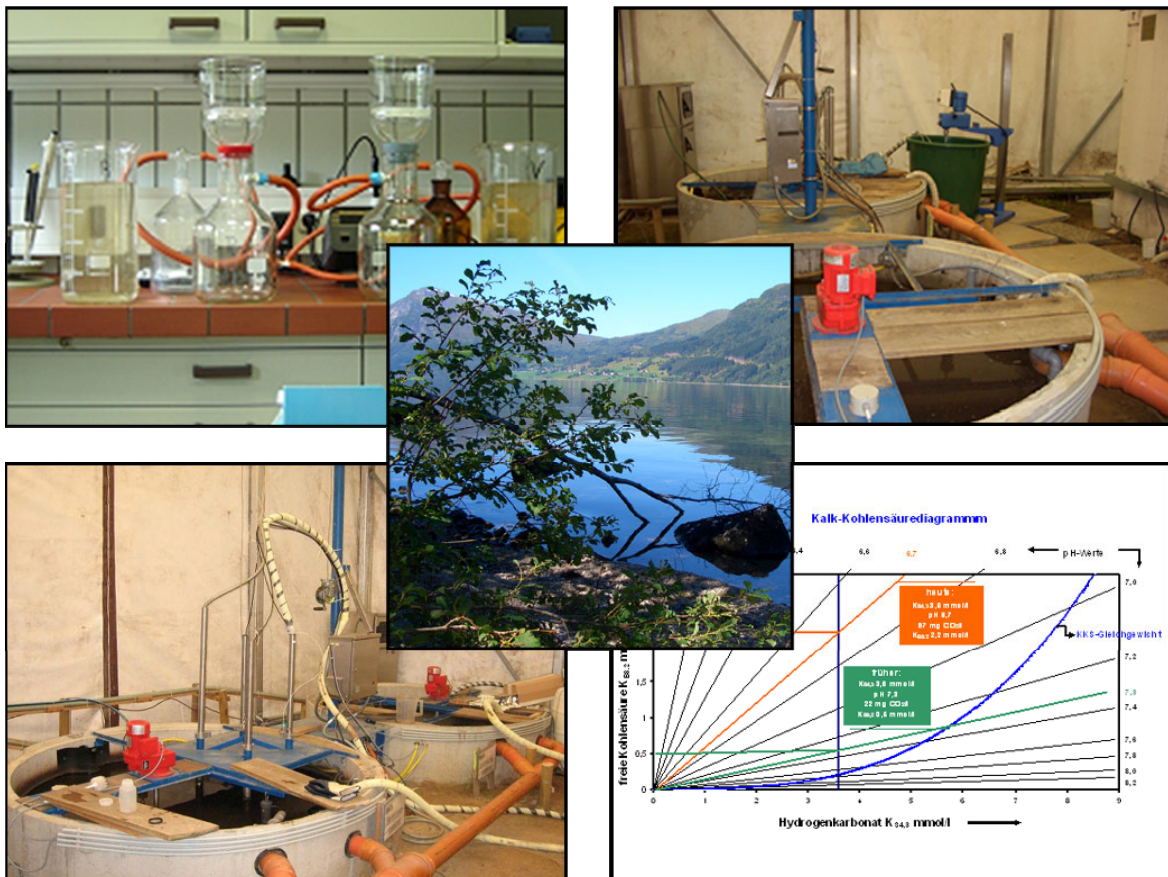


Rückhaltung organischer Spurenschadstoffe in Kläranlagen durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalk

A. Wecker, N. Weber, F. W. Günthert, S. Aster, J. Türk, F. Schönherr,
A. Börgers, H. Vitz



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 15427 N
Rückhaltung organischer Spurenschadstoffe in Kläranlagen durch Beeinflussung der
Belebtschlammstruktur mit Kalk**

Forschungsstelle 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft
Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln



Forschungsstelle 2:

Universität der Bundeswehr München (UniBwM)
Institut für Wasserwesen
Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik
Werner-Heisenberg-Weg 39
85577 Neubiberg



Forschungsstelle 3:

