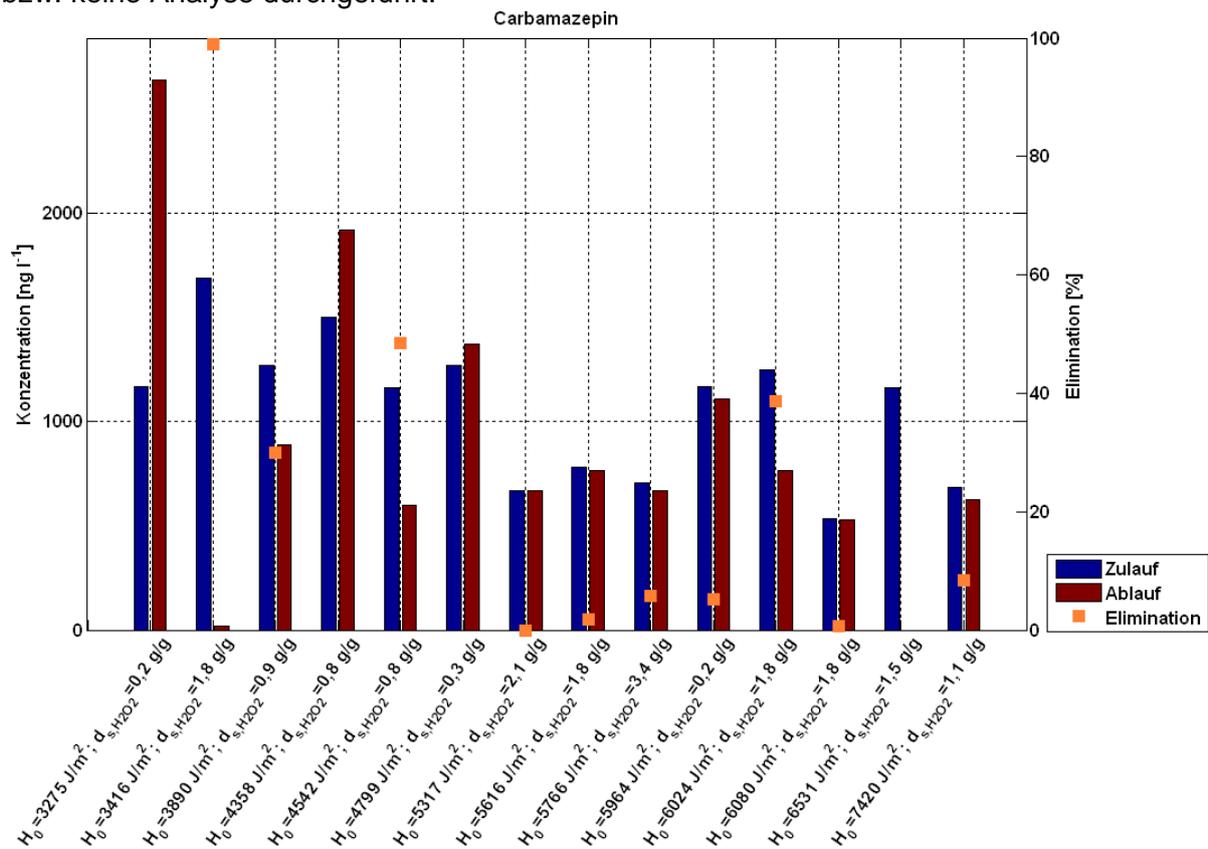


Abbildung A- 10: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

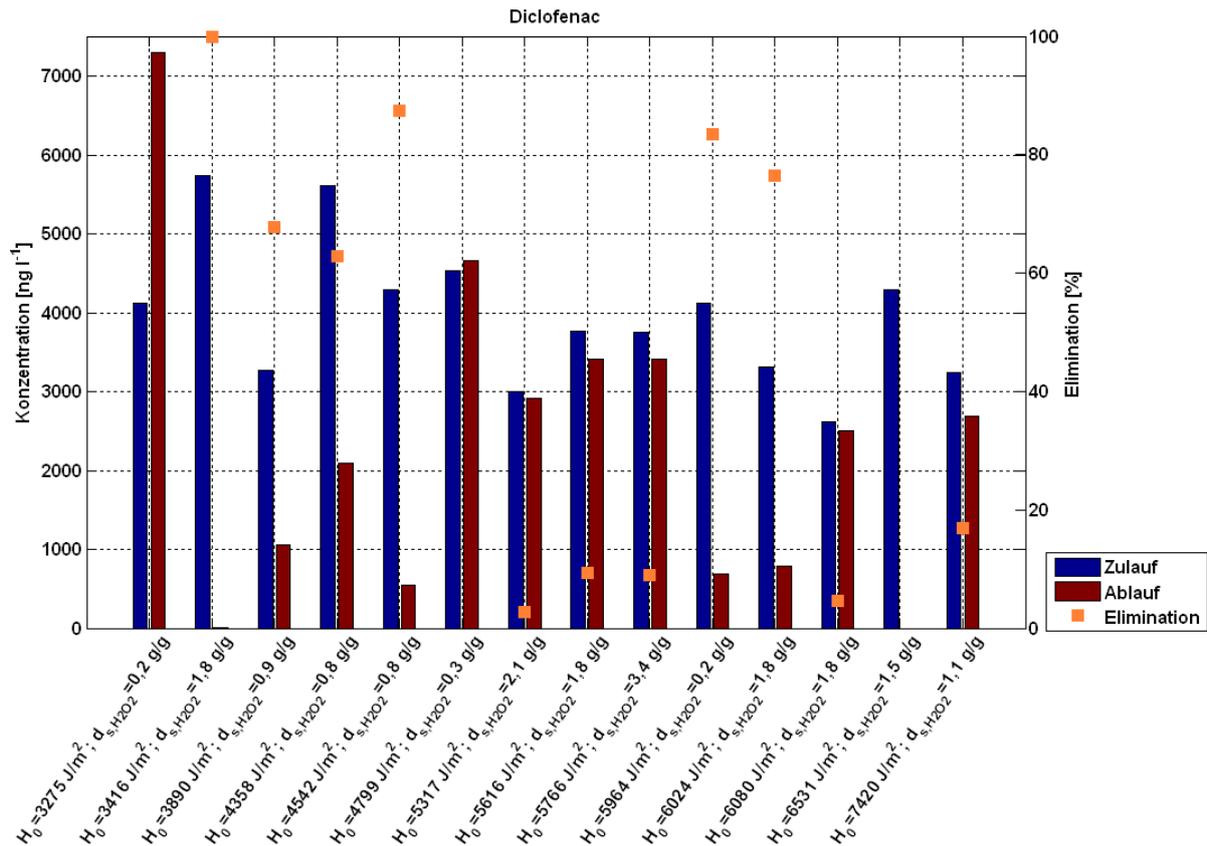


Abbildung A- 11: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

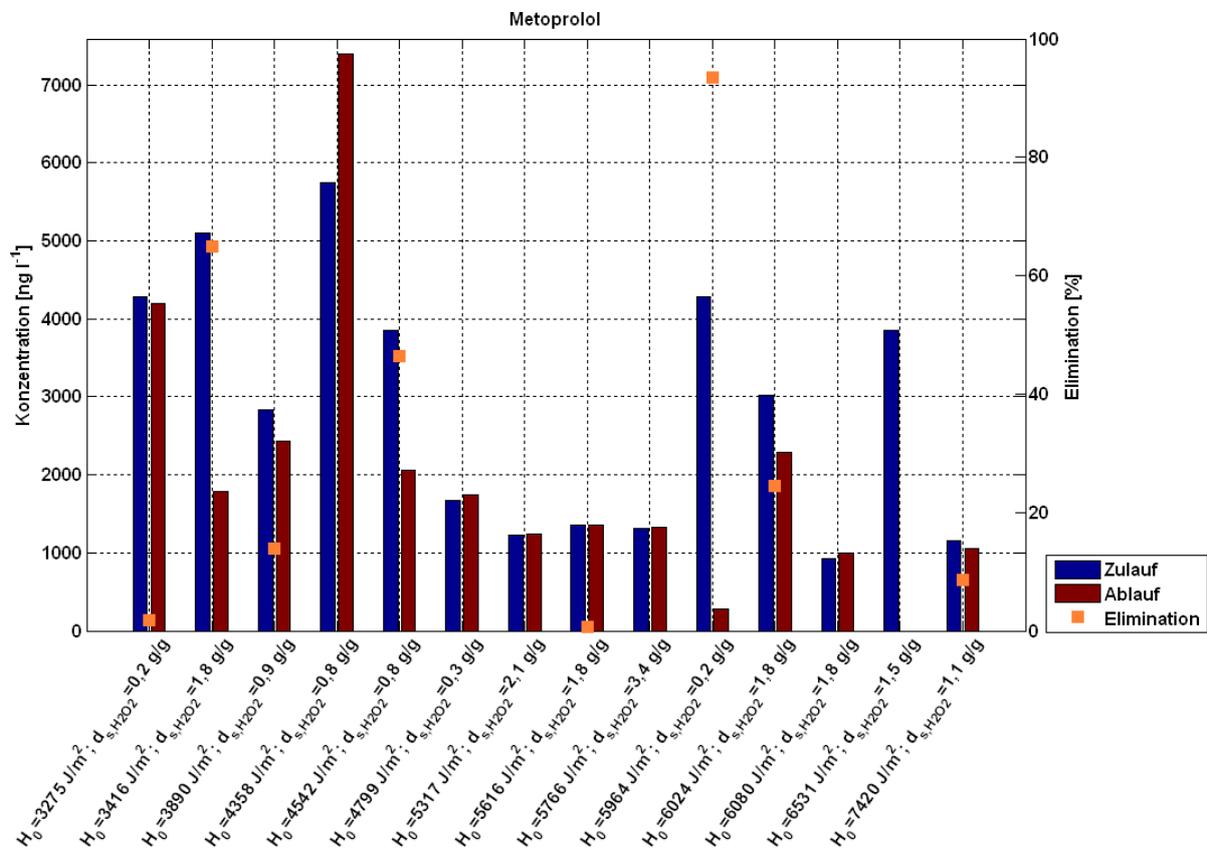


Abbildung A- 12: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

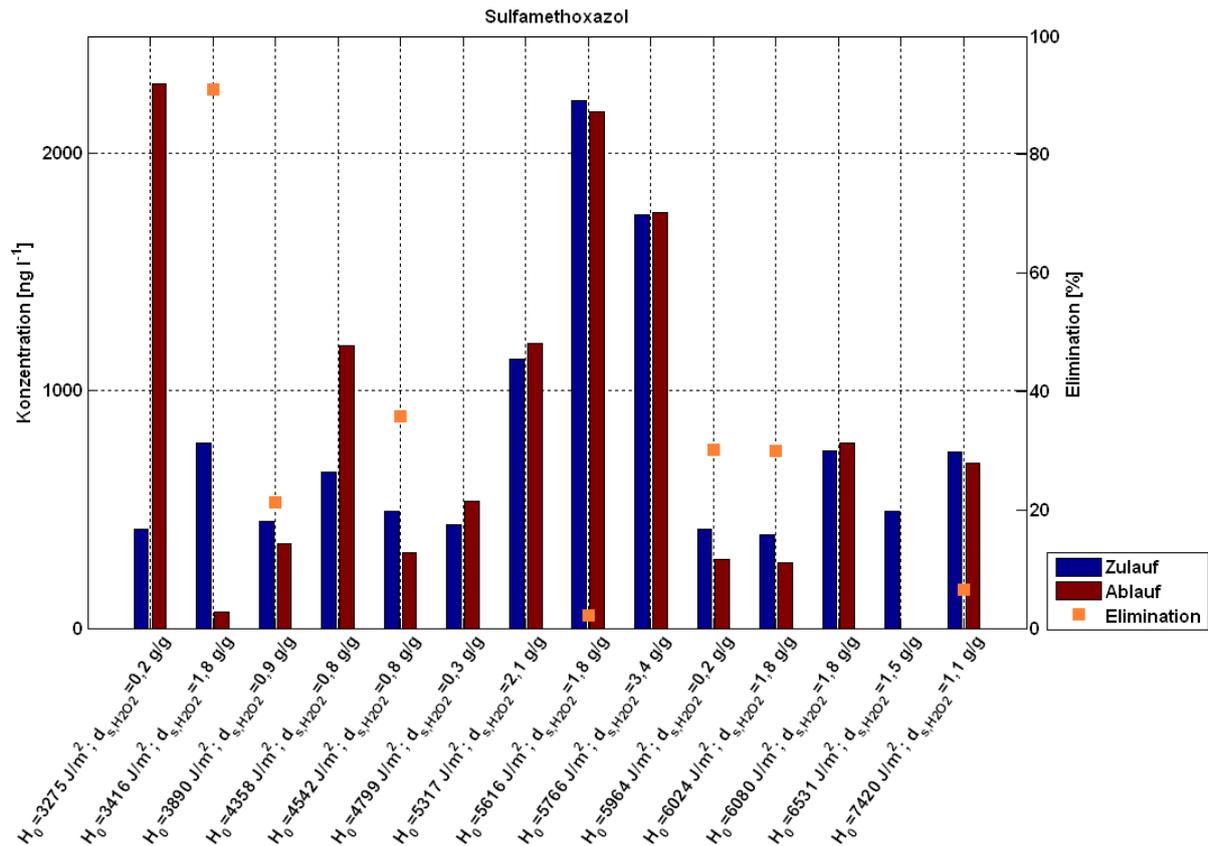


Abbildung A- 13: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

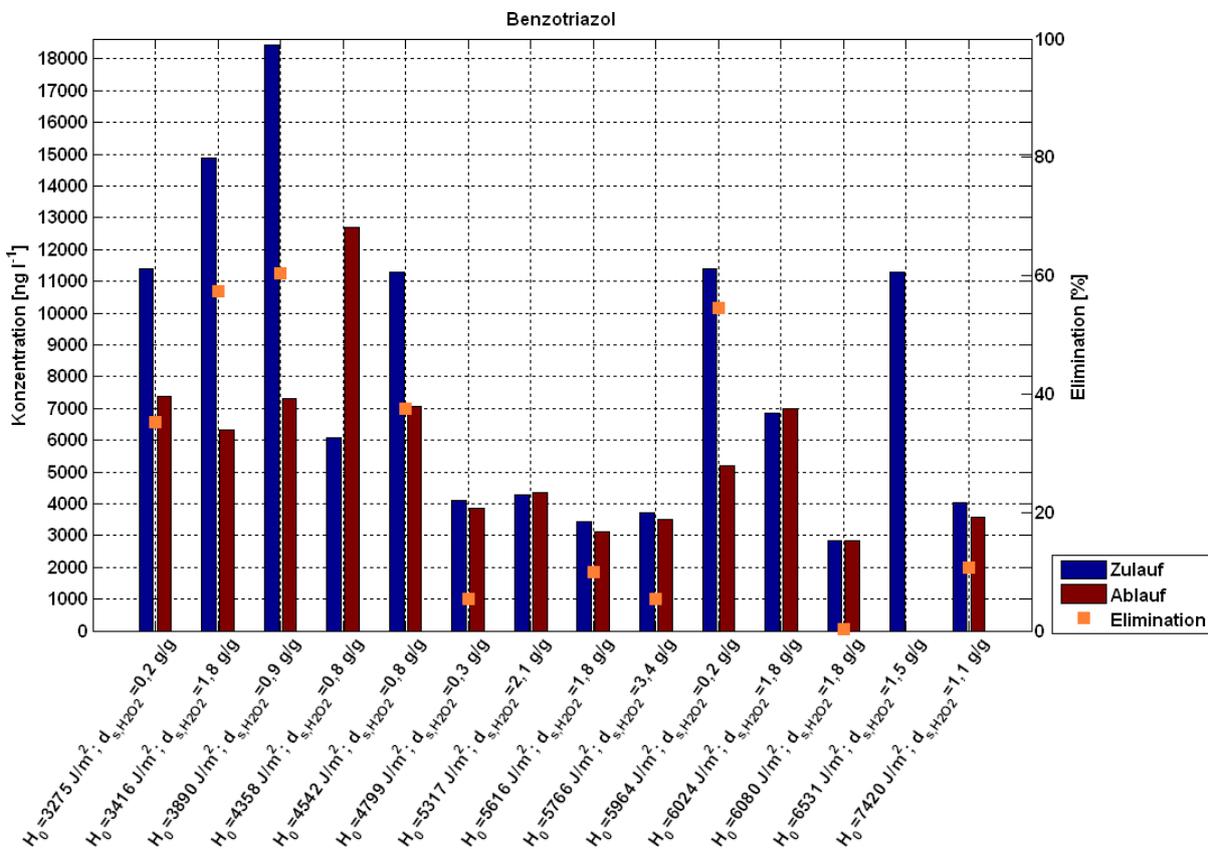


Abbildung A- 14: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

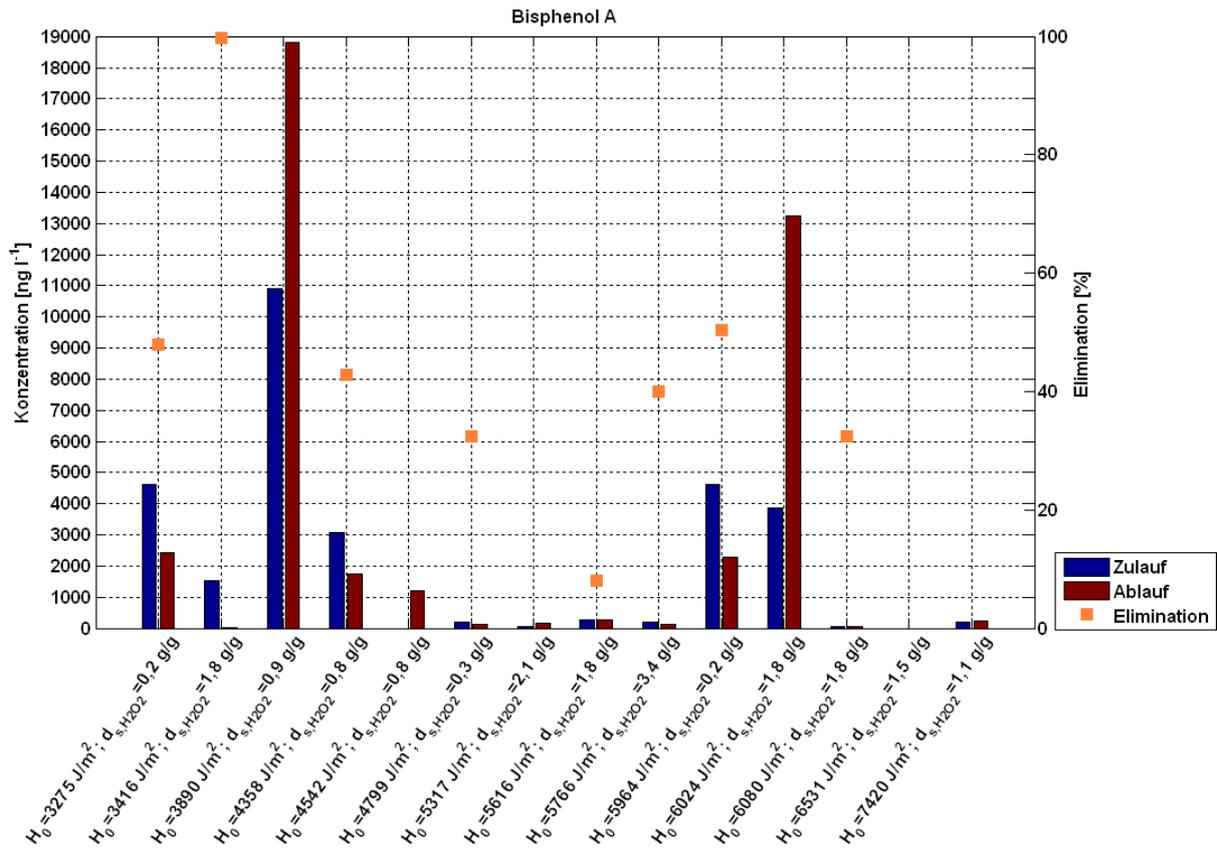


Abbildung A- 15: Bisphenol A-Konzentrationen und Eliminationsraten.