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg



Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen - auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Diese Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft (BMWi) im Rahmen
eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF)
durchgeführten Forschungsvorhabens gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Veranlassung	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Beteiligte Institutionen und Förderung	3
2	Grundlagen	3
2.1	Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	3
2.2	Ergebnisse des IGF-Forschungsvorhaben Nr. 14226 N „Säurekapazität I“	5
2.3	Übersicht über die Behandlungsmöglichkeiten organischer Spurenstoffe	7
2.3.1	Biologischer Abbau und Sorption im Belebungsverfahren	7
2.3.2	Membranverfahren	8
2.3.3	Aktivkohleadsorption	9
2.3.4	Oxidationsverfahren	9
3	Beschreibung der Praxisversuche	11
3.1	Versuchsaufbau und -durchführung	11
3.1.1	Verfahrensweise des SBR	12
3.1.2	Regelung zur Anhebung der Säurekapazität	13
3.1.3	Versuchseinstellungen	13
3.2	Betrieb der Anlage	14
3.3	Datenerfassung	15
3.4	Probenahme und -aufbereitung	15
3.4.1	Halbtechnische Anlage (SBR)	15
3.4.2	Kläranlage Viechtach	18
3.5	Angewandte Analyseverfahren	20
3.5.1	Analytik der relevanten Abwasserparameter	20
3.5.2	Analytik der organischen Spurenstoffe	20
4	Ergebnisse	29
4.1	Ergebnisse der Versuchsanlage	29
4.1.1	Allgemeine Abwasserparameter	29
4.1.2	Vorgefundene organische Spurenstoffe in der Versuchsanlage	30
4.2	Ergebnisse der Kläranlage Viechtach	35

4.2.1	Allgemeine Abwasserparameter	35
4.2.2	Vorgefundene Spurenstoffe	35
5	Auswertung	38
5.1	Auswertung der Abwasserproben	38
5.1.1	Gegenüberstellung der Parameter Säurekapazität, pH-Wert und Sättigungsindex im Referenz- und Versuchsreaktor während der Messserien	38
5.1.2	Gegenüberstellung der Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe im Referenz- und Versuchsreaktor	40
5.1.3	Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit der Parameter Abwassertemperatur, Schlammalter, Säurekapazität und pH-Wert	43
5.1.4	Verlauf der Konzentration ausgewählter organischer Spurenstoffe während der aktiven Prozessphase	50
5.1.5	Vergleich der Eliminationsleistung zwischen der halbtechnischen Anlage und der Großkläranlage Viechtach	53
5.1.6	Zusammenfassende Bewertung	53
5.2	Auswertung der Schlammproben	54
5.2.1	Verlauf der Konzentration ausgewählter organischer Spurenstoffe während der aktiven Prozessphase bezogen auf die Trockensubstanz	54
5.2.2	Ermittlung von Adsorptionskinetiken	55
5.2.3	Zusammenfassende Bewertung	60
6	Modellierung des Reinigungsprozesses hinsichtlich organischer Spurenschadstoffe unter Berücksichtigung der Säurekapazität	61
6.1	Vorbemerkung	61
6.2	Ansätze zur mathematischen Beschreibung des Rückhaltes organischer Spurenstoffe	61
6.2.1	Adsorption	62
6.2.2	Biologischer Abbau	63
6.3	Fazit und Ausblick	67
7	Zusammenfassung	67
8	Literatur	70

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Unterschiedliche Kalk-Kohlensäure-Zustände.	4
Abb. 2: Abnahme der Säurekapazität während der einzelnen Prozessphasen.	5
Abb. 3: Zuordnung von K_{oc} -Werten zur Adsorptionsstärke (Mersmann, 2003)	7
Abb. 4: Verteilungskoeffizient organischer Spurenstoffe in unterschiedlichen Bodensedimenten; LP = carbonathaltig, ST = carbonatarm (Mersmann, 2003).	7
Abb. 5: Fotografie der zwei Sequencing-Batch-Reaktoren.	11
Abb. 6: Lageplan der Versuchsanlage (nicht maßstäblich).	11
Abb. 7: Phasenfolge eines Zyklus.	13
Abb. 8: Volumenanteil des Zyklusablaufs an der Mischprobe.	17
Abb. 9: Verlauf von Metoprolol im RR; Mi (Mischprobe), DA (Denitrifikationsanfang), NE (Nitrifikationsende).	17
Abb. 10: Aufbereitung der Abwasserprobe.	18
Abb. 11: Aufbereitung der Schlammprobe.	18
Abb. 12: Automatisches Festphasenextraktionssystem (SPE-DEX [®] 4790) der Firma Horizon bestehend aus: A) Kontroller, B) Pumpe, C) SPE-Disk Halter, D) Lösemittelzugabe, E) Halterung für die Probenflasche, F) Sammelbehältnis Extrakt und G) Lösemittelflaschen.	22
Abb. 13: Wiederfindungsraten unterschiedlicher Festphasenkartuschen.	23
Abb. 14: Wiederfindungsrate der optimierten, automatischen Festphasenextraktion mit der H ₂ O phobic Speedisk.	24
Abb. 15: Arzneimittel-Konzentrationen in der Wasserphase von Versuchs- und Referenzreaktor (Zyklus 45, Juni 2008).	31
Abb. 16: Arzneimittel-Konzentrationen in der Wasserphase von Versuchs- und Referenzreaktor (Oktober 2009).	32
Abb. 17: Konzentrationen im Belebtschlamm des Referenz- und Versuchsreaktors (Zyklen 1114, 1113, 397, 1117, 1116, 401, 537, 542, 1342, 1341)	33
Abb. 18: Konzentrationen im Belebtschlamm des Referenz- und Versuchsreaktors (Zyklen 1345, 1344, 988, 987, 991, 990, 1447, 1446, 1450, 1449)	33
Abb. 19: Abbauraten in der Kläranlage Viechtach, Probenahme November 2009.	36

Abb. 20: Mittlere Abbauraten Kläranlage Viechtach, Probenahme Februar 2010.	37
Abb. 21: Beladung des Belebtschlammms mit Pharmazeutika, Stichproben Februar 2010.	38
Abb. 22: Vergleich der Säurekapazität im RR und VR während der Messzyklen.	39
Abb. 23: Vergleich des pH-Wertes im RR und VR während der Messzyklen.	39
Abb. 24: Vergleich des Sättigungsindex im RR und VR während der Messzyklen.	40
Abb. 25: Vergleich der Elimination von Metoprolol im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.	41
Abb. 26: Vergleich der Elimination von Metoprolol im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.	41
Abb. 27: Vergleich der Elimination von Carbamazepin im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.	42
Abb. 28: Vergleich der Elimination von Carbamazepin im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.	42
Abb. 29: Vergleich der Elimination von Clarithromycin im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.	43
Abb. 30: Vergleich der Elimination von Clarithromycin im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.	43
Abb. 31: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der Temperatur.	44
Abb. 32: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der Temperatur.	45
Abb. 33: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der Temperatur.	45
Abb. 34: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit des Schlammalters.	46
Abb. 35: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit des Schlammalters.	46
Abb. 36: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit des Schlammalters.	47
Abb. 37: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der Säurekapazität.	48
Abb. 38: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der Säurekapazität.	48
Abb. 39: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der Säurekapazität.	49
Abb. 40: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit des pH-Wertes.	49
Abb. 41: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit des pH-Wertes.	50
Abb. 42: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit des pH-Wertes.	50

Abb. 43: Verlauf der Konzentration von Metoprolol während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).	51
Abb. 44: Verlauf der Konzentration von Carbamazepin während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).	52
Abb. 45: Verlauf der Konzentration von Clarithromycin während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).	52
Abb. 46: Mittlere Eliminationsleistung von Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol auf der Kläranlage Viechtach während der Beprobung im November 2009.	53
Abb. 47: Vergleich der log KD Werte im Referenz- und Versuchsreaktor, Versuch am 07.10.2008.	54
Abb. 48: Vergleich der log KD Werte im Referenz- und Versuchsreaktor, Versuche am 26. und 27.05.2009.	55
Abb. 49: Freundlich Adsorptionsisothermen	58
Abb. 50: Vergleich der log K_D Werte Freundlich Isotherme und lineare Isotherme	59
Abb. 51: Graphische Darstellung der Michaelis-Menten-Gleichung.	64