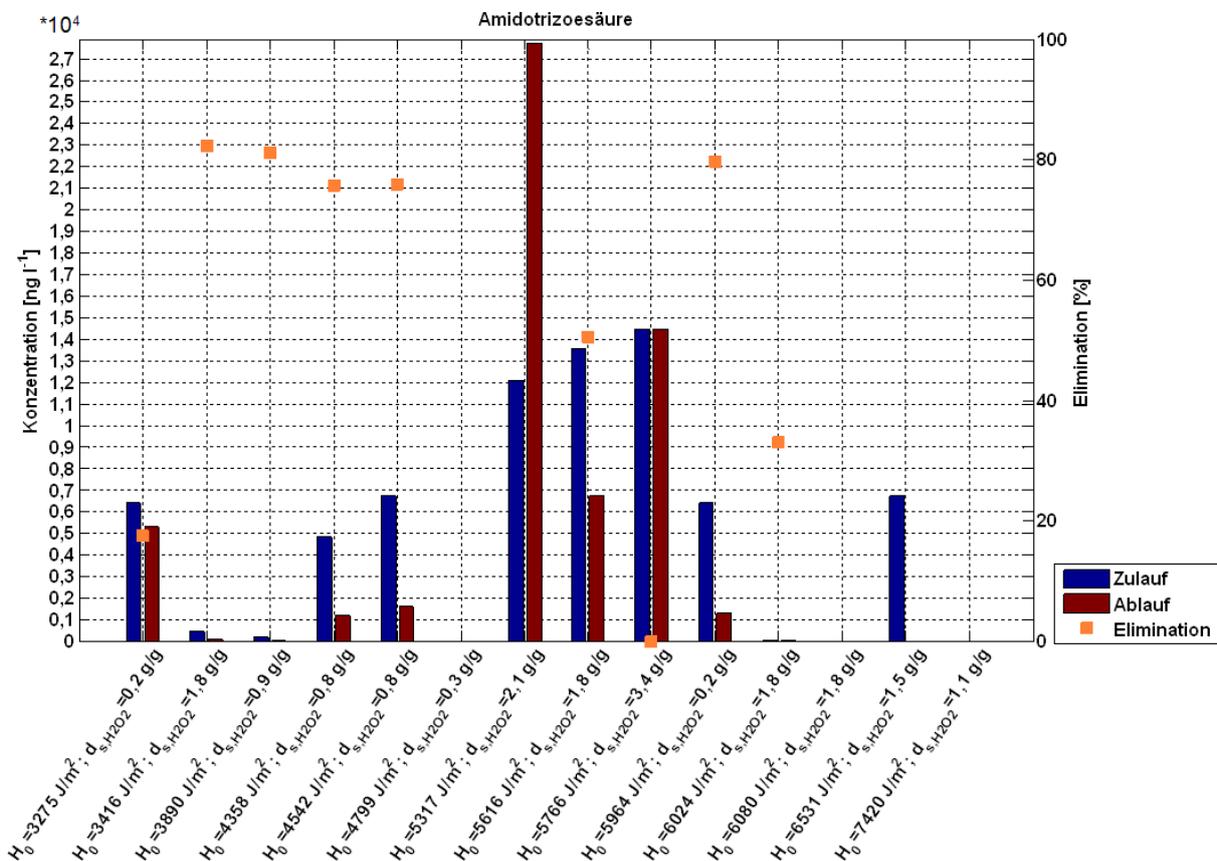


Abbildung A- 16: Amidotrizoessäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

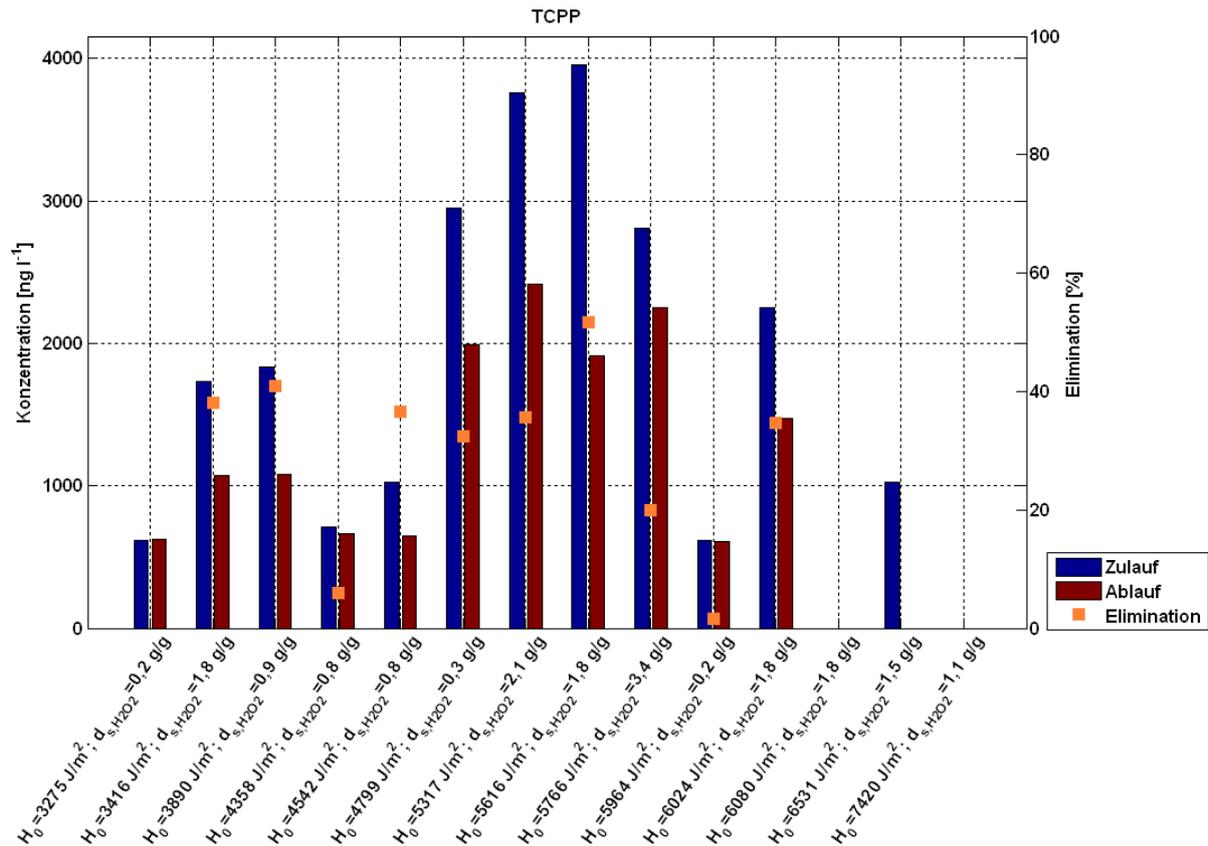


Abbildung A- 17: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

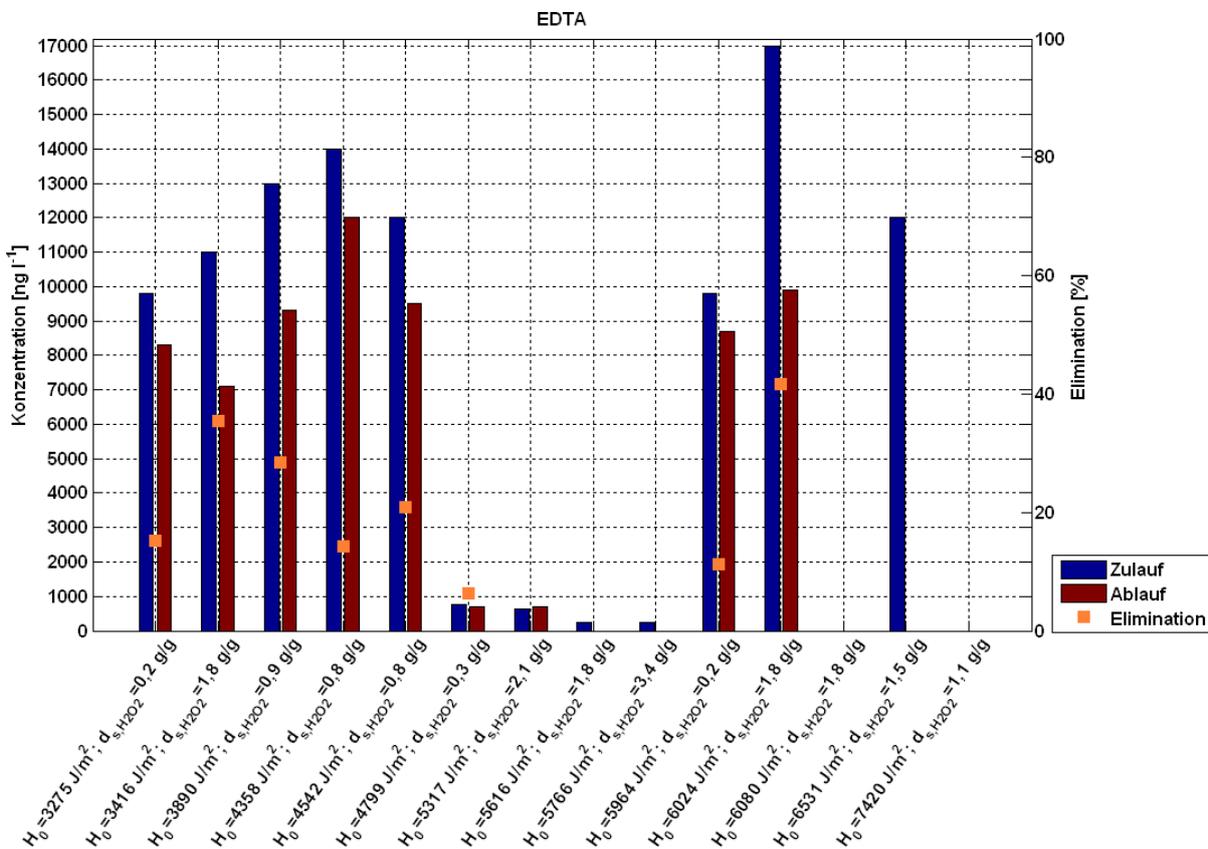


Abbildung A- 18: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 2: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für UV und H₂O₂ auf der HTK)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl analysierter Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeq.-Prec.
	H ₀ [J/m ²]; d _{s,H2O2} [g/g]	Grund				
Carbamazepin	3275; 0,21	unplausibel ¹	13	0,91	0,527	2,622
	4358; 0,81	unplausibel ¹				
	4799; 0,33	unplausibel ¹				
Diclofenac	3275; 0,21	unplausibel ¹	9	7,94	0,0206	7,01
	4799; 0,33	unplausibel ¹				
	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	5616; 1,81	unplausibel ¹				
	5766; 3,35	unplausibel ¹				
	6080; 1,77	unplausibel ¹				
	7420; 1,07	unplausibel ¹				
Metoprolol	4358; 0,81	unplausibel ¹	10	1	0,4158	2,628
	4799; 0,33	unplausibel ¹				
	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	5616; 1,81	unplausibel ¹				
	5766; 3,35	unplausibel ¹				
Sulfamethoxazol	3275; 0,21	unplausibel ¹	8	10,5	0,0229	9,811
	4358; 0,81	unplausibel ¹				
	4799; 0,33	unplausibel ¹				
	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	5616; 1,81	unplausibel ¹				
	5766; 3,35	unplausibel ¹				
Benzotriazol	3275; 0,21	unplausibel ¹	8	2,69	0,1568	4,806
	4358; 0,81	unplausibel ¹				
	4799; 0,33	unplausibel ¹				
	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	5616; 1,81	unplausibel ¹				
Bisphenol A	3890; 0,92	unplausibel ¹	11	1,68	0,2917	3,602
	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	6023; 1,78	unplausibel ¹				
Amidotrizesäure	5317; 2,13	unplausibel ¹	11	2,63	0,1319	5,798
	5766; 3,35	unplausibel ¹				
TCPP	5766; 3,35	unplausibel ¹	13	7,39	0,0107	6,531
EDTA	5317; 2,13	unplausibel ¹				
	4650; - (nur UV)	nicht normalverteilt	10	23,2	0,0008	13,384

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch

Anhang zu Kapitel 6.1.6

Ergebnisse der Einzelversuche. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