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Einstellungen der Prozessphasen der SB-Reaktoren während des Versuchszeitraums.	13
Tab. 2: Zusammenstellung der Messserien bzw. Messzyklen im Versuchszeitraum.	16
Tab. 3: Flussrate und Gradient der mobilen Phase im negativen Messmodus.	25
Tab. 4: Massenübergänge und MS-Einstellungen der einzelnen Substanzen im negativen Messmodus.	25
Tab. 5: Gradient der mobilen Phase im positiven Messmodus (Pharmaka allgemein)	25
Tab. 6: Massenübergänge und MS-Einstellungen im positiven Messmodus (Pharmaka allgemein).	26
Tab. 7: Gradient der mobilen Phase (RKM)	27
Tab. 8: Massenübergänge und MS-Einstellungen (RKM).	27

Tab. 9: Ofenprogramm GC/MS Methode 4-Nonylphenol	28
Tab. 10: Ofenprogramm GC/MS Methode Flammschutzmittel und Personal Care Produkte.	28
Tab. 11: Quantifizierungsmassen der untersuchten Flammschutzmittel und Personal Care Produkte.	29
Tab. 12: Abwassertechnische Parameter am Zyklusbeginn und Zyklusende im Referenzreaktor (n = 17).	30
Tab. 13: Abwassertechnische Parameter am Zyklusbeginn und Zyklusende im Versuchsreaktor (n=17)	30
Tab. 14: Literaturdaten für K_D Werte in Belebtschlamm.	60

1 Einleitung

1.1 Veranlassung

Unter dem Begriff organische Spurenstoffe oder auch Mikroverunreinigungen werden hier Arzneistoffe und endokrin wirksame Stoffe zusammengefasst, die im Abwasser in geringen Konzentrationen, meist im ng- bis μg -Bereich, vorkommen. Sie gelangen über industrielle und gewerbliche Abwassereinleitungen, Krankenhausabwässer sowie häusliche Abwässer in das kommunale Abwasser (Track and Kreysa, 2003; Kloepfer, 2005; Reemtsma and Jekel, 2006; Bester, 2008). Der Eintrag solcher Substanzen aus dem kommunalen Abwasser in die Umwelt kann dabei grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Während Mischwasserentlastungen und die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes zu den diffusen Eintragsquellen zählen, werden Kläranlagenabläufe als Punktquelle definiert.

Organische Spurenstoffe wurden in den letzten Jahren in verschiedenen Fließgewässern nachgewiesen (Löffler, 2003, Bester, 2005, Löffler, 2005, Ternes and Joss, 2006; Kümmerer, 2008; Abegglen, 2009), wobei die Menge und Vielfalt der durch das Abwasser in die Umwelt eingetragenen organischen Substanzen durch den heutzutage höheren Lebensstandard wie beispielsweise den Arzneimittel- oder Pflegemittelgebrauch zugenommen hat (Bester, 2007). Aber auch die deutlich verbesserten Analyseverfahren führen dazu, dass heute mehr Mikroverunreinigungen im Abwasser bzw. in den Oberflächengewässern nachgewiesen werden können (Ternes, 2001; Andresen, 2007; Monteiro, 2010).

Kläranlagenabläufe können für die meisten der nachgewiesenen Spurenstoffe, vor allem aber Arzneimittel, als Haupteintragsweg in die aquatische Umwelt identifiziert werden (Ternes and Joss, 2006; DWA, 2008; J Abegglen, 2009). Denn trotz einer über Jahre etablierten Technik sind Kläranlagen bis heute nicht in der Lage, viele dieser Substanzen vollständig aus dem Abwasser zu entfernen.

Die Auswirkungen der Spurenstoffrückstände auf den menschlichen Körper sind bis heute weitestgehend unerforscht. Zwar liegen die Restkonzentrationen meist in Bereichen von wenigen ng/l bis $\mu\text{g}/\text{l}$, doch insbesondere aufgrund der niedrigen Wirkkonzentration endokrin aktiver Substanzen und unbekannter synergistischer Wirkungen sollen die Rückstände aus dem Wasserkreislauf eliminiert werden. Darüber hinaus ist bekannt, dass manche Arzneimittel schon in geringsten Mengen endokrine Wirkungen im menschlichen Körper auslösen (o. A., 2009; (Long et al., 2009). Bei zahlreichen Tieren wie Fischen und Greifvögeln konnten bereits Fruchtbarkeitsschädigungen wegen hormonaktiver Stoffe nachgewiesen werden (Trachsel, 2008). Die im Abwasser verbleibenden Restkonzentrationen von Arzneimitteln stellen somit ein Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dar.

Besondere Aufmerksamkeit hat der in Indien durch das Analgetikum Diclofenac verursachte Populationsrückgang von über 95 % der drei Geierarten *Gyps bengalensis*, *G. indicus* und *G. tenui-*

rostris erlangt (Oaks, 2004; Risebrough, 2004; Shultz, 2004). Rückstände des bei Nutztieren eingesetzten Arzneimittels wurden in Kadavern der Geier gefunden. Die Tiere starben an Nierenversagen und Gicht durch im ganzen Körper abgelagerte Harnsäure. Neben Verweiblichungen von Fischpopulationen durch endokrin wirksame Substanzen (Metcalf, 2001, Laenge, 2001, van Aerle, 2002) zählen diese Beobachtungen zu den bislang schwerwiegendsten ökotoxikologischen Auswirkungen von Arzneimittelrückständen in der Umwelt (Fent, 2006).

Mit Inkrafttreten der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) im Jahr 2000 wurde ein länderübergreifender Ordnungsrahmen geschaffen, der eine nachhaltige und ökologische Gewässerbewirtschaftung zum Ziel hat (EU-WRRL, 2000). Dabei besteht ein wichtiger Teil der Umsetzung in der Vermeidung von Punktquelleneinträgen und in der Verbindlichkeit von Grenzwerten sowohl für Emissionen aus Kläranlagen als auch für Immissionen in die Gewässer. Hierzu wurden zunächst im Anhang X der EU-WRRL so genannte „prioritäre Stoffe“ und „prioritär gefährliche Stoffe“ definiert, zu denen bereits einige organische Spurenstoffe wie Nonylphenole gehören. Zwar fehlen bislang Arzneimittel in dieser Liste, doch ist in Anbetracht der deutlichen Risiken für Mensch und Umwelt eine zunehmende Relevanz dieser Stoffe zu erwarten (DWA 2008; Santos, 2010).

Eine effektive Minderung von Spurenstoffen im Kläranlagenablauf kann nach jetzigem Kenntnisstand nur mit zusätzlicher Verfahrenstechnik wie Membranfiltration, Sorptions-, Oxidations- und photochemischen Verfahren erreicht werden. Bisher sind Kläranlagen mit solchen weiterführenden Techniken wegen fehlender Praxiserfahrungen und offenen Fragen zur Wirtschaftlichkeit nur selten ausgestattet. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob nicht auch eine Verfahrensoptimierung durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mittels Kalk zu einer verbesserten Elimination der organischen Spurenstoffe führen kann.

1.2 Zielsetzung

Bei den im Rahmen dieses IGF-Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen lag das Hauptziel darin, durch den parallelen Betrieb eines Referenzreaktors (RR) und eines Versuchsreaktors (VR) herauszufinden, wie sich die gezielte Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Chemismus mit Kalkhydrat im Versuchsreaktor gegenüber dem unbeeinflussten Referenzreaktor auf die Abscheidung bzw. auf den Abbau von organischen Spurenstoffen auswirkt. Dabei wurden nur diejenigen Spurenstoffe berücksichtigt, die zum Auftakt des Forschungsvorhabens im Kläranlagenzulauf der Kläranlage Viechtach nachgewiesen wurden, da bewusst keine Spurenstoffe zugegeben werden sollten. Anlass für einen verbesserten Rückhalt gaben die Untersuchungsergebnisse des ersten IGF-Forschungsvorhabens Nr. 14226 N „Einfluss der Säurekapazität auf die Abbauleistung biologischer Abwasserreinigungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Systems“, auf die im weiteren Verlauf näher eingegangen wird.