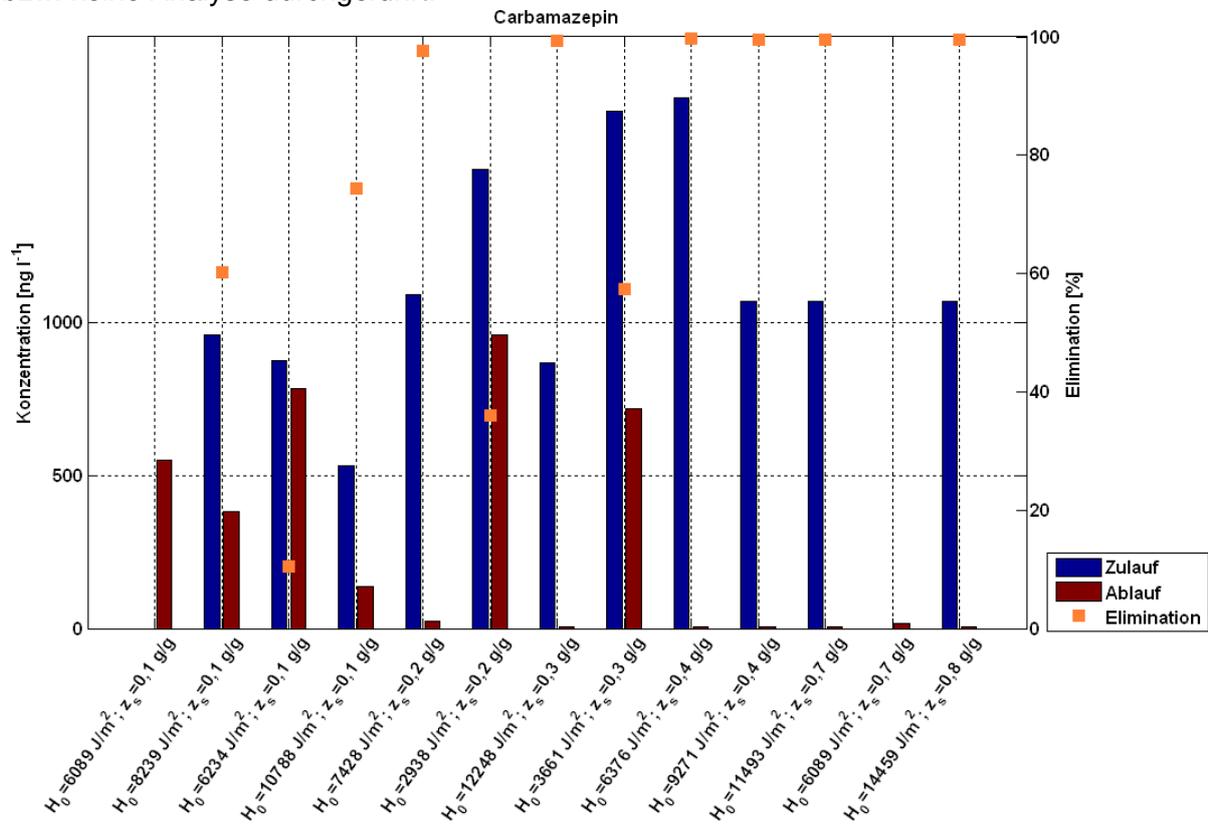


Abbildung A- 19: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

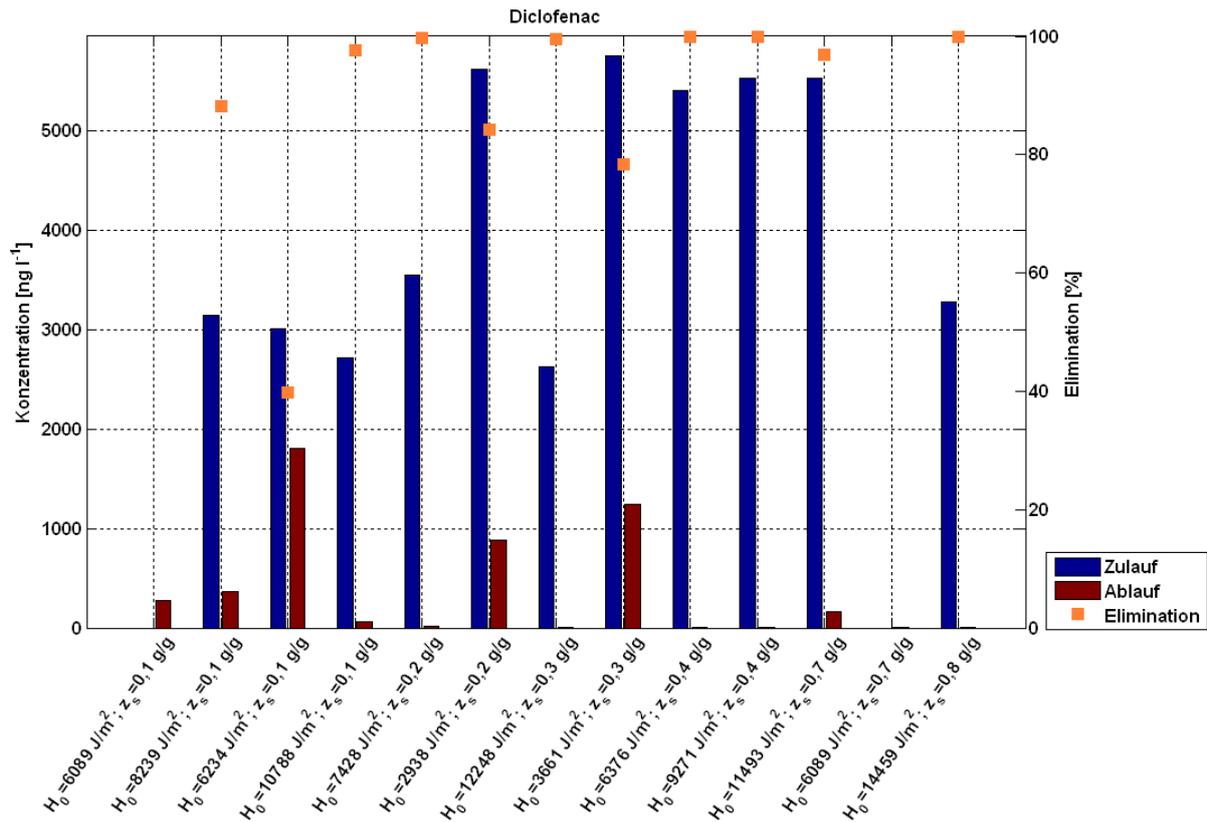


Abbildung A- 20: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

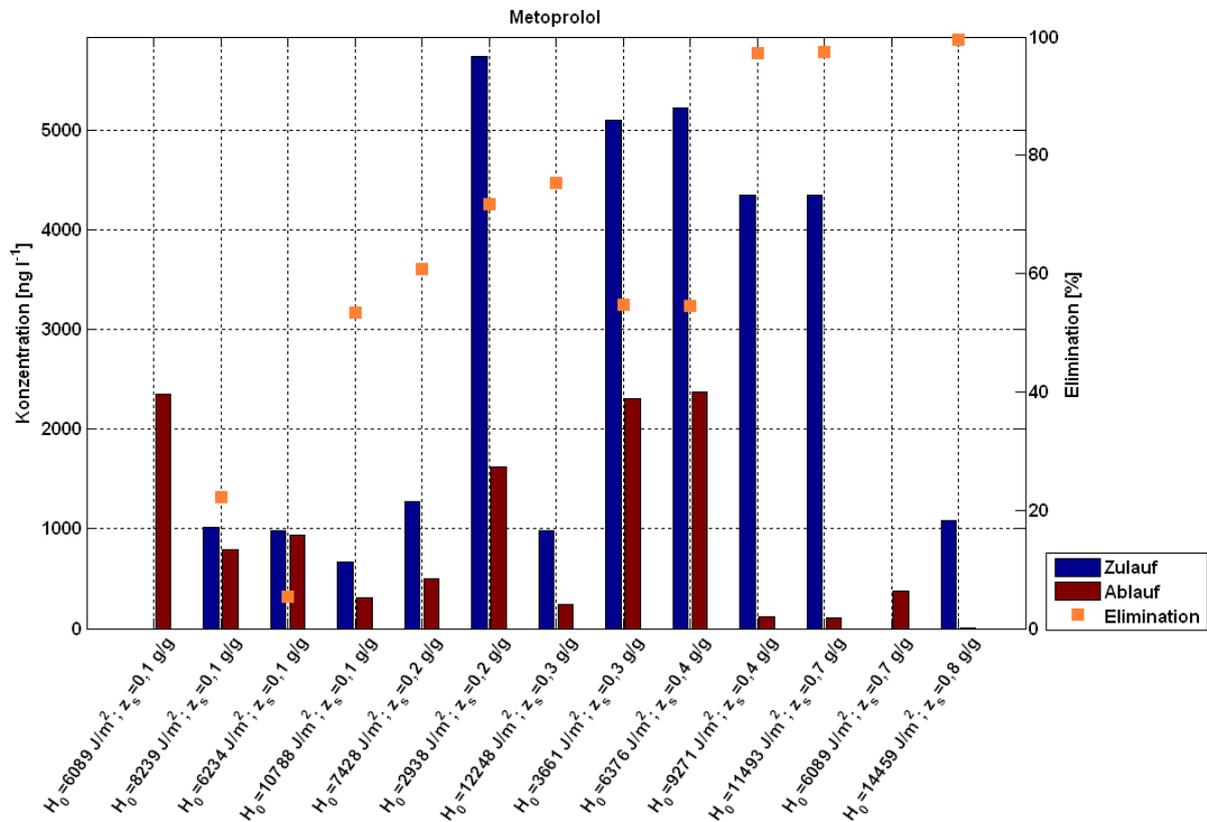


Abbildung A- 21: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

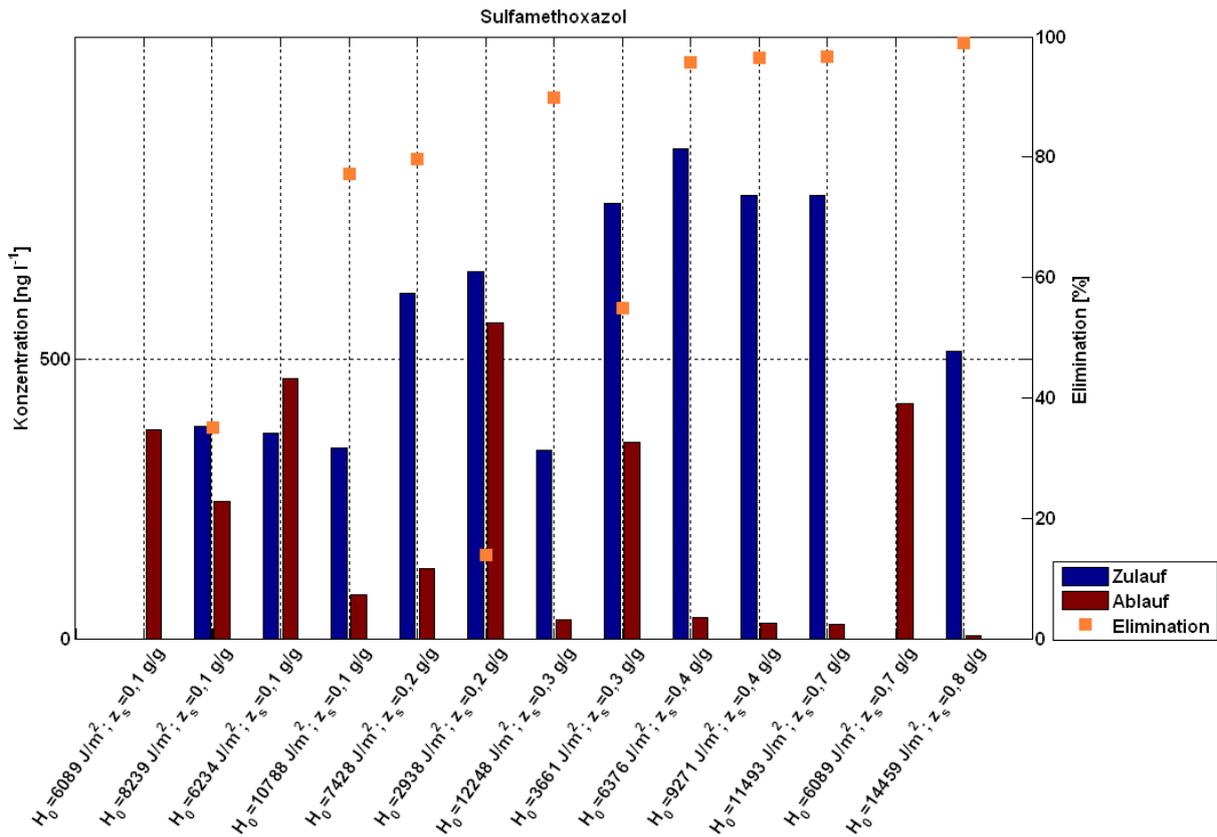


Abbildung A- 22: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

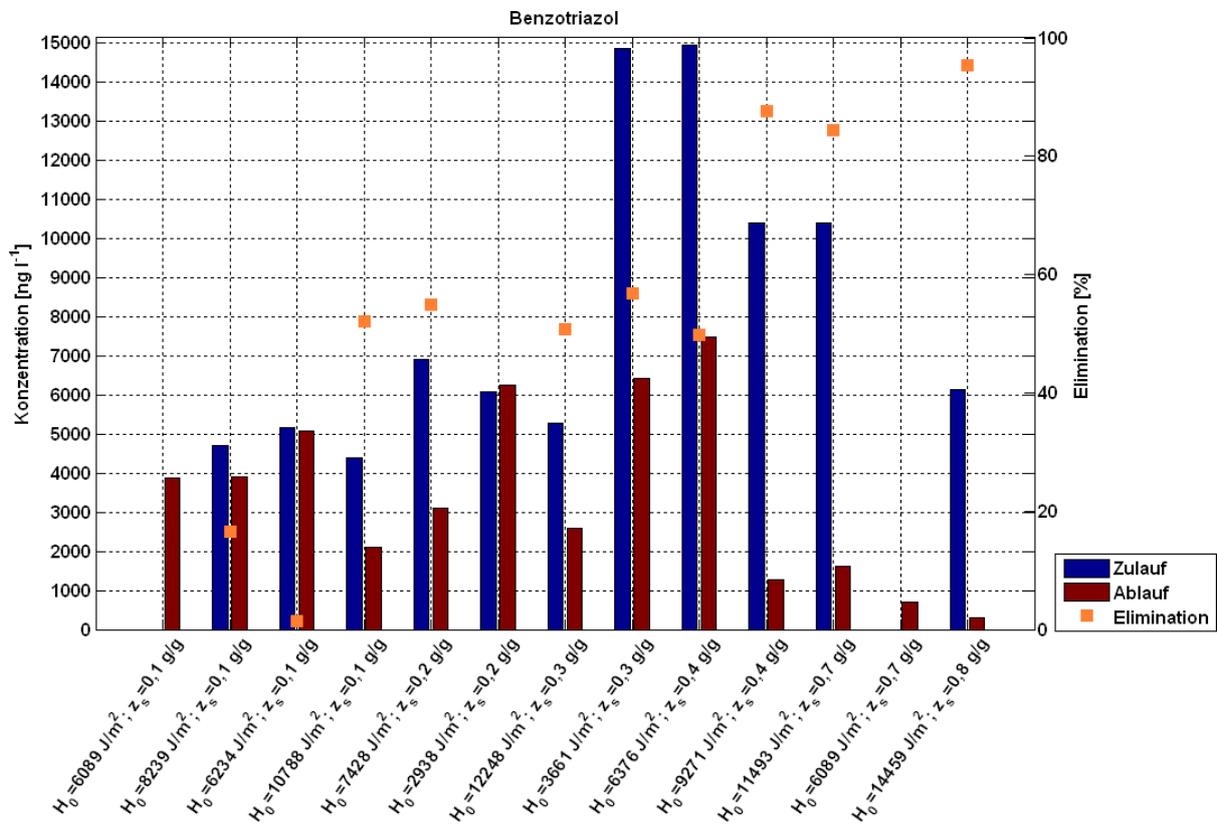


Abbildung A- 23: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

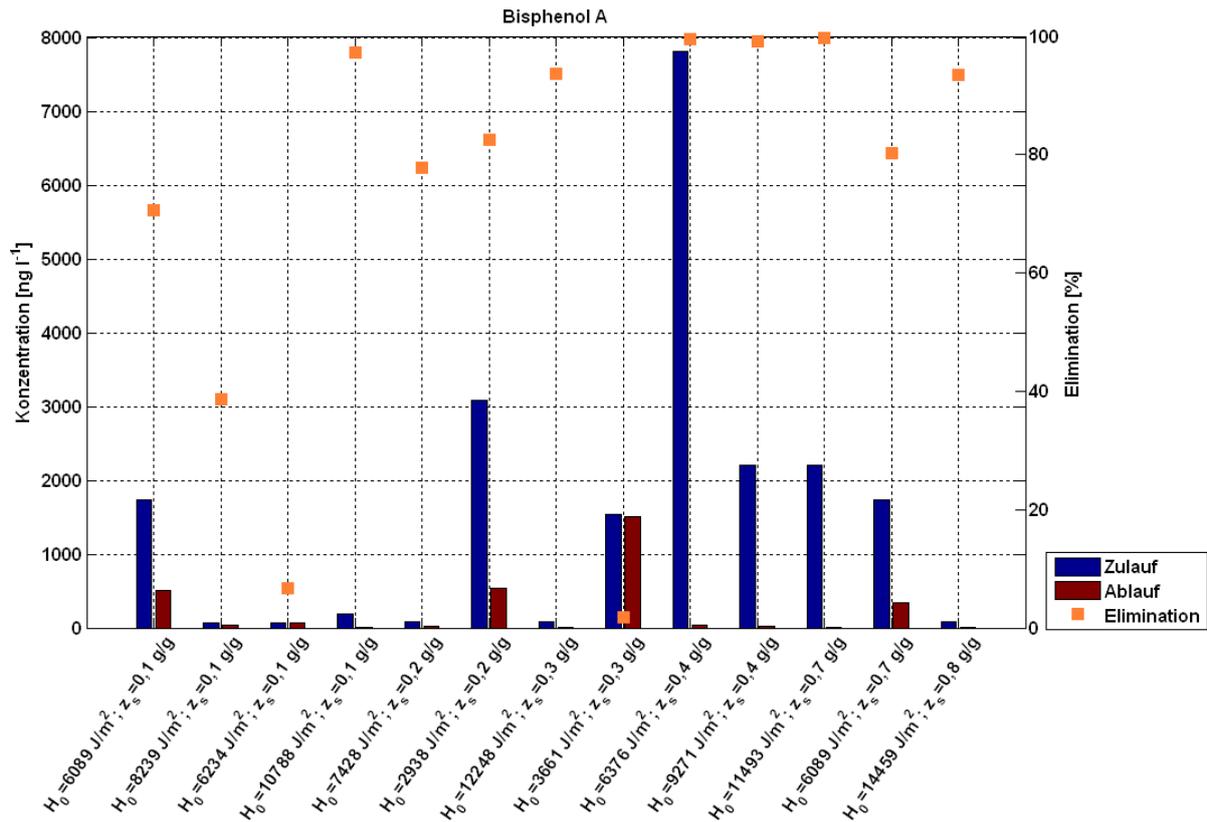


Abbildung A- 24: Bisphenol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

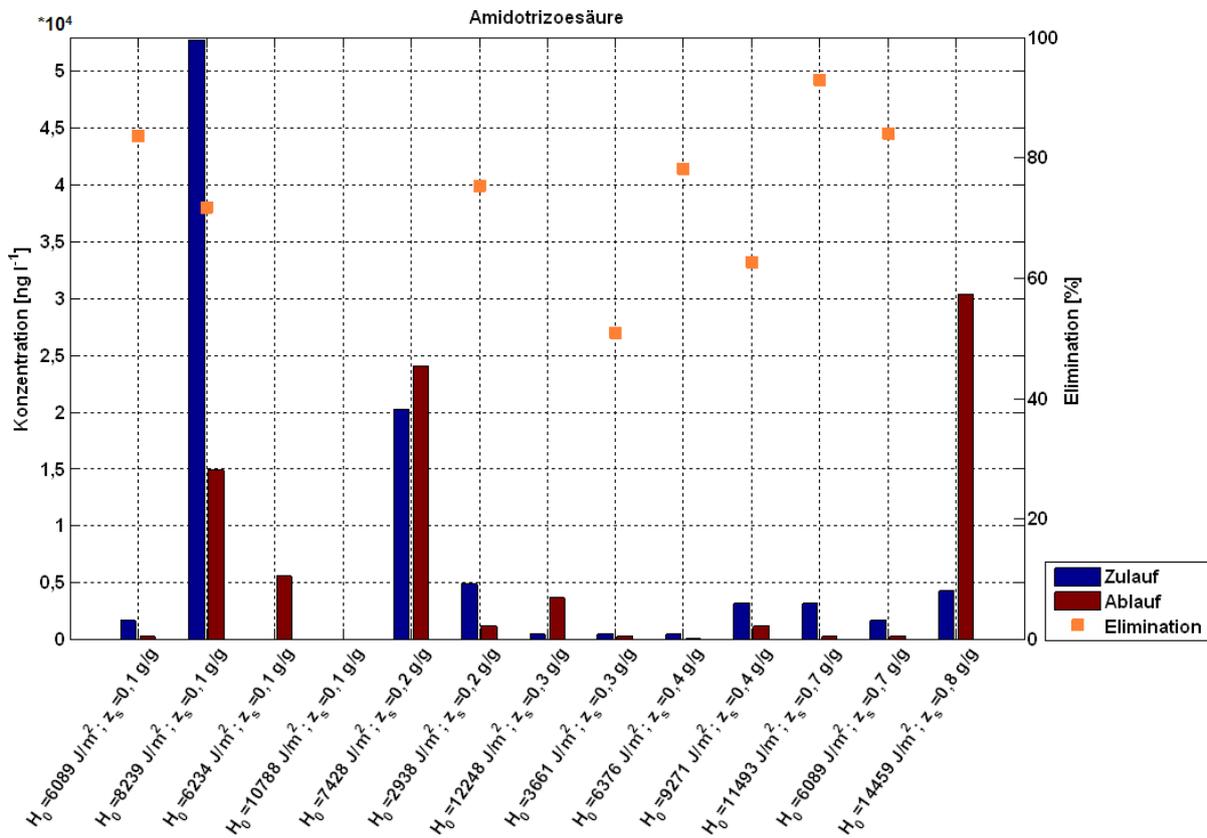


Abbildung A- 25: Amidotrizoensäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

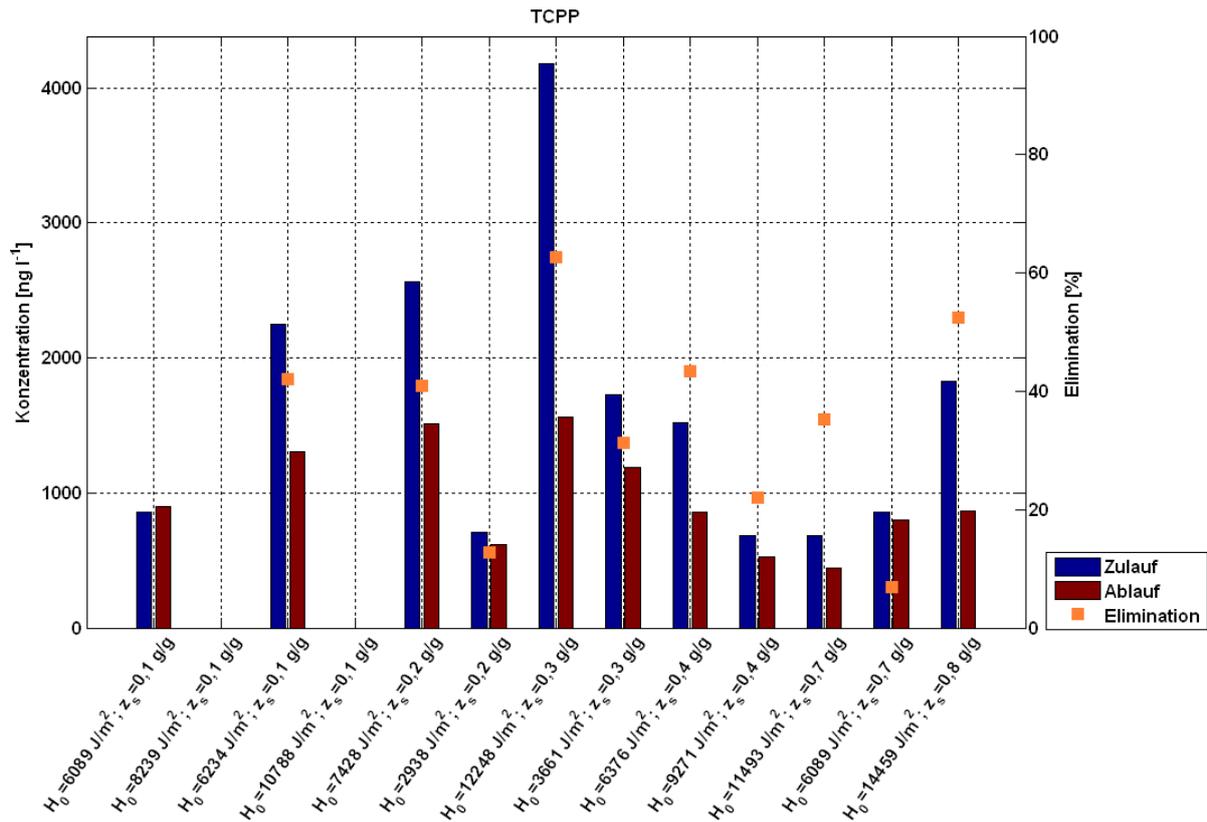


Abbildung A- 26: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

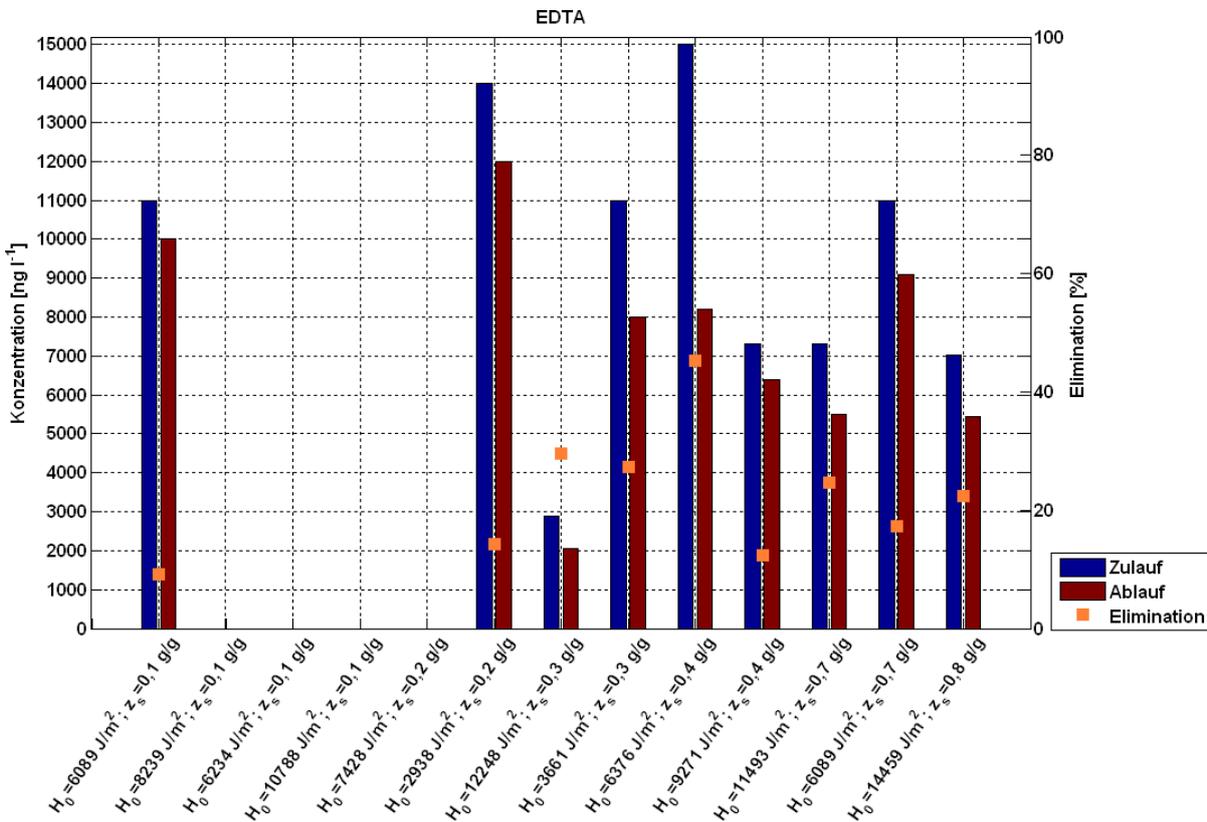


Abbildung A- 27: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 3: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für O₃ und UV auf der HTK)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl in Analyse eingeflossener Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeq.-Prec.
	z _s [g/g]; H ₀ [J/m ²]	Grund				
Carbamazepin	0,39; 9271	Optimum	13	10,46	0,0027	9,992
Diclofenac	0,39; 9271	Optimum	13	9,67	0,0035	9,772
Metoprolol	0,39; 9271	Optimum	13	14,95	0,001	11,117
Sulfamethoxazol	0,1; 6234	nicht normalverteilt	12	12,74	0,0021	10,736
	0,39; 9271	Optimum				
Benzotriazol	0,39; 9271	Optimum	13	17,38	0,0006	11,955
Bisphenol A	4650 (nur UV)		14	4,63	0,0348	7,132
	0,39; 9271	Optimum				
Amidotrizoessäure	0,17; 7428	unplausibel ¹	10	8,7	0,0126	8,4
	0,25; 12248	unplausibel ¹				
	0,77; 14459	unplausibel ¹				
	0,39; 9271	Optimum				
TCPP	0,75; 6089	nicht normalverteilt	12	7,51	0,0103	10,112
	0,39; 9271	Optimum				
EDTA	0,39; 9271	Optimum	11	2,16	0,1807	5,073

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch

Anhang zu Kapitel 6.2.4

Ergebnisse der Einzelversuche. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

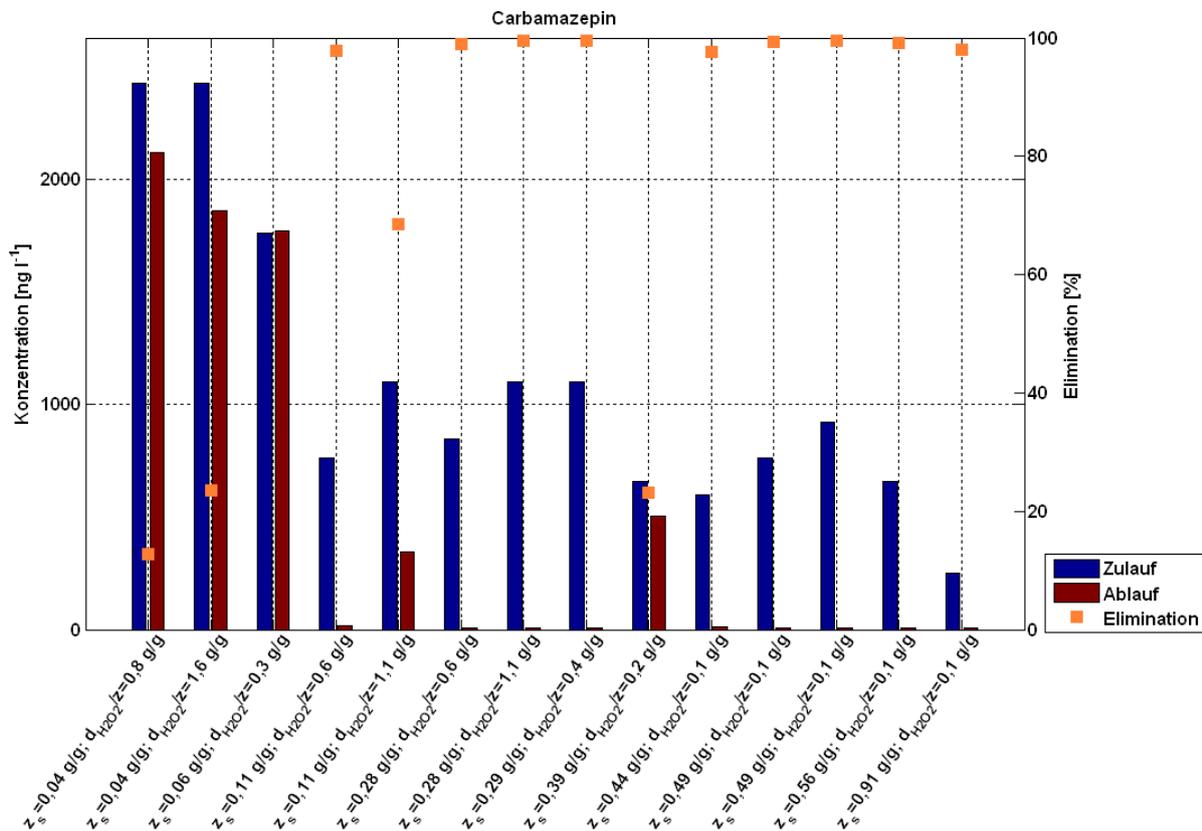


Abbildung A- 28: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

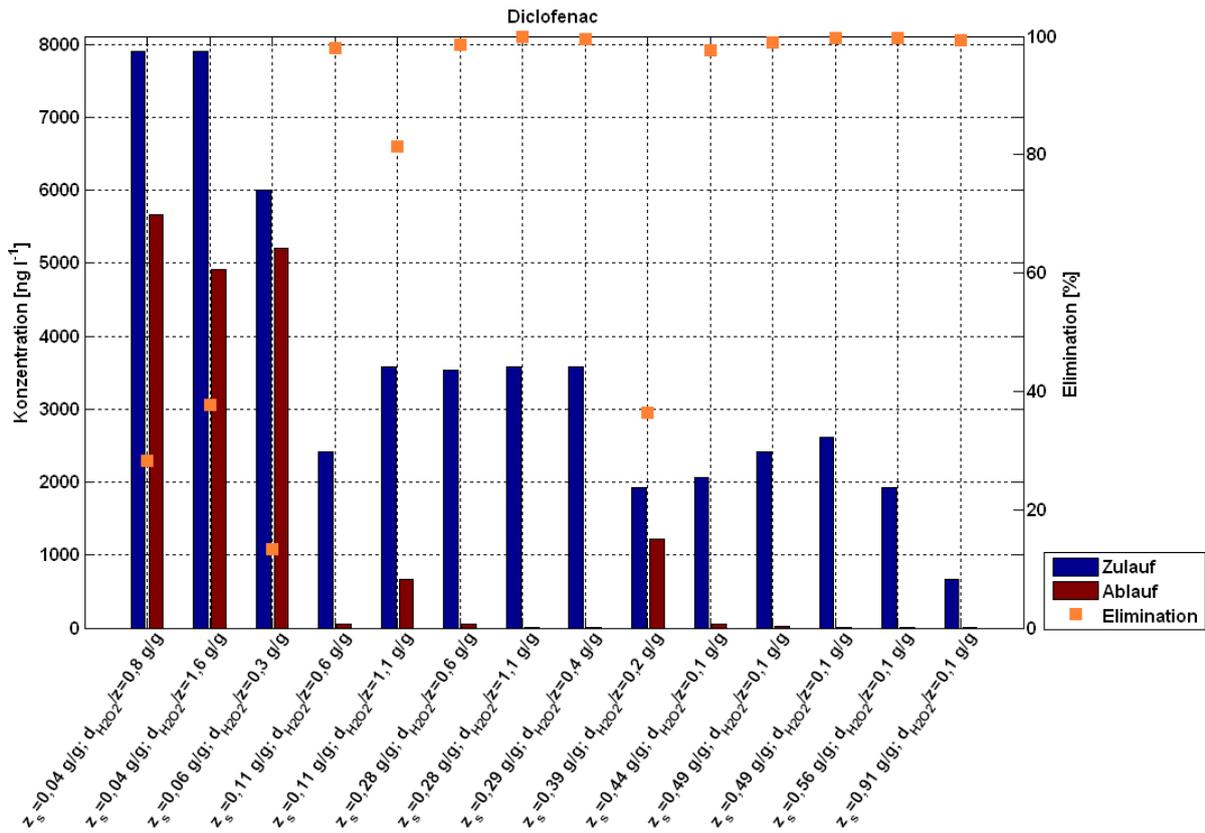


Abbildung A- 29: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

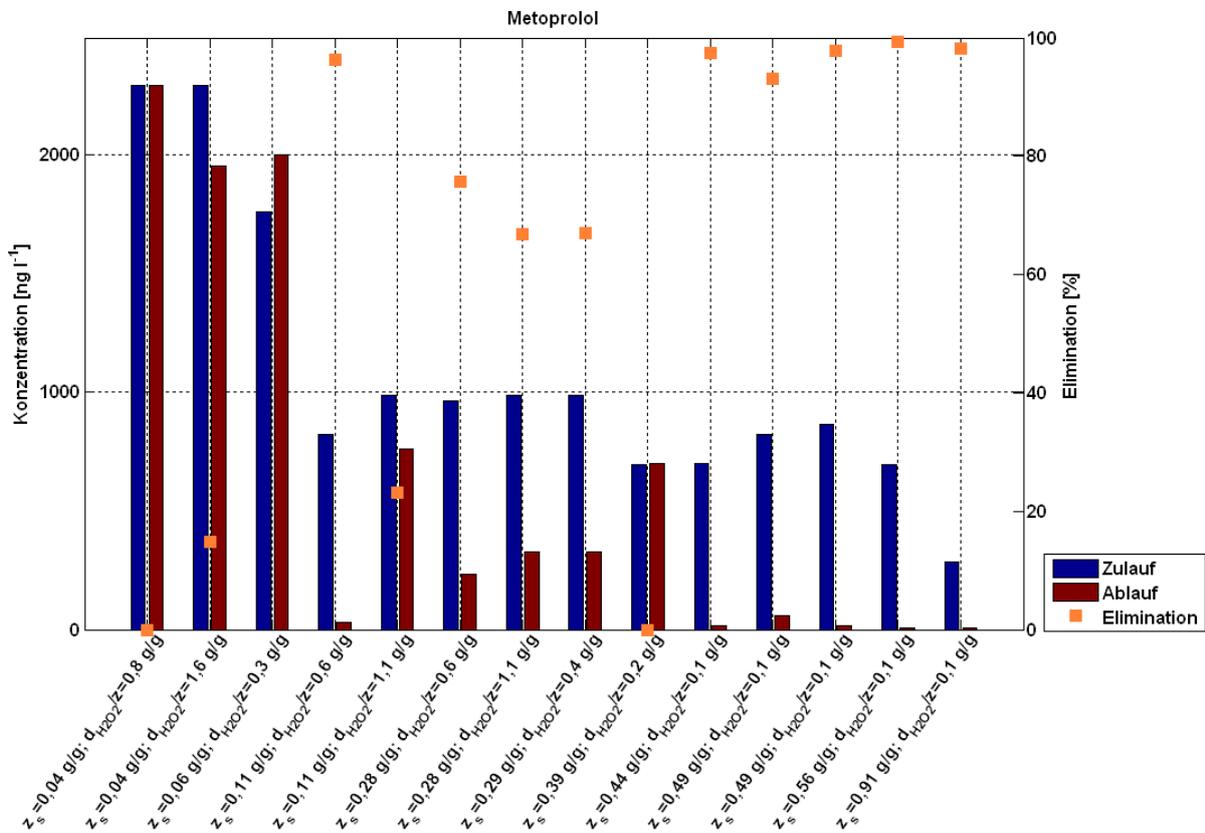


Abbildung A- 30: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

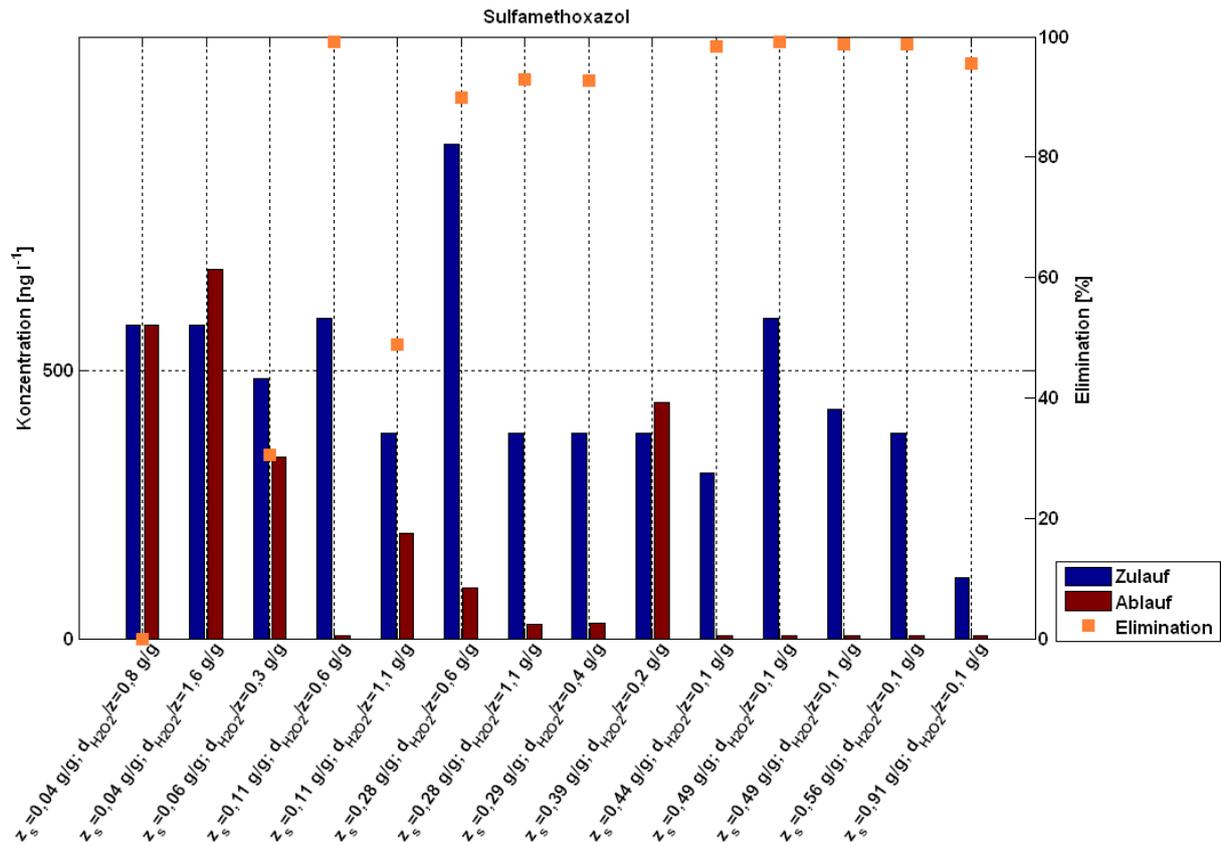


Abbildung A- 31: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

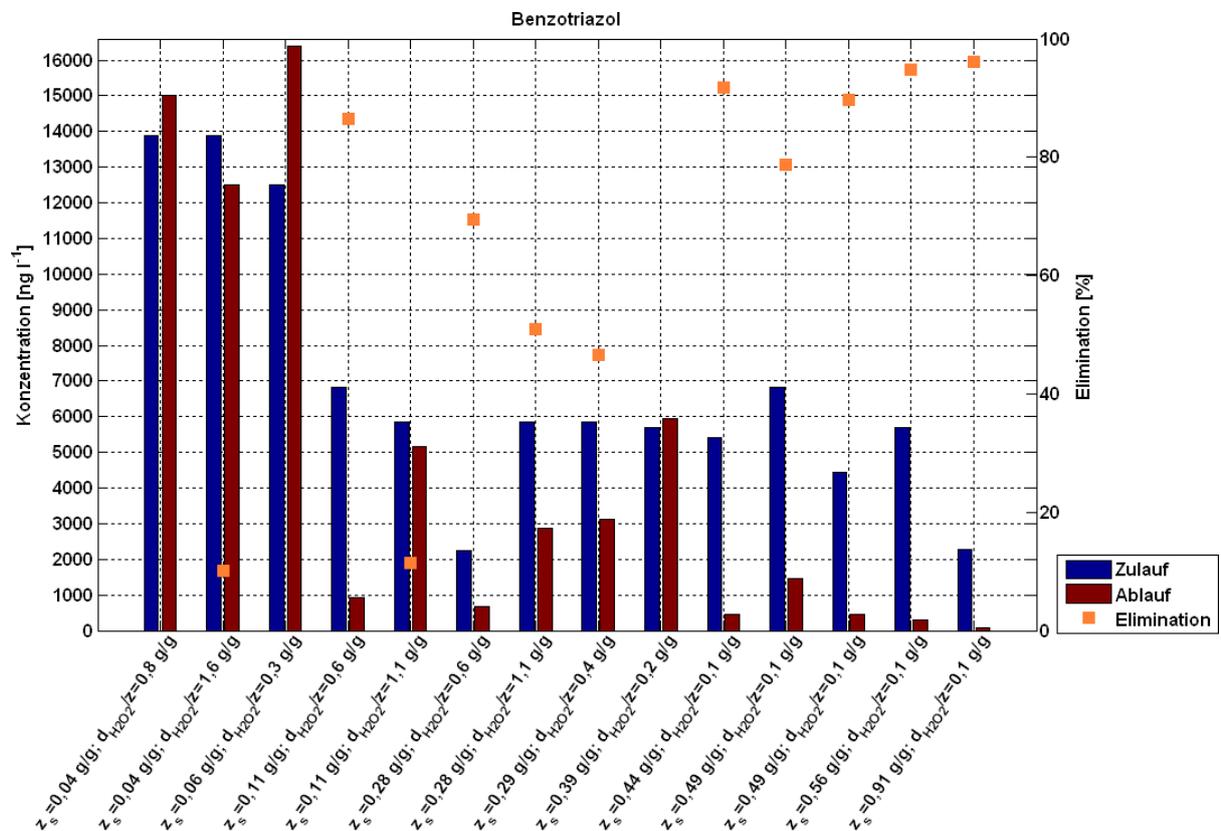


Abbildung A- 32: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

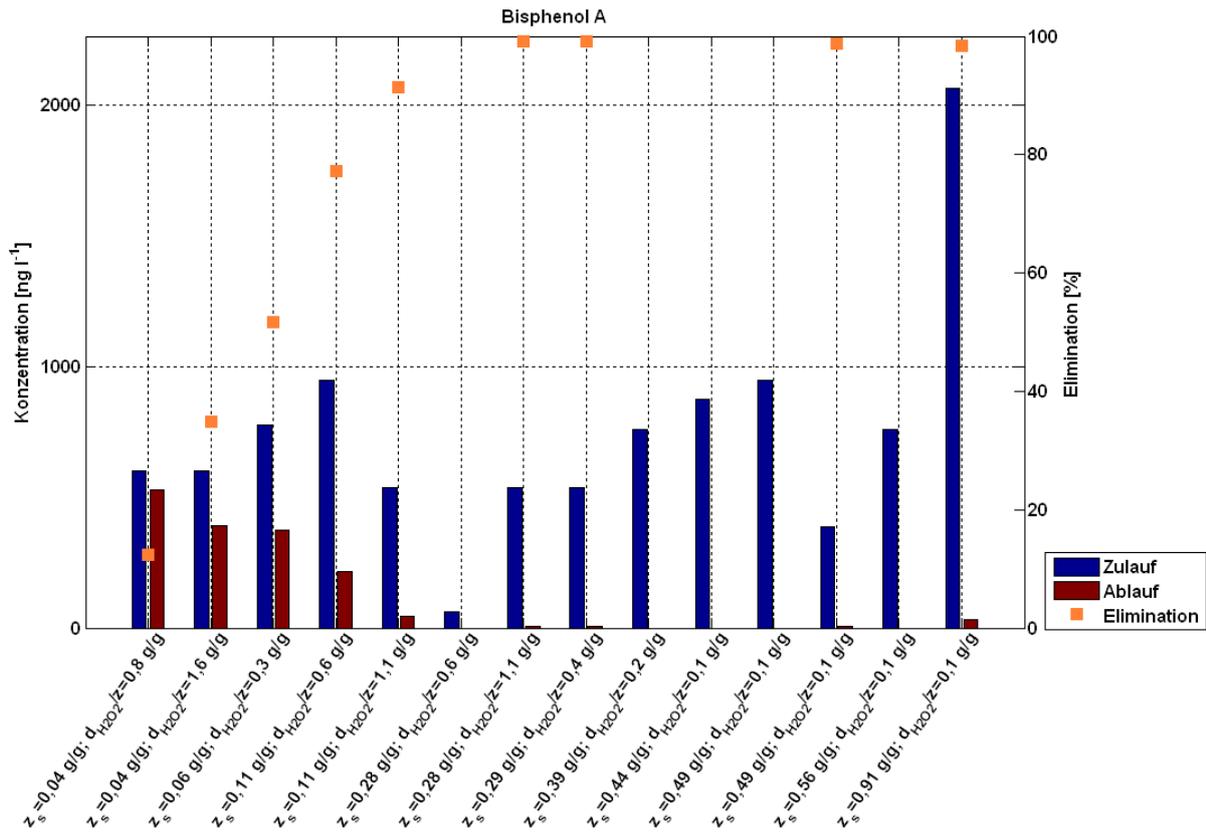


Abbildung A- 33: Bisphenol A-Konzentrationen und Eliminationsraten.

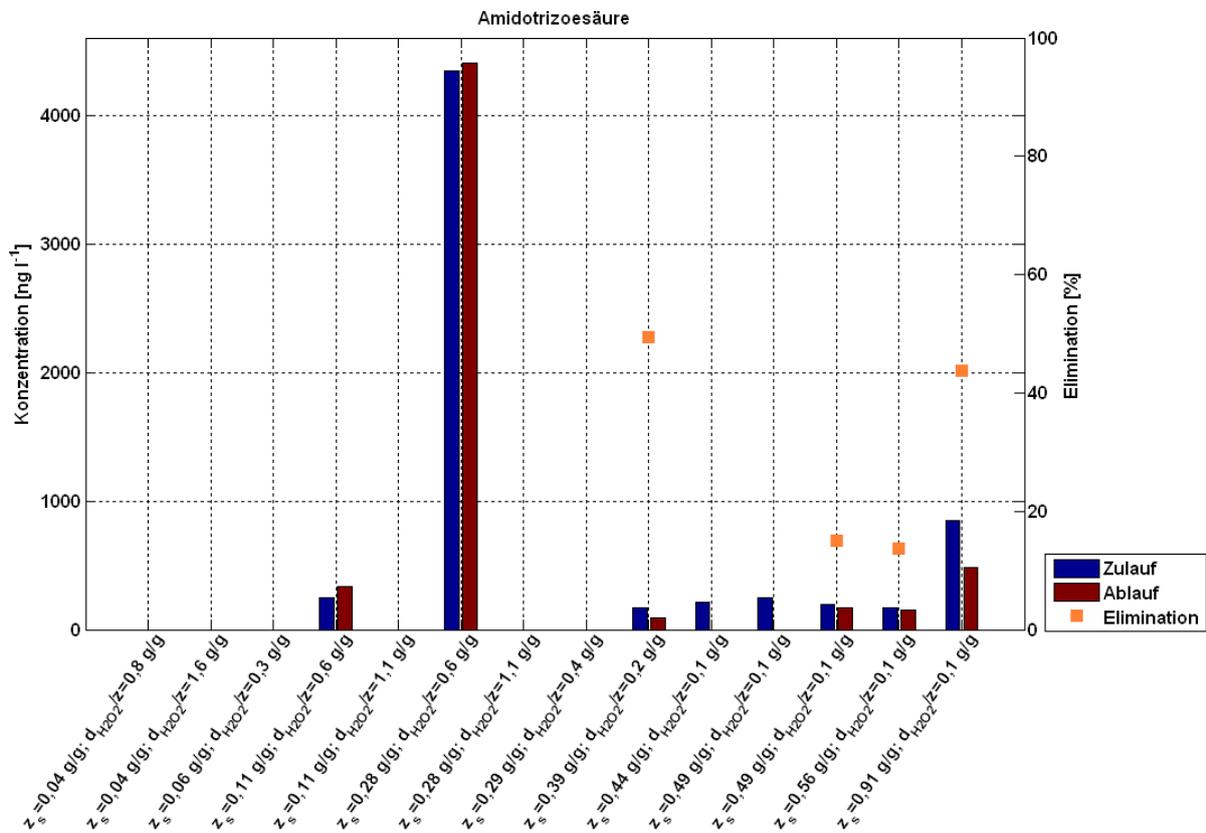


Abbildung A- 34: Amidotrizoesäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