1.3 Beteiligte Institutionen und Förderung

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben „Rückhaltung organischer Spurenschadstoffe in Kläranlagen durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalk“ wurde gemeinsam von dem Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V. in Köln, dem Institut für Wasserwesen, Professur für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität der Bundeswehr München (UniBwM) in Neubiberg und dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) in Duisburg durchgeführt.

Das IGF-Vorhaben Nr. 15427 N der Forschungsvereinigung Kalk und Mörtel e.V. wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

2 Grundlagen

2.1 Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Die Einführung der weitergehenden Abwasserreinigung führte zu Änderungen des Kalk-Kohlensäuresystems bei der biologischen Abwasserreinigung.

Bei der Abwasserbehandlung haben kommunale Kläranlagen neben dem biologischen Abbau von organischen Verschmutzungen als weitere Reinigungsziele die Nährstoffelimination von Stickstoff und Phosphor durchzuführen. Die Milieubedingungen der biologischen Prozesse müssen gezielt auf die Stickstoffelimination und auf die biologische Phosphorelimination abgestimmt werden. Der besonderen Problematik der sogenannten Reststoffe (Pharmaka, endokrin wirksame Stoffe usw.) sollte ebenfalls über eine optimierte Betriebsführung begegnet werden. Der Veränderung wichtiger wasserchemischer Parameter wie Säurekapazität, Basekapazität und pH-Wert wird in diesem Zusammenhang zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Insbesondere das Kalk-Kohlensäuresystem hat entscheidenden Einfluss auf die Abbaukinetik z. B. bei der Stickstoffoxidation.

Verdeckt treten in kommunalen Kläranlagen Probleme mit dem Abtrieb von so genannten Feinsuspensa auf. Die Anreicherung so genannter freier, aggressiver Kohlensäure führt zu einer schleichenden Destabilisierung der Belebtschlammbiozöten (Weber, 2001).

Die Situation und ihre Ursachen

Kohlendioxid ist im Wasser bis zu 200-mal löslicher als Sauerstoff. Eine Temperaturerniedrigung von 15 °C auf 7 °C bringt eine Löslichkeitserhöhung des CO₂ um ca. 30 %.

- Die CO₂-Anreicherung steigt mit dem intensivierten Abbau (erhöhtes Schlammalter) von organischen Abwasserinhaltsstoffen.
- Die Belebungsbecken werden immer tiefer gebaut, d. h. die Löslichkeit für CO₂ nimmt proportional der Einblastiefe zu.
- Durch die verstärkte Einführung anaerober und anoxischer Bereiche wird zusätzlich CO₂ aus der Atmungsaktivität der Denitrifikanten und Bio-P speichernden Bakterien frei.
- Der mechanische Eintrag in Form von Luft ist reduziert worden, was zu verringerten Strippung von CO₂ führt (Einführung effektiver Belüftungssysteme).
- Die Stickstoffoxidation (Nitrifikation) erzeugt starke Mineralsäuren, welche mit der vorhandenen Säurekapazität des Abwassers chemisch neutralisiert werden. Dabei entsteht zusätzlich freie Kohlensäure.
- Trotz ausreichender Säurekapazität > 2,5 mmol/l kann sich freie aggressive Kohlensäure in der Belebung anreichern (KB_{8,2}-Werte). Der optimale pH-Bereich (pH > 7) wird zunehmend verlassen. Dies führt u. a. zu einer Milieverschlechterung bis hin zur Betonaggressivität der Abwässer.
- In der Nachklärung treten zunehmend Flotationseffekte (CO₂-Entgasung) einhergehend mit vermehrtem Feinsuspensaabtrieb auf (Kopp, 2006).