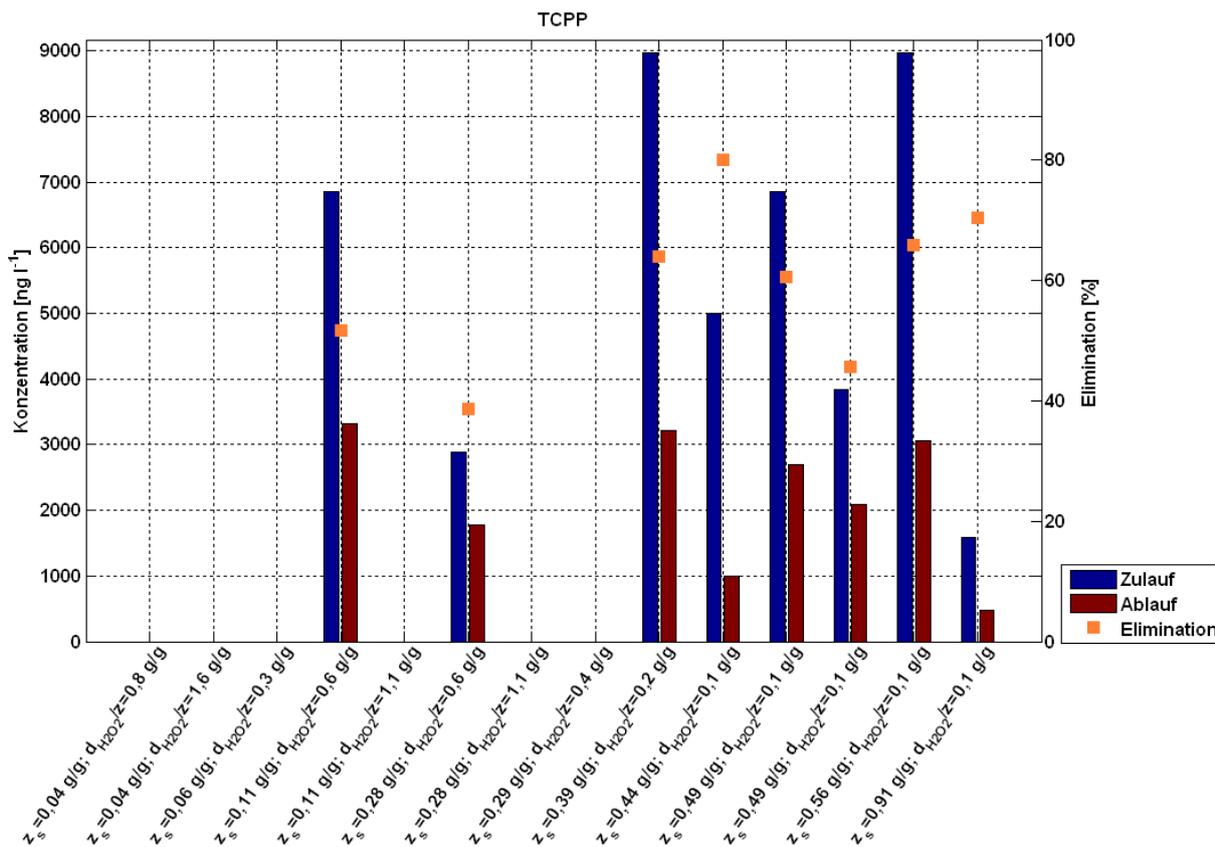


Abbildung A- 35: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

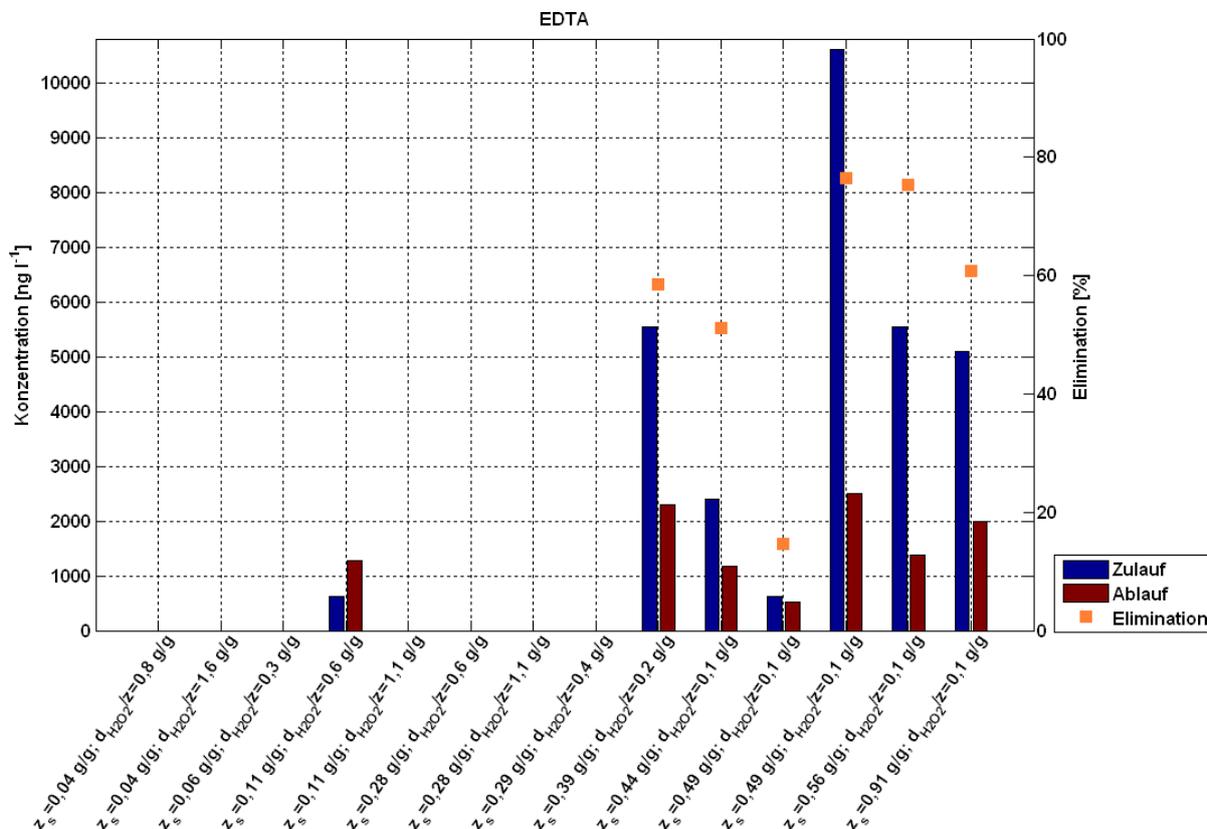


Abbildung A- 36: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 4: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für O₃ und H₂O₂ auf der KA Neuss-Süd)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl in Analyse eingeflossener Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeq.-Prec.
	z _s [g/g]; d _{H₂O₂/z} [g/g]	Grund				
Carbamazepin	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	16	40,29	< 0,0001	17,737
	0,11; 0,61	nicht normalverteilt				
	0,56; 0,12	Optimum				
Diclofenac	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	16	50,55	< 0,0001	20,646
	0,11; 0,61	nicht normalverteilt				
	0,56; 0,12	Optimum				
Metoprolol	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	14	58,16	< 0,0001	19,565
	0,11; 0,61	nicht normalverteilt				
	0,04; 0,78	nicht normalverteilt				
	0,06; - (nur Ozon)	unplausibel				
Sulfamethoxazol	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	15	179,14	< 0,0001	37,815
	0,11; 0,61	nicht normalverteilt				
	0,04; 0,78	nicht normalverteilt				
	0,56; 0,12	Optimum				
Benzotriazol	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	14	52,04	< 0,0001	18,551
	0,06; 0,3	unplausibel ¹				
	0,11; 0,61	nicht normalverteilt				
	0,06; - (nur Ozon)	Unplausibel				
Bisphenol A	0,56; 0,12	Optimum	12	4,08	0,047	5,237
	0,39; 0,25	nicht normalverteilt				
Amidotrizesäure	0,39; 0,25	nicht normalverteilt	6	114,37	0,0014	32,316
	0,56; 0,12	Optimum				
TCPP	0,56; 0,12	Optimum	11	5,9	0,0231	7,828
EDTA	0,11; 0,61	unplausibel ¹	9	2,7	0,1353	5,113
	0,56; 0,12	Optimum				

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch

Anhang zu Kapitel 6.2.5

Ergebnisse der Einzelversuche. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

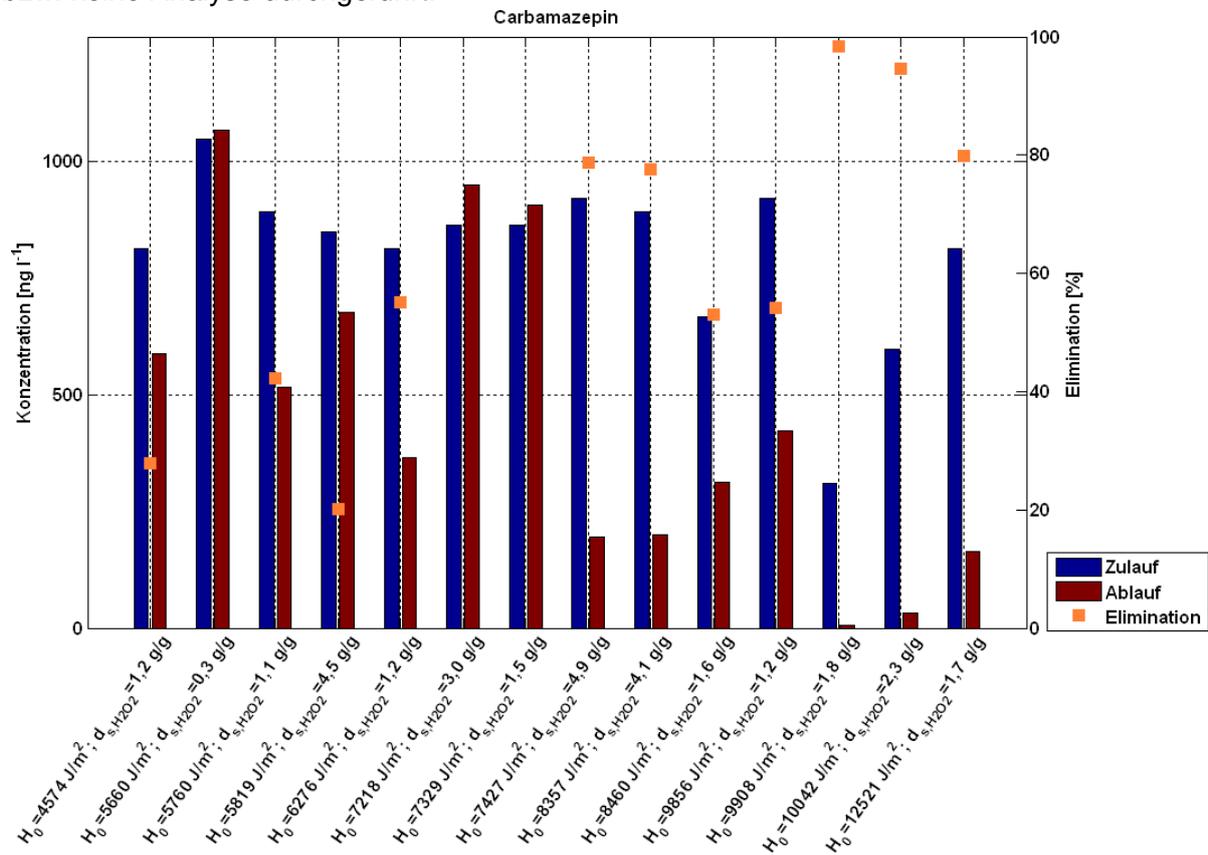


Abbildung A- 37: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

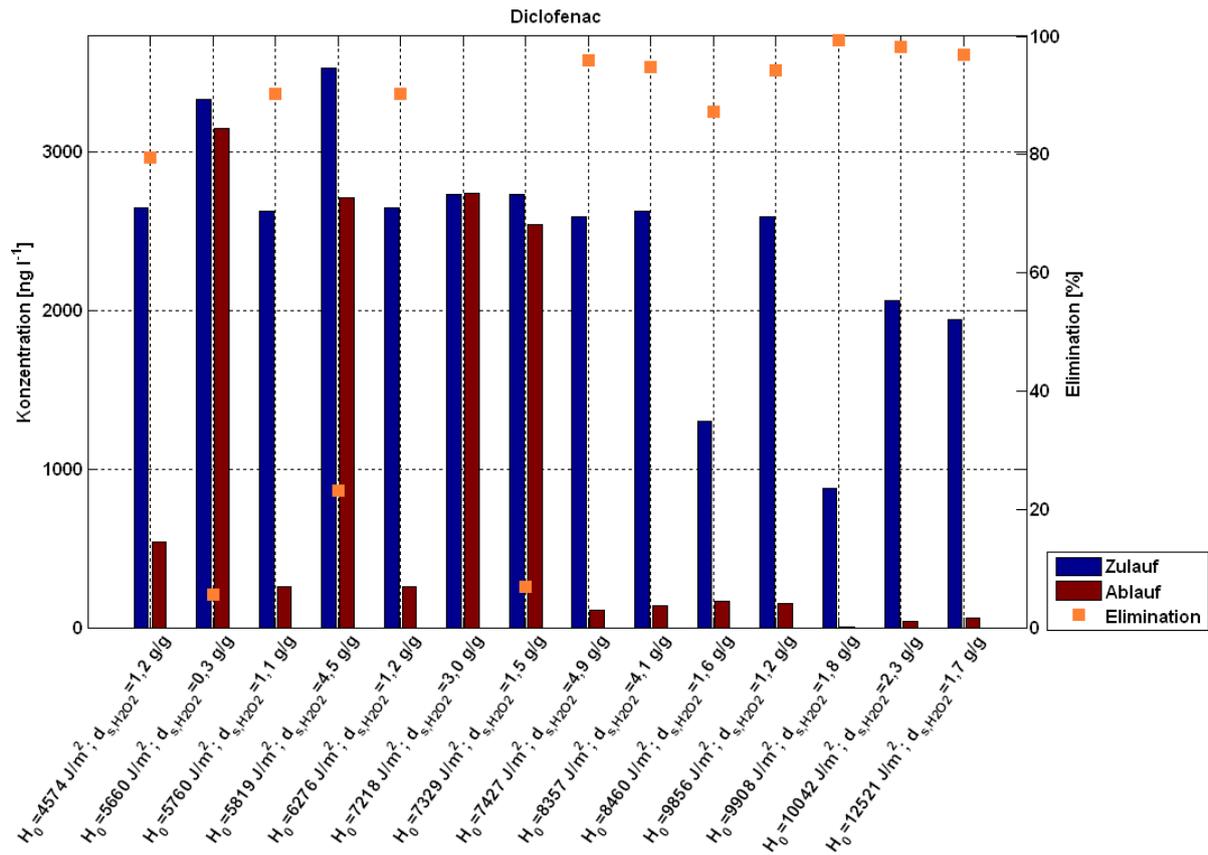


Abbildung A- 38: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

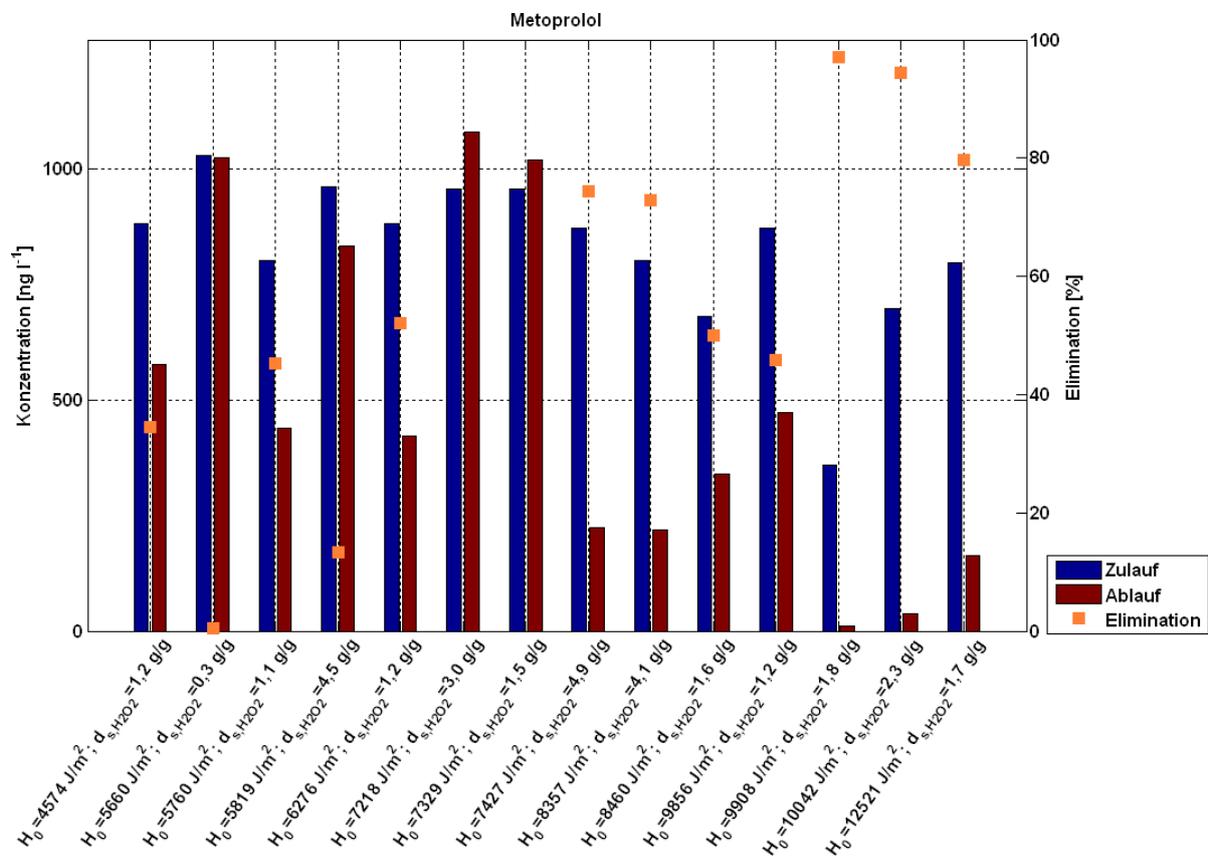


Abbildung A- 39: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

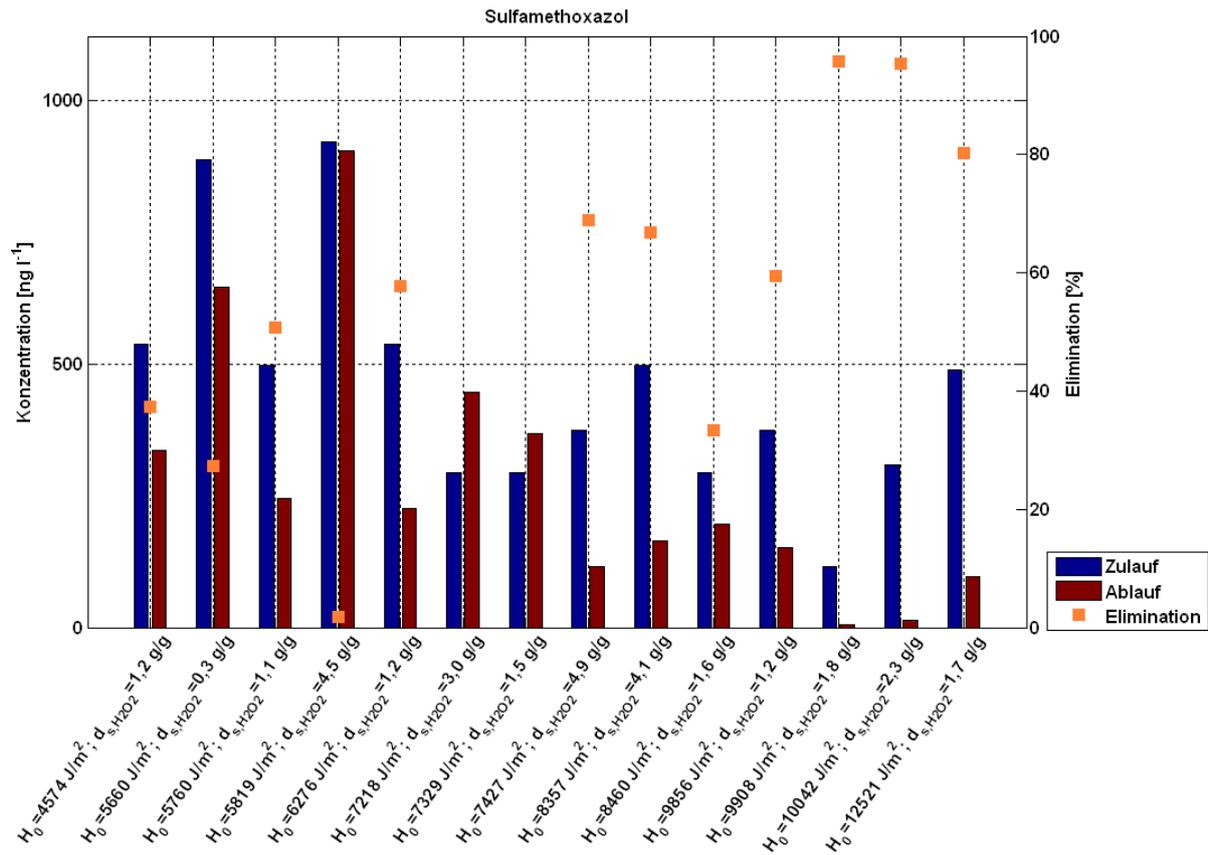


Abbildung A- 40: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

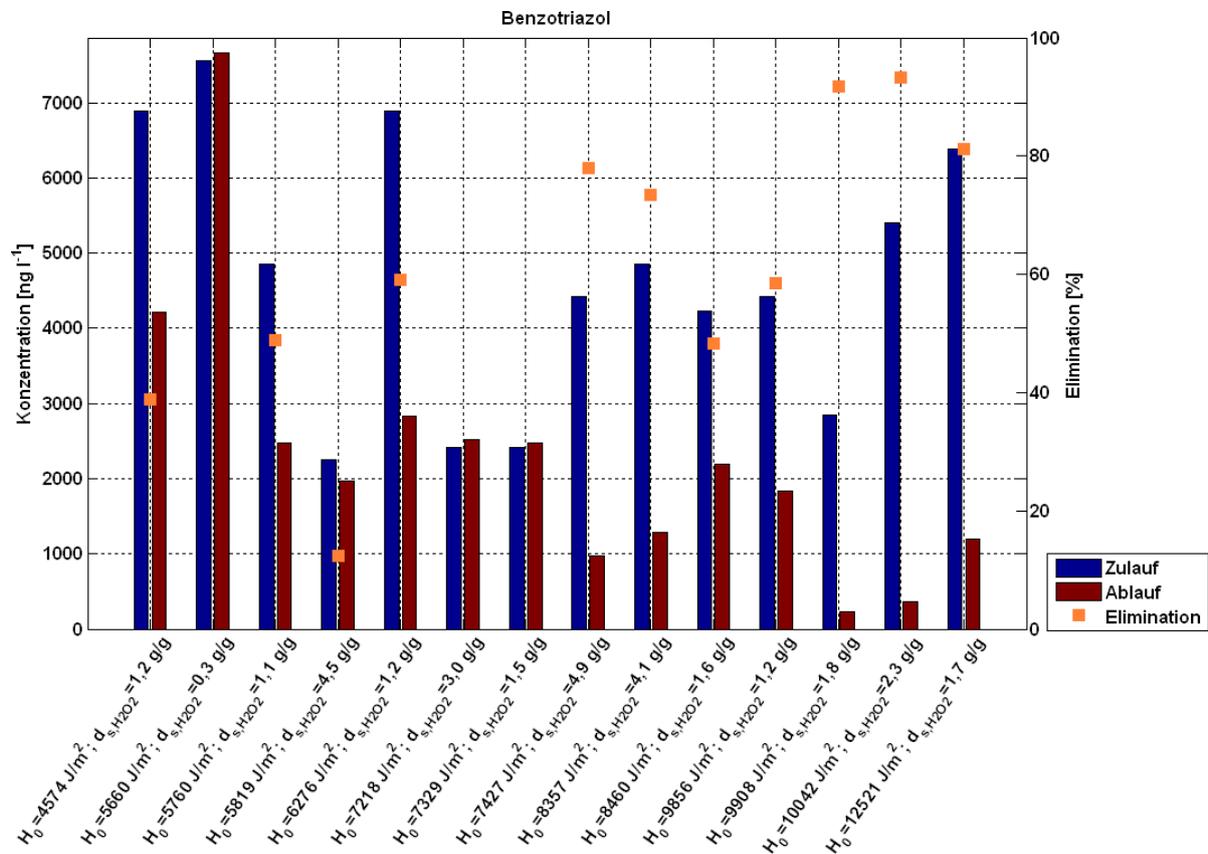


Abbildung A- 41: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

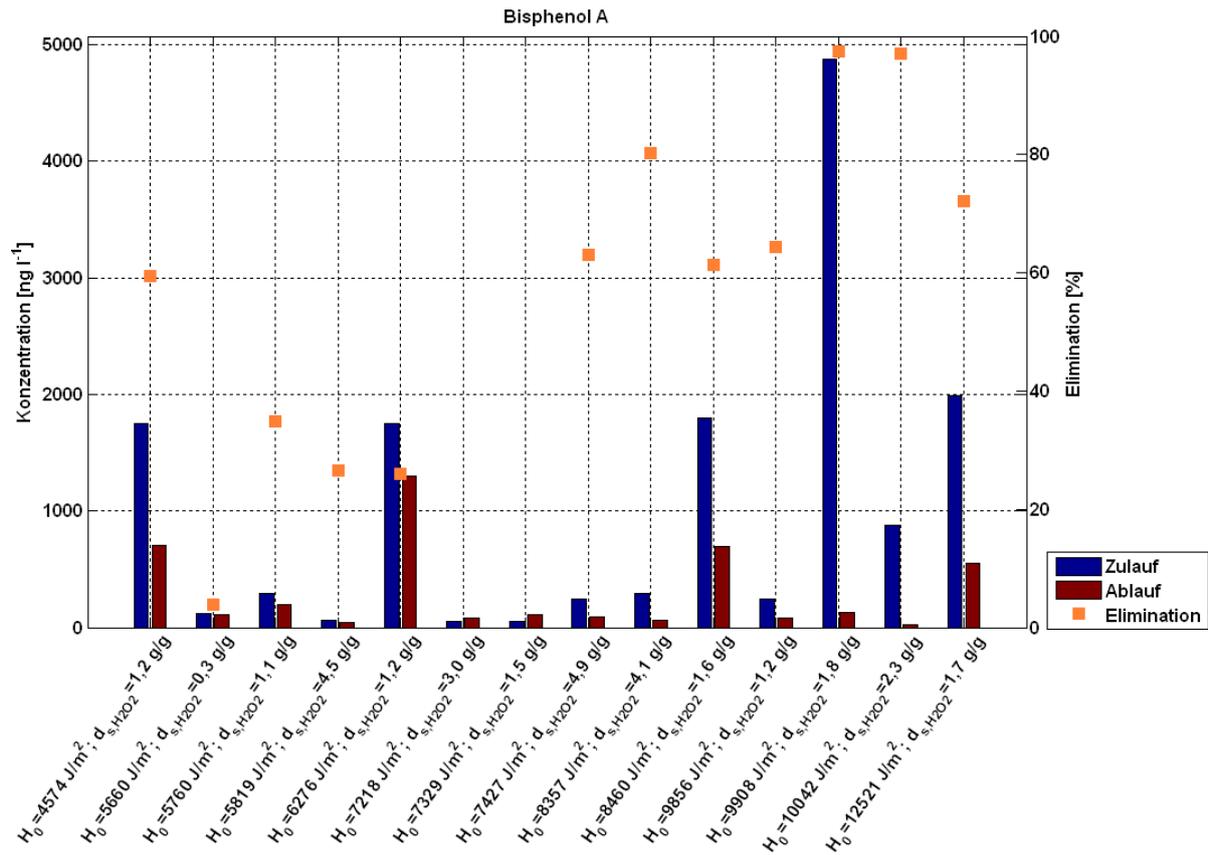


Abbildung A- 42: Bisphenol A-Konzentrationen und Eliminationsraten.