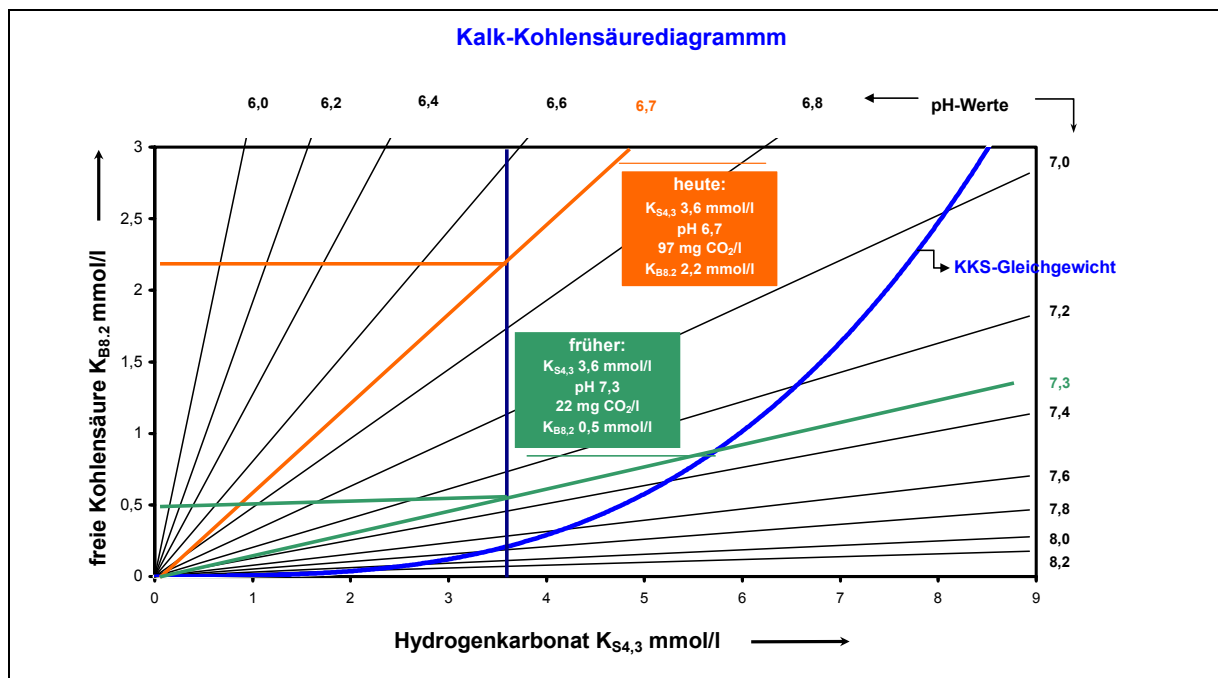


Abb. 1: Unterschiedliche Kalk-Kohlensäure-Zustände.

Der biologische Einfluss von Calcium und Magnesium

Die Calciumionen regulieren das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht und beeinflussen auch weitere wichtige biologische Vorgänge. Hierbei kommt dem Calcium die Schlüsselrolle bei der Ausbildung einer stabilen Belebtschlammflocke zu, indem es über Wasserstoffbrücken zur mechanischen Stabilität des Schleimhüllenverbandes (EPS = extrazelluläre polymere Substanzen) der Bakterien beiträgt und damit zu einer optimalen Ver- und Entsorgung der Mikrokonsortien führt (Saure et al., 2005).

Die zunehmende Kohlensäureanreicherung (Kalkaggressivität) in den modernen Abwasserreinigungsanlagen schädigt über Calciumionenaustauschvorgänge in der EPS zunehmend die Flockenbildungsprozesse. Magnesium spielt bei der Nährstoffversorgung und bei den biologischen Speicherprozessen eine essentielle Rolle und hält wie Calcium das osmotische Gleichgewicht der Zellen aufrecht. Die Erdalkalien Calcium und Magnesium erfüllen im aquatischen Milieu somit wichtige biologische Funktionen. Auf die schleichenden Versäuerungsprozesse bei der biologischen Abwasserreinigung muss durch entsprechende Entsäuerungsmaßnahmen reagiert werden (Abb. 2).