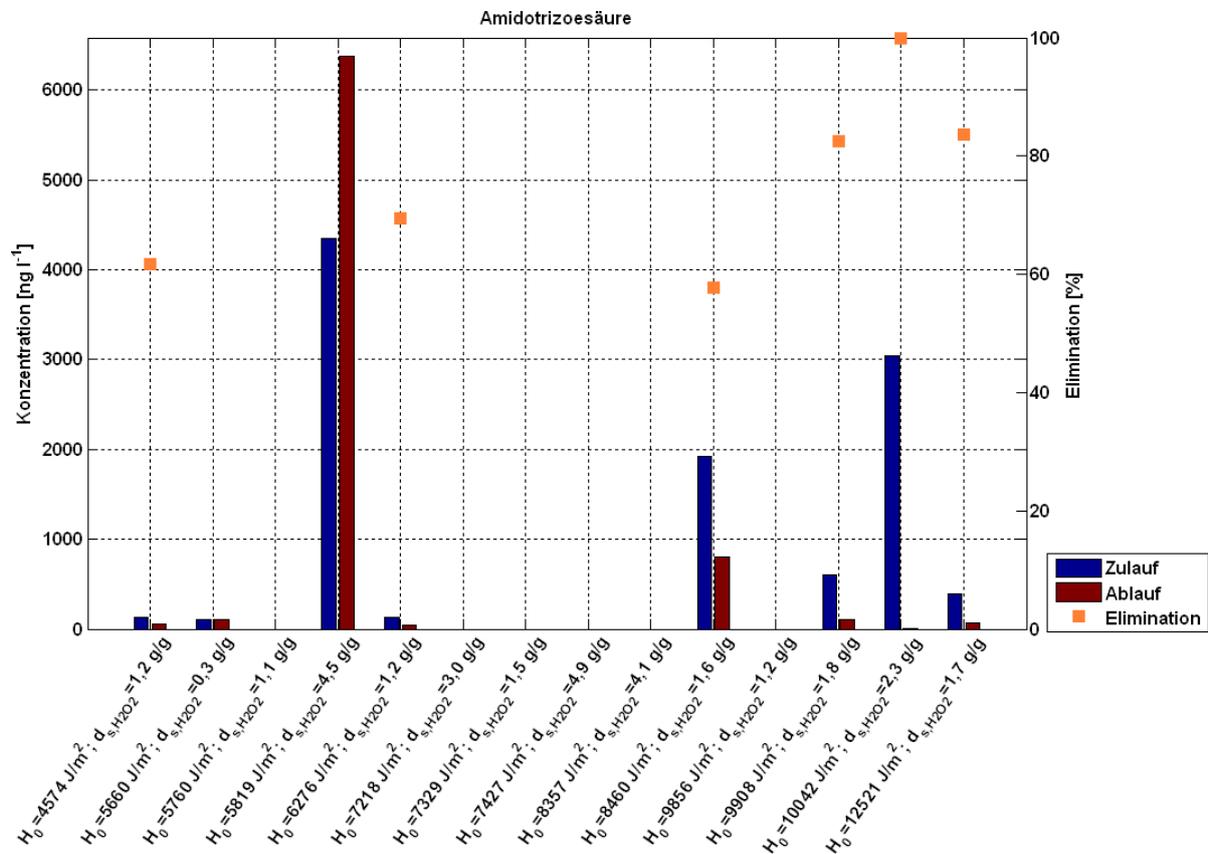


Abbildung A- 43: Amidotrizoesäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

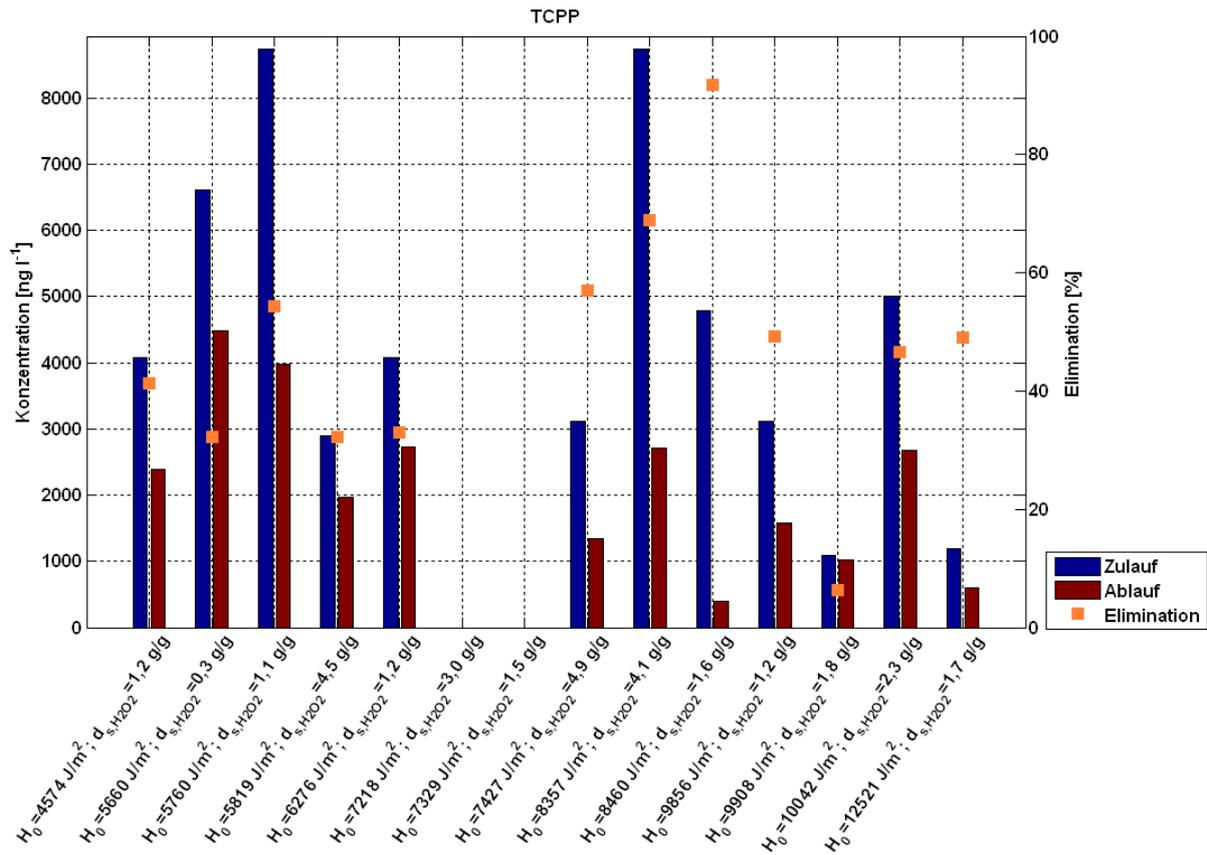


Abbildung A- 44: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

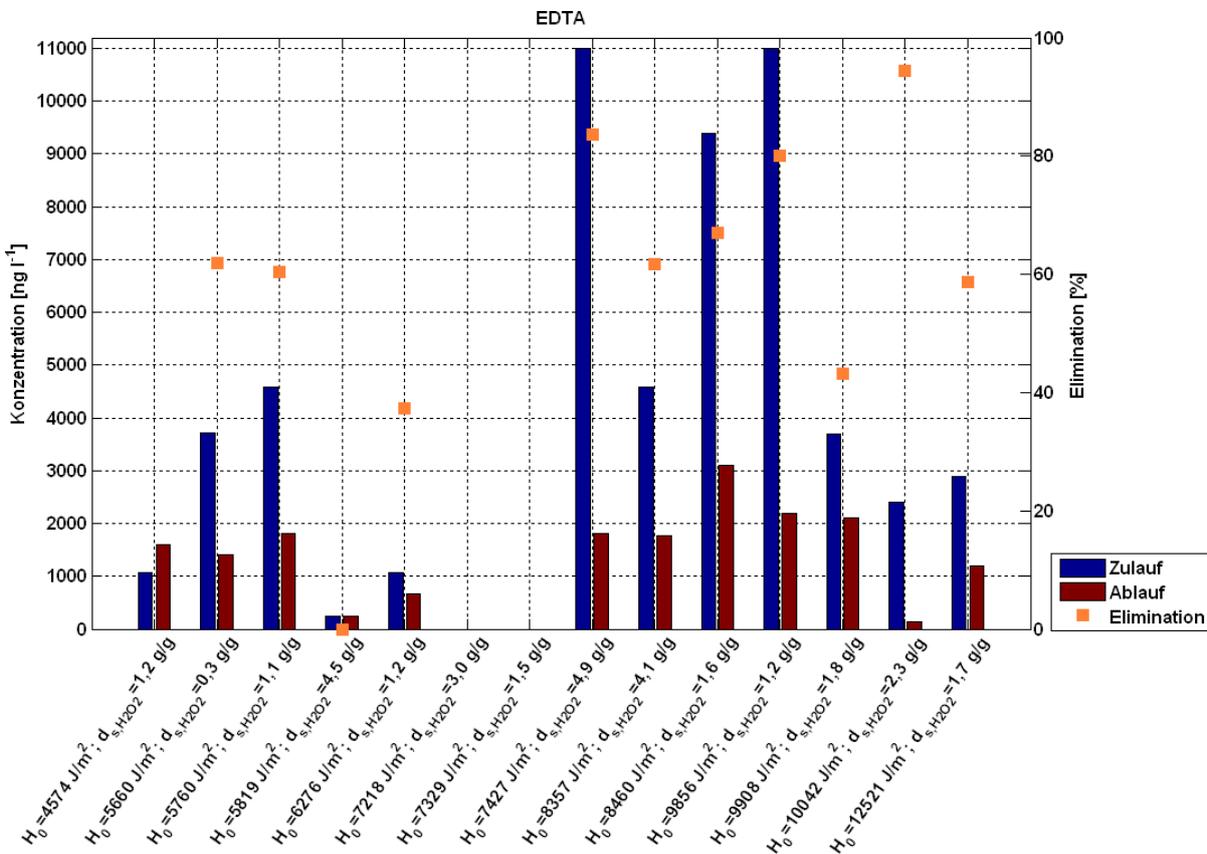


Abbildung A- 45: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 5: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für UV und H₂O₂ auf der KA Neuss-Süd)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl analysierter Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeg.-Prec.
	H ₀ [J/m ²]; d _{s,H2O2} [g/g]	Grund				
Carbamazepin	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC ² beschickt)	17	7,54	0,0036	9,263
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7427; 4,9	Optimum				
Diclofenac	5660; 0,3	Unplausibel ¹	15	88,64	< 0,0001	27,629
	5819; 4,5	Unplausibel ¹				
	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7427; 4,9	Optimum				
Metoprolol	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)	17	6,52	0,0063	8,911
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7427; 4,9	Optimum				
Sulfamethoxazol	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)	17	7,42	0,0038	9,774
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7427; 4,9	Optimum				
Benzotriazol	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)	17	6,79	0,0054	8,829
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	7427; 4,9	Optimum				
Bisphenol A	7218; 3,0	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)	15	6,09	0,0107	7,615
	7329; 1,5	Versuch fehlgeschlagen (aus KTC beschickt)				
	13488; - (nur UV)					
	9362; - (nur UV)					
	7427; 4,9	Optimum				
Amidotrizoesäure	5819; 4,5	Unplausibel ¹	10	9,34	0,0081	9,046
	7427; 4,9	Optimum				
TCPP	9908; 1,8	Unplausibel ¹	16	3,95	0,0457	6,236
	7427; 4,9	Optimum				
EDTA	4574; 1,2	Unplausibel ¹	13	5,97	0,0197	7,873
	9908; 1,8	Unplausibel ¹				
	9362; - (nur UV)					
	7427; 4,9	Optimum				

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch, ²Kubischer Tank-Container

Anhang zu Kapitel 6.2.6

Ergebnisse der Einzelversuche. Wenn keine Balken angezeigt werden, wurde kein Versuch bzw. keine Analyse durchgeführt.

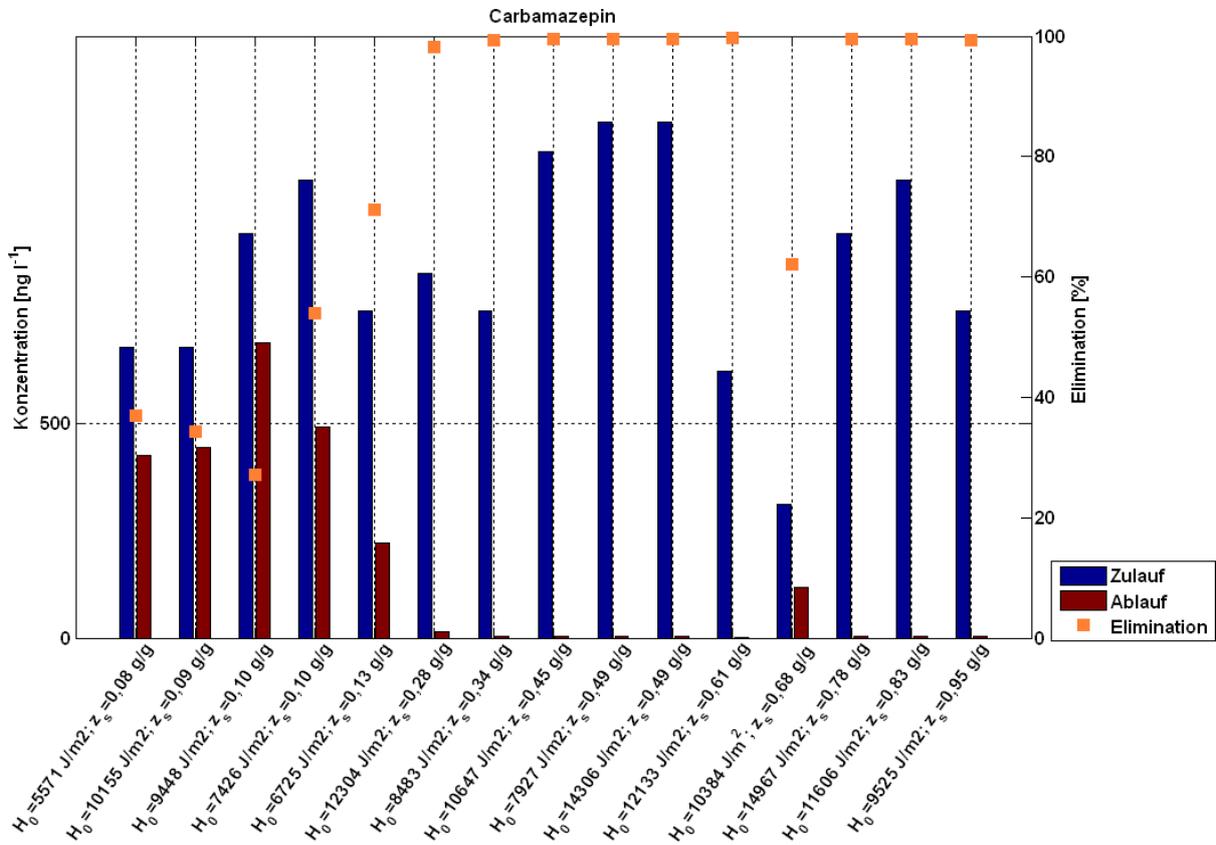


Abbildung A- 46: Carbamazepin-Konzentrationen und Eliminationsraten.

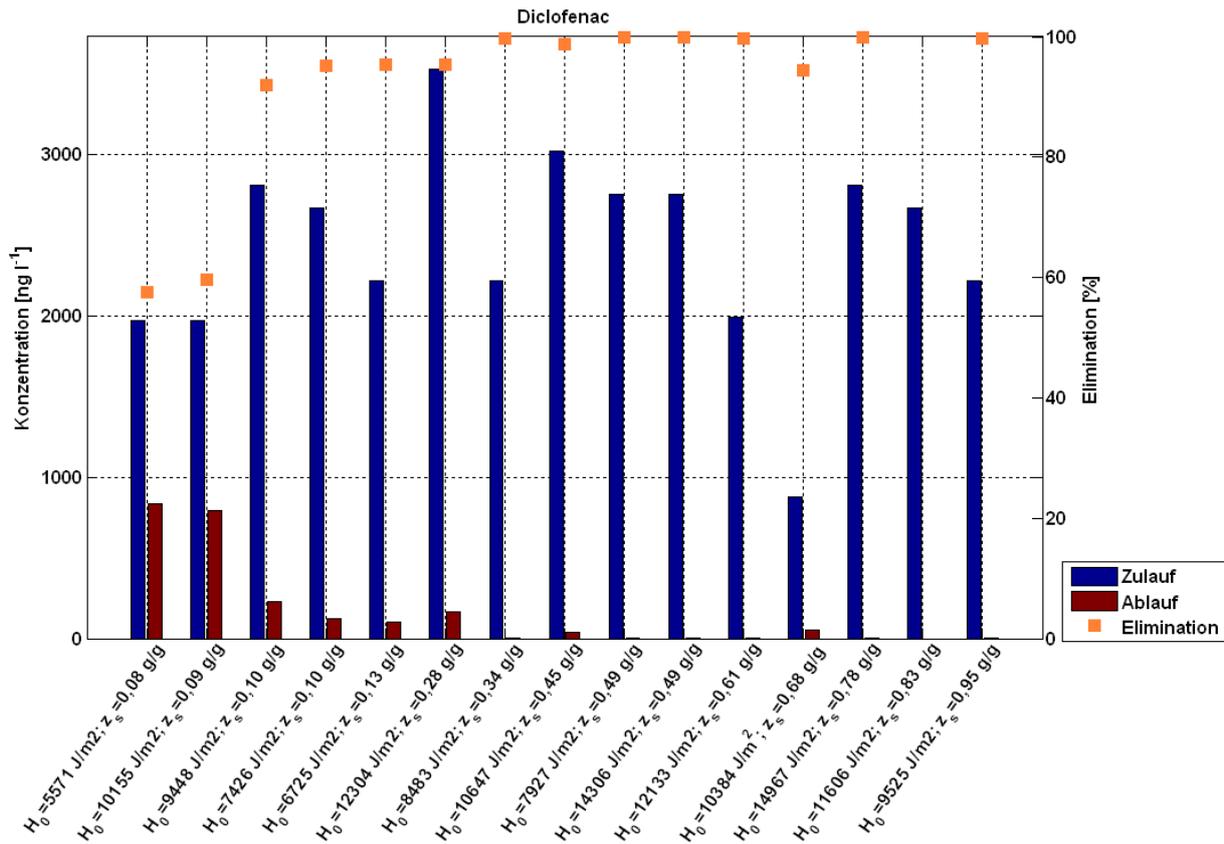


Abbildung A- 47: Diclofenac-Konzentrationen und Eliminationsraten.

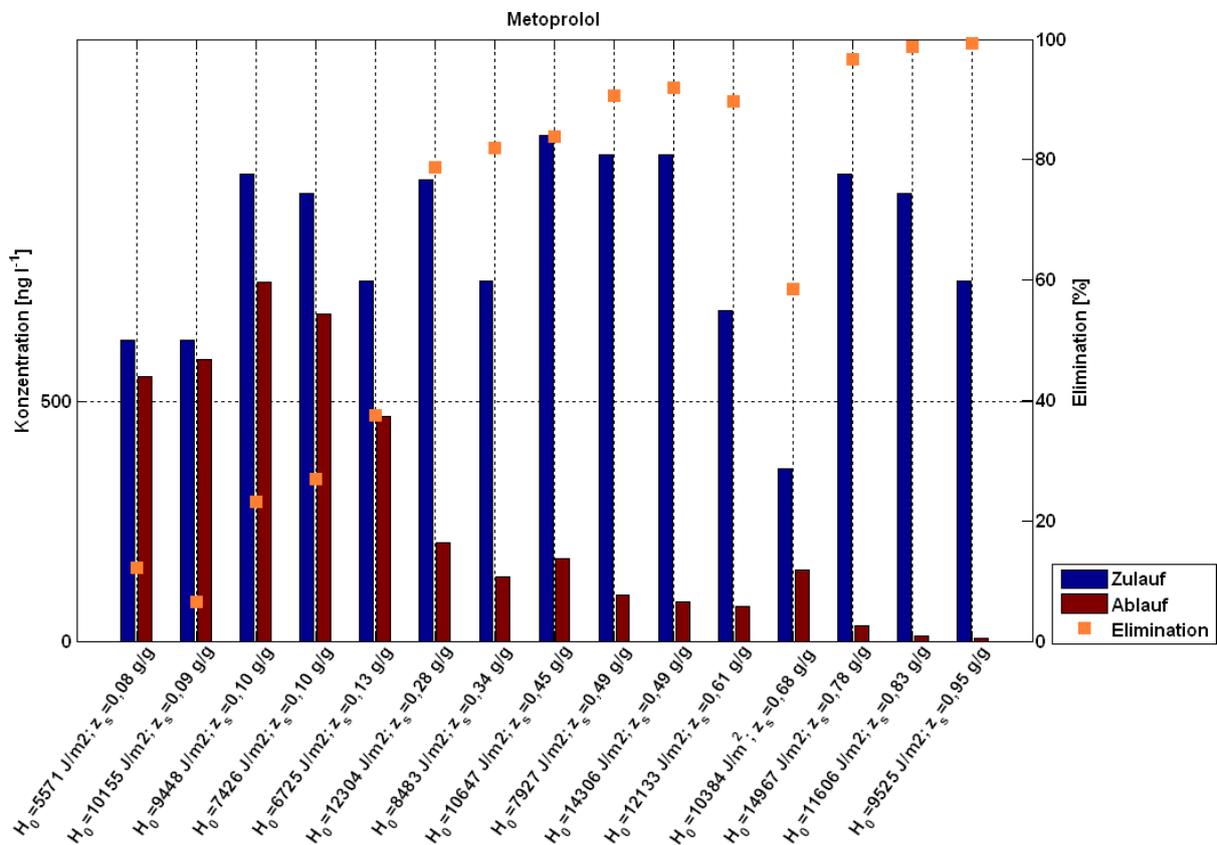


Abbildung A- 48: Metoprolol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

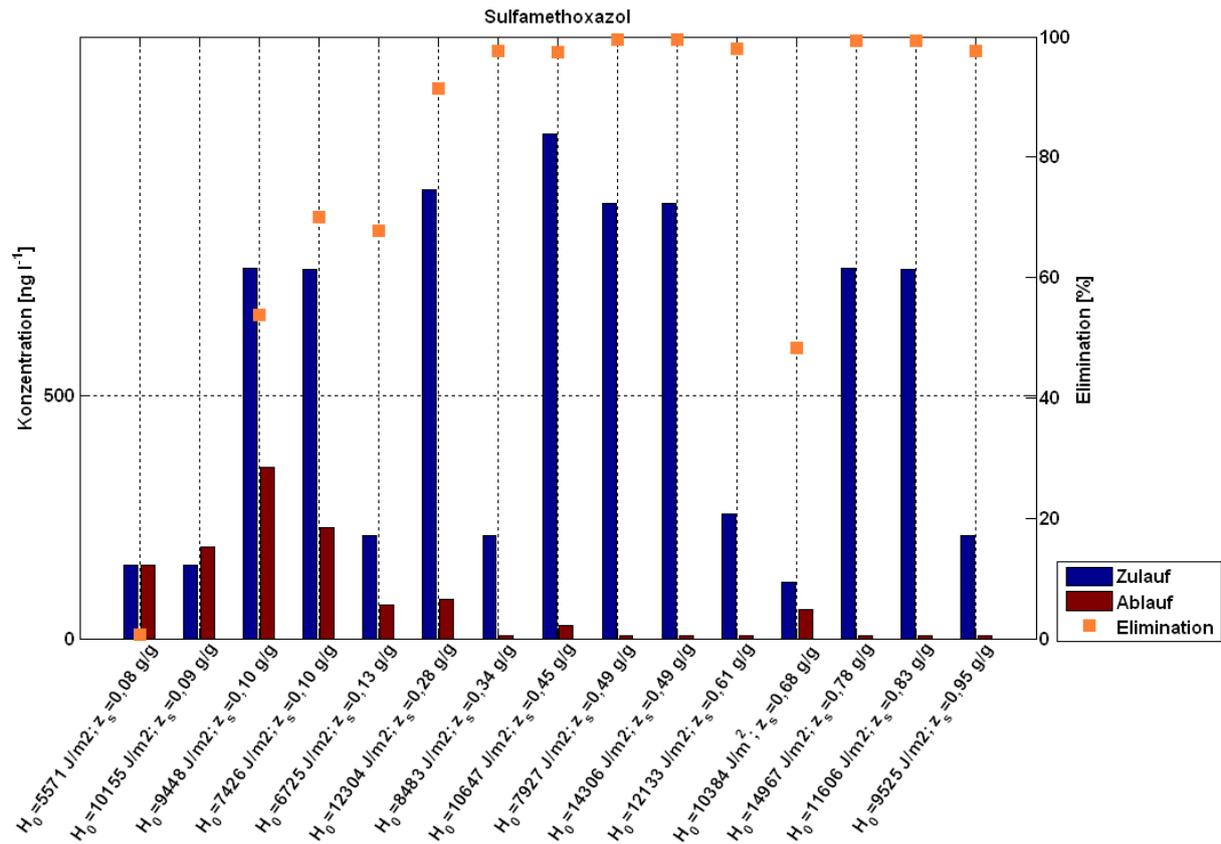


Abbildung A- 49: Sulfamethoxazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

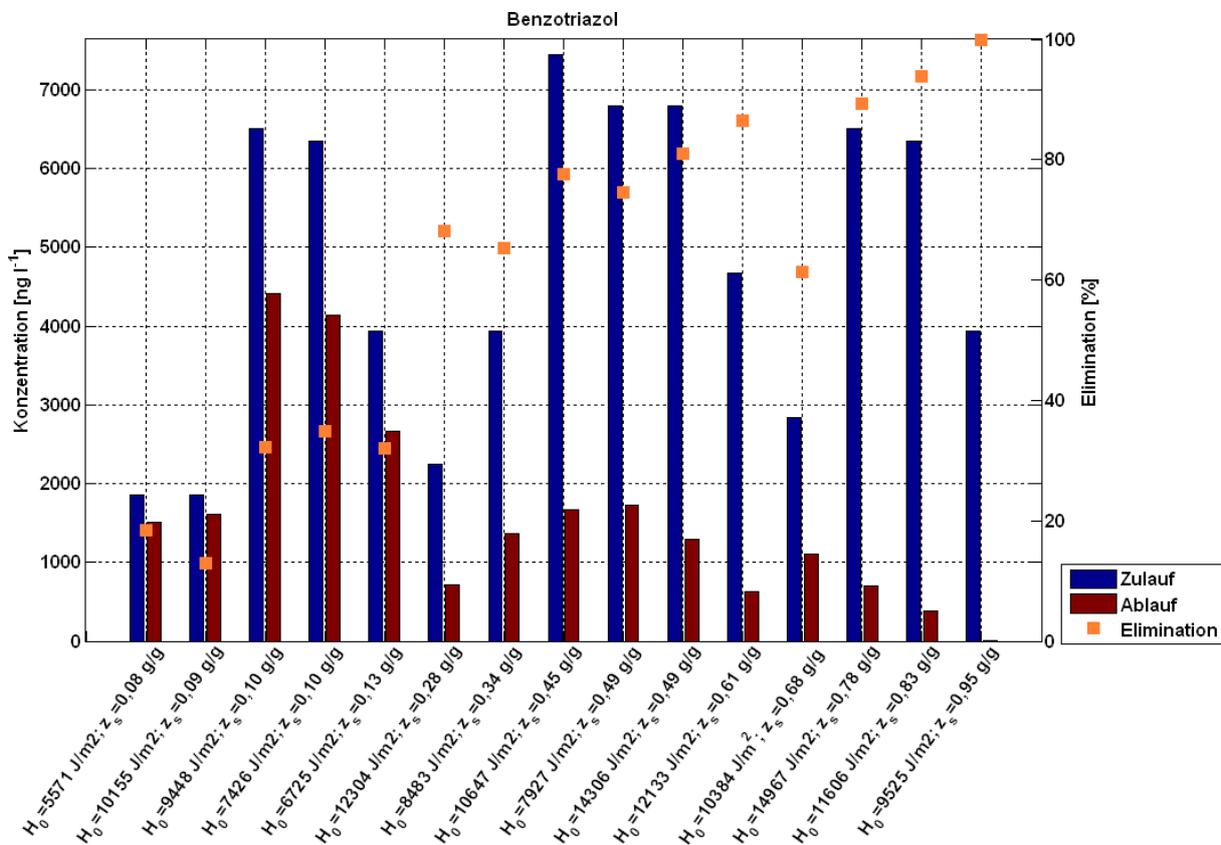


Abbildung A- 50: Benzotriazol-Konzentrationen und Eliminationsraten.

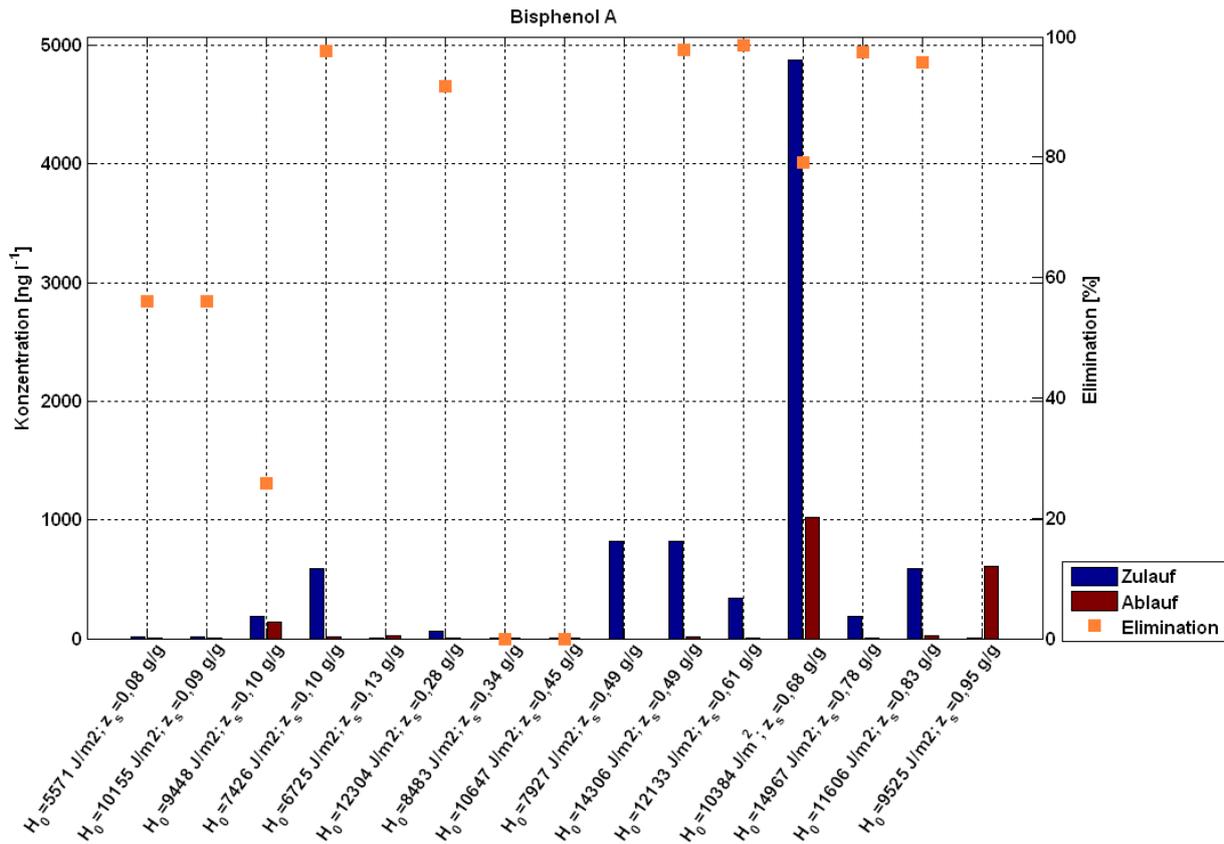


Abbildung A- 51: Bisphenol A-Konzentrationen und Eliminationsraten.

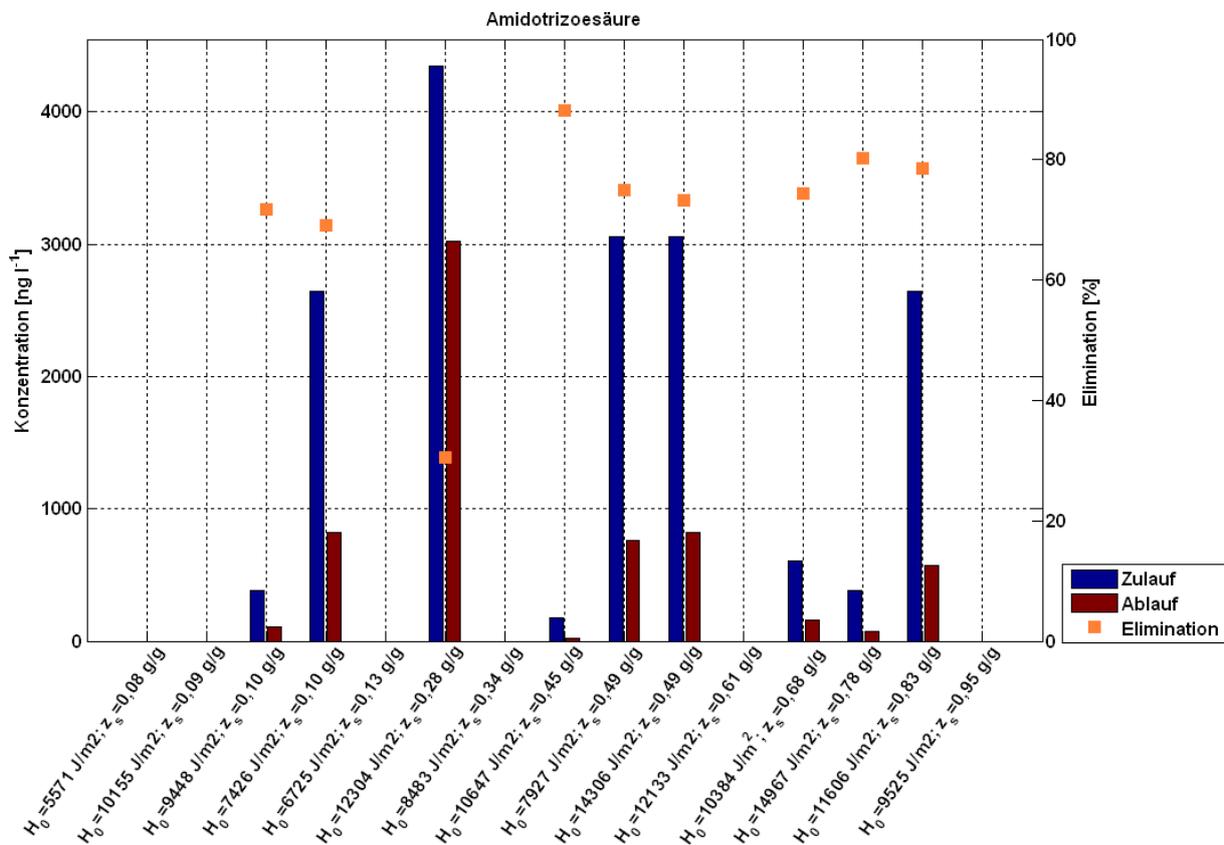


Abbildung A- 52: Amidotrizoesäure-Konzentrationen und Eliminationsraten.

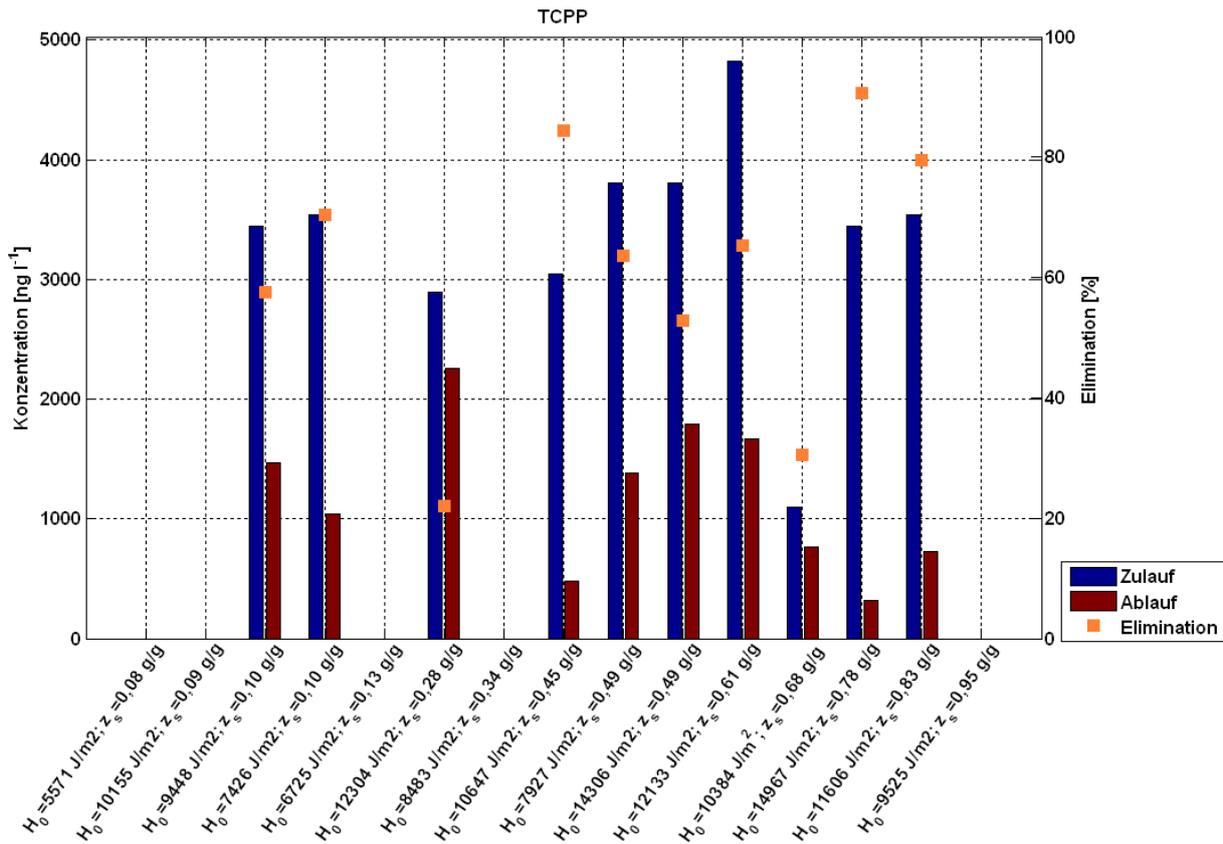


Abbildung A- 53: TCPP-Konzentrationen und Eliminationsraten.

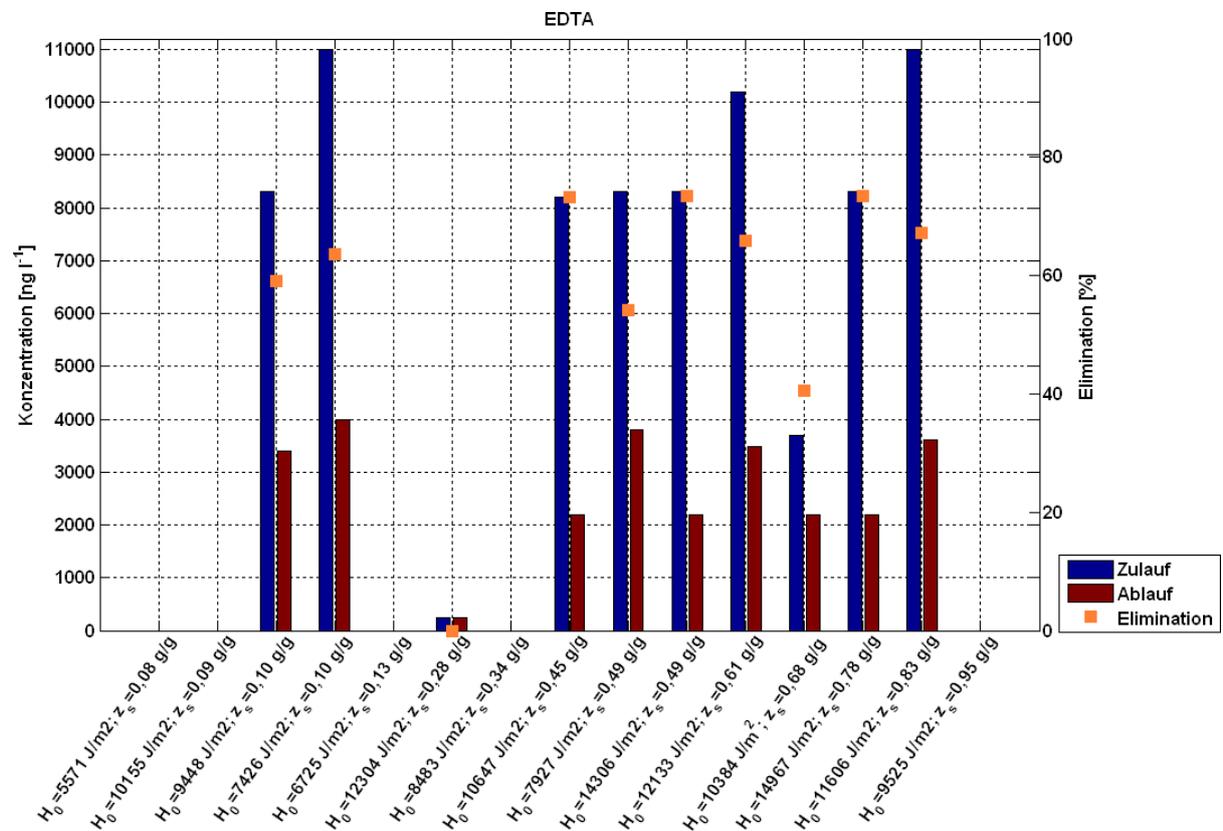


Abbildung A- 54: EDTA-Konzentrationen und Eliminationsraten.

Tabelle A - 6: Ergebnisse der Varianzanalyse (incl. Einzelversuch für O₃ und UV auf der KA Neuss-Süd)

Substanz	Bei Auswertung nicht berücksichtigte Versuche		Anzahl analysierter Versuche	F-Wert	p-Wert	Adeq.-Prec.
	z _s [g/g]; H ₀ [J/m ²]	Grund				
Carbamazepin	0,61; 12133	Optimum	23	21,48	< 0,0001	12,929
Diclofenac	0,61; 12133	Optimum	23	20,95	< 0,0001	15,479
Metoprolol	0,61; 12133	Optimum	23	27,72	< 0,0001	14,926
Sulfamethoxazol	0,09; 10155	Unplausibel ¹	22	9,98	0,0004	10,299
	0,61; 12133	Optimum				
Benzotriazol	0,06; - (nur O3)	nicht normalverteilt	22	31,34	< 0,0001	17,519
	0,61; 12133	Optimum				
Bisphenol A	0,95; 9525	Unplausibel ¹	17	6,67	0,0043	7,434
	0,13; 6725	Unplausibel ¹				
	0,45; 10647	Zulauf unter LOQ				
	0,34; 8483	Zulauf unter LOQ				
	0,79 (nur O3)	Zulauf unter LOQ				
	0,61; 12133	Optimum				
Amidotrizoesäure	0,61; 12133	Optimum	14	7,82	0,0077	7,695
TCPP	0,68; 10384	Unplausibel ¹	15	3,77	0,0439	6,753
	0,28; 12304	Unplausibel ¹				
	0,61; 12133	Optimum				
EDTA	0,28; 12304	Zulauf unter LOQ	15	4,66	0,0246	7,959
	9362 (nur UV)	unplausibel				
	0,61; 12133	Optimum				

¹Konzentration im Ablauf der Pilotanlage zu hoch

Anhang zu Kapitel 7.3

Tabelle A - 7: Algentoxizität vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	Pr(< t)(adjusted); bei H0: Treatment-Kontrolle >=0									
				0,16	0,31	0,63	1,25	2,50	5,00	10,0	20,0	40,0	80,0
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
		Ablauf AOP	H ₀ =12248 J/m ² ; z _s =0,25 g/g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
		Ablauf SF		0,992	1,000	1,000	1,000	0,994	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =14459 J/m ² ; z _s =0,77 g/g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	z _s =0,14 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	z _s =0,53 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	0,997	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,997
		Ablauf AOP	H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H2O2} =0,3 g/g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		0,997	0,900	0,959	0,550	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert							0,939	0,989	0,998	0,996
		Ablauf AOP	H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H2O2} =2,1 g/g	0,998	0,000	1,000	0,803	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		0,011	0,932	0,659	1,000	0,999	0,996	1,000	1,000	1,000	0,999
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,925	0,829	0,994	0,958	1,000	1,000	0,994	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H2O2} =3,4 g/g	0,997	0,857	0,808	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf SF		0,997	0,981	0,997	0,852	0,999	1,000	0,984	1,000	0,777	1,000
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,891	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =10647 J/m ² ; z _s =0,45 g/g	0,999	1,000	0,999	1,000	0,949	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,2 g/g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,727	1,000	0,120	1,000
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	0,989	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =12133 J/m ² ; z _s =0,61 g/g	1,000	1,000	0,980	1,000	0,999	1,000	0,180	1,000	1,000	1,000
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,1 g/g	0,394	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	0,987	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabelle A - 8: Daphnienimmobilisation vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	Pr(adjusted); H0= K <= i (20 Tiere pro Konz.)													
				24h						48h							
				1	5	10	30	50	70	90	1	5	10	30	50	70	90
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =12248 J/m ² ; z _s =0,25 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =14459 J/m ² ; z _s =0,77 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	z _s =0,14 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	z _s =0,53 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H2O2} =0,3 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H2O2} =2,1 g/g							1						1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H2O2} =3,4 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf AOP	H ₀ =10647 J/m ² ; z _s =0,45 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	0,32	0,97	1	0,03	0,97	0,58	1
		Ablauf AOP	H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,2 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf AOP	H ₀ =12133 J/m ² ; z _s =0,61 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf AOP	H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,1 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,72	1	1	1
		Ablauf AOP	z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Ablauf SF		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabelle A - 9: gentoxische Wirkung (umu-Test) mit metabolischer Aktivierung (+S9) vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	+S9 (Induktionsfaktor nach Baun 1999 (sig >1,4))							
				66,67	16,67	8,33	4,17	2,08	1,04	0,52	0,26
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,14	1,09	1,13	1,13	1,06	1,03	1,04	1,07
		Ablauf AOP	$H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,25 \text{ g/g}$	1,08	1,03	1,03	1,01	1,11	0,89	0,99	1,06
		Ablauf SF		1,12	1,06	1,01	1,06	1,10	0,95	0,98	0,95
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,11	1,01	0,97	0,99	1,01	0,95	0,91	0,94
		Ablauf AOP	$H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,77 \text{ g/g}$	1,06	0,96	0,92	0,97	1,03	0,95	0,92	0,95
		Ablauf SF		1,02	0,89	0,90	0,83	1,02	0,94	0,89	0,95
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,18	1,10	1,09	1,05	1,13	1,09	1,09	1,08
		Ablauf AOP	$z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	1,13	1,05	1,06	1,10	1,02	1,03	1,03	1,03
		Ablauf SF		1,11	0,99	0,96	0,99	1,07	1,00	0,98	0,95
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,09	1,06	1,04	1,06	1,13	1,04	1,02	0,99
		Ablauf AOP	$z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	1,10	0,99	0,98	0,97	1,09	0,98	0,95	0,97
		Ablauf SF		1,11	0,97	0,92	0,95	1,09	1,00	0,92	0,98
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,10	1,01	1,08	1,07	1,10	0,96	1,00	1,04
		Ablauf AOP	$H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$	1,06	0,89	0,93	0,94	1,12	0,93	0,91	0,89
		Ablauf SF		1,10	0,89	0,90	0,92	1,15	0,88	0,89	0,91
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,95	0,87	0,96	1,07	1,01	0,88	0,94	1,04
		Ablauf AOP	$H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$	0,87	0,82	0,88	1,00	0,98	0,86	0,90	1,01
		Ablauf SF		0,89	0,82	0,88	0,95	0,91	0,90	0,91	0,94
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,02	1,02	1,07	1,05	1,02	0,96	0,98	1,04
		Ablauf AOP	$H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$	0,97	0,93	1,01	1,01	1,04	0,96	0,96	1,07
		Ablauf SF		1,00	0,93	0,96	0,97	0,97	0,93	0,96	1,04
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,02	1,00	0,95	0,92	1,06	1,03	0,98	0,96
		Ablauf AOP	$H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,45 \text{ g/g}$	1,00	0,98	1,00	0,95	0,96	1,02	1,00	0,97
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	0,93	0,93	0,97	0,95	0,99	0,97	0,93	0,95
		Ablauf AOP	$H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	1,04	0,99	0,94	0,93	1,13	0,97	0,98	0,93
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,03	0,92	0,95	0,90	1,08	0,97	0,95	0,94
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	0,98	0,95	0,94	0,87	1,11	0,91	0,91	0,88
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,27	0,79	0,90	1,24	1,19	0,68	0,87	1,07
		Ablauf AOP	$H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,61 \text{ g/g}$	1,07	0,68	0,81	1,05	0,99	0,71	0,84	1,03
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,99	0,75	0,76	1,07	1,01	0,81	0,88	1,06
		Ablauf AOP	$H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	1,01	0,90	1,09	1,30	0,91	0,82	1,02	1,32
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	0,84	0,82	0,96	1,23	0,99	0,78	1,02	1,27
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	0,72	0,71	0,97	1,26	0,90	0,73	1,05	1,10

Tabelle A - 10: Gentoxische Wirkung (umu-Test) ohne metabolische Aktivierung (- S9) vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Probe	Bemerkung	-S9 (Induktionsfaktor nach Baun 1999 (sig >1,4))							
				66,67	16,67	8,33	4,17	2,08	1,04	0,52	0,26
1	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,22	1,19	1,07	1,05	1,06	1,08	1,12	0,98
		Ablauf AOP	$H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,25 \text{ g/g}$	1,09	1,05	1,13	1,04	1,02	0,97	1,02	1,08
		Ablauf SF		1,05	1,07	1,09	0,95	1,00	1,03	0,98	1,04
2	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,20	1,14	1,08	1,07	1,18	1,07	1,01	0,99
		Ablauf AOP	$H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,77 \text{ g/g}$	1,10	0,95	0,89	0,91	1,04	0,96	0,92	0,92
		Ablauf SF		1,08	0,93	0,89	0,87	1,08	0,91	0,90	0,88
3	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,13	1,06	1,07	0,99	1,07	1,02	0,97	0,97
		Ablauf AOP	$z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	1,13	1,03	1,04	0,98	1,01	1,00	0,99	0,97
		Ablauf SF		1,08	1,03	1,03	0,97	1,01	1,04	0,99	0,89
4	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,37	1,17	1,00	0,95	1,15	1,04	0,93	0,93
		Ablauf AOP	$z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	1,27	1,09	0,98	0,96	1,23	0,98	0,91	0,92
		Ablauf SF		1,24	1,05	0,96	0,97	1,10	0,96	0,92	0,95
5	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,26	1,13	1,07	1,03	1,14	1,05	1,07	1,00
		Ablauf AOP	$H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$	1,09	0,99	0,98	0,91	1,03	0,95	0,93	0,92
		Ablauf SF		1,13	0,96	0,94	0,87	1,02	0,98	0,91	0,88
6	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,26	1,08	1,11	1,12	1,06	0,96	0,96	1,02
		Ablauf AOP	$H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$	1,10	0,98	0,98	1,07	1,09	0,97	0,91	1,03
		Ablauf SF		1,13	0,99	1,01	0,98	1,08	0,92	0,97	0,99
7	HTK	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,09	1,08	1,01	1,00	0,99	0,99	0,99	0,90
		Ablauf AOP	$H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$	1,03	0,98	1,01	0,95	1,12	0,95	0,95	0,97
		Ablauf SF		1,09	0,97	0,97	0,90	1,05	0,96	0,96	0,99
8	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,02	0,99	0,99	0,95	1,04	0,97	1,02	0,93
		Ablauf AOP	$H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,45 \text{ g/g}$	1,07	1,02	1,00	0,96	1,05	0,98	0,99	0,94
9	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,08	1,04	1,00	0,94	1,03	0,99	0,98	0,93
		Ablauf AOP	$H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	1,10	1,11	1,09	0,95	1,09	1,06	1,09	1,01
10	Neuss-Süd	Zulauf AOP	nicht sandfiltriert	1,11	1,15	1,05	0,97	1,05	1,04	1,05	0,96
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	0,99	0,93	0,89	0,93	1,07	0,93	0,92	0,99
11	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,18	1,31	1,21	1,29	1,09	1,04	1,05	1,18
		Ablauf AOP	$H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,61 \text{ g/g}$	1,12	0,94	1,02	1,10	1,02	0,98	0,86	1,07
12	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,07	0,91	0,92	1,04	1,01	0,94	0,89	1,07
		Ablauf AOP	$H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	1,31	1,31	1,29	1,23	0,94	1,16	1,19	1,12
13	Neuss-Süd	Zulauf AOP	sandfiltriert	1,06	0,92	1,05	1,02	0,84	0,97	0,96	1,04
		Ablauf AOP	$z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	0,90	0,97	1,19	1,10	0,89	0,97	1,09	0,98

Anhang zu Kapitel 7.4

Tabelle A - 11: Mikrobiologische Belastung mit Clostridien vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Bemerkung	Clostridien	95% Konfidenzintervall		Reduktion [Log10]
			KBE [100ml ⁻¹]	min [100ml ⁻¹]	max [100ml ⁻¹]	
1	HTK	sandfiltriert	4450	4028	4872	
		H ₀ =12248 J/m ² ; z _s =0,25 g/g	0	0	0	3,65
			70	54	86	-1,85
2	HTK	sandfiltriert	109	89	129	
		H ₀ =14459 J/m ² ; z _s =0,77 g/g	73	56	89	0,18
			18	10	26	0,60
3	HTK	sandfiltriert	2845	2524	3167	
		z _s =0,14 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	2760	2428	3092	0,01
			486	444	528	0,75
4	HTK	sandfiltriert	6800	5151	8449	
		z _s =0,53 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	3360	2993	3727	0,31
			1860	1587	2133	0,26
5	HTK	sandfiltriert	25900	22681	29119	
		H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H2O2} =0,3 g/g	18030	17181	18879	0,16
			2560	2240	2880	0,85
6	HTK	sandfiltriert	3518	3161	3876	
		H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H2O2} =2,1 g/g	2500	2184	2816	0,15
			585	539	632	0,63
7	HTK	sandfiltriert	2182	1900	2463	
		H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H2O2} =3,4 g/g	1590	1338	1842	0,14
			245	216	275	0,81
8	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	1637	1556	1718	
		H ₀ =10647 J/m ² ; z _s =0,45 g/g	51	37	65	1,51
9	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	1434	1358	1510	
		H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,2 g/g	77	59	95	1,27
10	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	>1000	-	-	
		z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	685	633	737	>0,16
11	Neuss-Süd	sandfiltriert	>1000	-	-	
		H ₀ =12133 J/m ² ; z _s =0,61 g/g	29	18	40	>1,54
12	Neuss-Süd	sandfiltriert	>1000	-	-	
		H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,1 g/g	10	5	19	>2,00
13	Neuss-Süd	sandfiltriert	364	407	503	
		z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	545	498	592	-0,18

Tabelle A - 12: Mikrobiologische Belastung mit Enterokokken vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Bemerkung	Enterokokken	95% Konfidenzintervall		Reduktion [Log10]
			KBE [100ml ⁻¹]	min [100ml ⁻¹]	max [100ml ⁻¹]	
1	HTK	sandfiltriert	3311	3201	3421	
		H ₀ =12248 J/m ² ; z _s =0,25 g/g	5	0	9	2,86
			0	0	0	0,66
2	HTK	sandfiltriert	93	74	111	
		H ₀ =14459 J/m ² ; z _s =0,77 g/g	0	0	0	1,97
			2	1	4	-0,26
3	HTK	sandfiltriert	13464	12764	14163	
		z _s =0,14 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	1494	1420	1567	0,95
			461	420	502	0,51
4	HTK	sandfiltriert	47600	43237	51963	
		z _s =0,53 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,6 g/g	150	127	173	2,50
			164	139	188	-0,04
5	HTK	sandfiltriert	97300	91061	103539	
		H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H2O2} =0,3 g/g	22410	21463	23357	0,64
			1094	1031	1157	1,31
6	HTK	sandfiltriert	8827	8261	9394	
		H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H2O2} =2,1 g/g	1716	1637	1795	0,71
			435	395	474	0,60
7	HTK	sandfiltriert	22300	21399	23201	
		H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H2O2} =3,4 g/g	7130	6596	7664	0,50
			2449	2355	2543	0,46
8	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	3308	3193	3423	
		H ₀ =10647 J/m ² ; z _s =0,45 g/g	3	1	9	3,04
9	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	1881	1794	1968	
		H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,2 g/g	1	0	6	3,27
10	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	2618	2516	2720	
		z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	38	26	50	1,84
11	Neuss-Süd	sandfiltriert	1984	1895	2073	
		H ₀ =12133 J/m ² ; z _s =0,61 g/g	3	1	9	2,82
12	Neuss-Süd	sandfiltriert	1514	1436	1592	
		H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,1 g/g	0	0	4	3,18
13	Neuss-Süd	sandfiltriert	868	809	927	
		z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /z _s =0,1 g/g	42	29	55	1,32

Tabelle A - 13: Mikrobiologische Belastung mit E. coli und coliformen Bakterien vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Bemerkung	E. coli & coliforme	95% Konfidenzintervall		Reduktion [Log10]
			KBE [100ml ⁻¹]	min [100ml ⁻¹]	max [100ml ⁻¹]	
1	HTK	sandfiltriert $H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,25 \text{ g/g}$	>10000	-	-	
			20	11	29	>2,70
			41	29	53	-0,31
2	HTK	sandfiltriert $H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,77 \text{ g/g}$	1210	990	1430	
			0	0	0	3,08
			45	33	58	-1,66
3	HTK	sandfiltriert $z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	>100000	-	-	
			>10000	-	-	nd
			366	330	403	1,44
4	HTK	sandfiltriert $z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,6 \text{ g/g}$	>100000	-	-	
			2110	1819	2401	1,68
			1840	1569	2111	0,06
5	HTK	sandfiltriert $H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$	>100000	-	-	
			>10000	-	-	nd
			7440	6894	7986	0,13
6	HTK	sandfiltriert $H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$	9400	7461	11339	
			730	559	901	1,11
			196	170	223	0,57
7	HTK	sandfiltriert $H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$	>100000	-	-	
			>10000	-	-	nd
			>10000	-	-	nd
8	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert $H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,45 \text{ g/g}$	1000	937	1063	
			66	52	84	1,18
9	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert $H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	>1000	-	-	
			69	54	88	>1,16
10	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert $z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	>1000	-	-	
			134	111	157	>0,78
11	Neuss-Süd	sandfiltriert $H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $z_s=0,61 \text{ g/g}$	>1000	-	-	
			11	6	20	>1,96
12	Neuss-Süd	sandfiltriert $H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	>1000	-	-	
			11	6	20	>1,96
13	Neuss-Süd	sandfiltriert $z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/z_s=0,1 \text{ g/g}$	>1000	-	-	
			82	64	100	>1,09

Tabelle A - 14: Virale Belastung mit Coliphagen, Adenoviren und Polyomaviren vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Bemerkung	Somatische Coliphagen		H. Adenoviren		H. Polyomaviren	
			KBE [pfu/l]	Elimination [Log ₁₀]	KBE [gen. equ./l]	Elimination [Log ₁₀]	KBE [gen. equ./l]	Elimination [Log ₁₀]
1	HTK	sandfiltriert	-		11800		3070	
		H ₀ =12248 J/m ² ; Z _s =0,25 g/g	-		8250	0,16	845	0,56
			-		6150	0,13	0	2,93
2	HTK	sandfiltriert	-		6070		0	
		H ₀ =14459 J/m ² ; Z _s =0,77 g/g	-		3980	0,18	0	-
			-		2080	0,28	0	-
3	HTK	sandfiltriert	-		0		0	
		Z _s =0,14 g/g; d _{H2O2} /Z _s =0,6 g/g	-		0	-	0	-
			-		0	-	0	-
4	HTK	sandfiltriert	-		9160		8180	
		Z _s =0,53 g/g; d _{H2O2} /Z _s =0,6 g/g	-		804	1,06	2340	0,54
			-		748	0,03	2510	-0,03
5	HTK	sandfiltriert	-		25200		5580	
		H ₀ =4799 J/m ² ; d _{s,H2O2} =0,3 g/g	-		55500	-0,34	7950	-0,15
			-		22800	0,39	6560	0,08
6	HTK	sandfiltriert	-		13800		232	
		H ₀ =5317 J/m ² ; d _{s,H2O2} =2,1 g/g	-		13600	0,01	760	-0,52
			-		21000	-0,19	0	2,88
7	HTK	sandfiltriert	-		137000		30200	
		H ₀ =5766 J/m ² ; d _{s,H2O2} =3,4 g/g	-		10800	1,10	7500	0,60
			-		203000	-1,27	4000	0,27
8	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	137000		89500		7950	
		H ₀ =10647 J/m ² ; Z _s =0,45 g/g	0	5,14	ND	4,95	ND	3,90
9	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	89000		29900		7450	
		H ₀ =6276 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,2 g/g	0	4,95	450	1,82	3270	0,36
10	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	83000		282000		28000	
		Z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /Z _s =0,1 g/g	0	4,92	ND	5,45	ND	4,45
11	Neuss-Süd	sandfiltriert	78000		6750		6700	
		H ₀ =12133 J/m ² ; Z _s =0,61 g/g	0	4,89	ND	3,83	ND	3,83
12	Neuss-Süd	sandfiltriert	98000		3220		4070	
		H ₀ =5760 J/m ² ; d _{s,H2O2} =1,1 g/g	0	4,99	ND	3,51	2570	0,20
13	Neuss-Süd	sandfiltriert	-		641000		5050	
		Z _s =0,49 g/g; d _{H2O2} /Z _s =0,1 g/g	-		ND	5,81	ND	3,70

Tabelle A - 15: Virale Belastung mit Enteroviren und Noroviren vor und nach Behandlung mit AOPs

Nr.	Abwasser	Bemerkung	H. Enteroviren		Norovirus GII	
			KBE [gen. equ./l]	Elimination [Log10]	KBE [gen. equ./l]	Elimination [Log10]
1	HTK	sandfiltriert	5800		27600	
		$H_0=12248 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,25 \text{ g/g}$	0	3,76	6400	0,63
			0	-	ND	3,81
2	HTK	sandfiltriert	0		1190	
		$H_0=14459 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,77 \text{ g/g}$	5750	-3,76	ND	3,08
			10900	-0,28	ND	-
3	HTK	sandfiltriert	0		2730	
		$Z_s=0,14 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,6 \text{ g/g}$	0	-	ND	3,44
			0	-	ND	-
4	HTK	sandfiltriert	0		6150	
		$Z_s=0,53 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,6 \text{ g/g}$	0	-	ND	3,79
			0	-	ND	-
5	HTK	sandfiltriert	0		3600	
		$H_0=4799 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=0,3 \text{ g/g}$	0	-	3960	-0,04
			0	-	413	3,60
6	HTK	sandfiltriert	0		ND	
		$H_0=5317 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=2,1 \text{ g/g}$	0	-	ND	-
			0	-	ND	-
7	HTK	sandfiltriert	11600		8130	
		$H_0=5766 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=3,4 \text{ g/g}$	0	4,06	0	3,91
			12300	-	3500	-3,54
8	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	133000		ND	
		$H_0=10647 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,45 \text{ g/g}$	ND	5,12	ND	-
9	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	ND		ND	
		$H_0=6276 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,2 \text{ g/g}$	ND	-	ND	-
10	Neuss-Süd	nicht sandfiltriert	ND		ND	
		$Z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,1 \text{ g/g}$	ND	-	ND	-
11	Neuss-Süd	sandfiltriert	ND		ND	
		$H_0=12133 \text{ J/m}^2$; $Z_s=0,61 \text{ g/g}$	ND	-	ND	-
12	Neuss-Süd	sandfiltriert	ND		ND	
		$H_0=5760 \text{ J/m}^2$; $d_{s,H_2O_2}=1,1 \text{ g/g}$	ND	-	ND	-
13	Neuss-Süd	sandfiltriert	ND		14400	
		$Z_s=0,49 \text{ g/g}$; $d_{H_2O_2}/Z_s=0,1 \text{ g/g}$	ND	-	ND	4,16