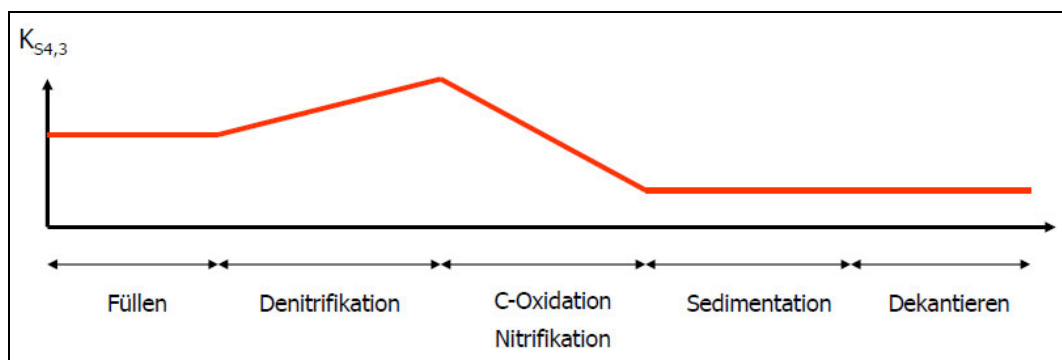


Abb. 2: Abnahme der Säurekapazität während der einzelnen Prozessphasen.

2.2 Ergebnisse des IGF-Forschungsvorhaben Nr. 14226 N „Säurekapazität I“

Die Forschungsergebnisse aus dem IGF-Forschungsvorhaben Nr. 14226 N „Einfluss der Säurekapazität auf die Abbauleistung biologischer Abwasserreinigungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Systems“ belegen die Bedeutung einer ausreichenden Säurekapazität im Belebtschlammssystem für die wichtigen biologischen Reinigungsprozesse des Kohlenstoff- und Stickstoffabbaus (Schönherr et al., 2007). Dabei übernehmen sowohl die anorganischen (Säurekapazitätserhöhung, Entsäuerung) als auch die organischen Funktionen des Calciums im EPS-Bereich Schlüsselrollen. Es wurde beispielsweise nachgewiesen, dass sich durch die Stützung der Säurekapazität eine artenreichere Biozönose aus Einzellern und mehrzelligen Organismen ausbildet. Ein ausreichend hoher Säurekapazitätsgehalt des zu reinigenden Abwassers nimmt darüber hinaus einen positiven Einfluss auf die Milieubedingungen und schafft die Grundlage für die An-

siedlung einer breit gefächerten Organismenkultur, wie sie für den Abbau einer großen Palette von Substanzen notwendig ist.

Der Destabilisierung der Belebtschlamm-Biozönose über die Versauerungsprozesse bei der biologischen Abwasserreinigung kann durch eine gezielte Säurekapazitätsstützung entgegengewirkt werden. Speziell die Versauerungserscheinungen bei nicht ausreichender Pufferung des Belebtschlamm-Systems kann zur Lyse der wichtigen über Calcium vernetzten EPS-Matrix führen. Diese so genannten extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) haben Schlüsselfunktionen für die Struktur, Funktion und Organismenform der Belebtschlammflocke.

Die Folgen der Nichtbeachtung des Kalk-Kohlensäureprozesses bei der biologischen Abwasserreinigung werden anhand der Betonaggressivität des Belebtschlamm-Milieus deutlich (IGF 14226 N). Die Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Chemismus über die Parameter Säurekapazität, Basekapazität und pH-Wert sind für die Prozessführung der biologischen Abwasserreinigung unabdingbar. Über entsprechende Versuchseinstellungen kann gezielt Einfluss auf Adsorptions- und Abbauprozesse genommen werden. Dabei ist bekannt, dass bei kalkabscheidenden Bedingungen, so genannte Mitfäll- oder Adsorptionserscheinungen für die selbstreinigenden Prozesse in natürlichen Biotopen eine wichtige Rolle spielen (Seesänierung, biogene Enthärtung in kalkreichen Seen usw.). Die gezielte Nutzung dieser Effekte im biologischen Abwasserreinigungsprozess kann nur unter Zuhilfenahme der Parameter Säurekapazität, Basekapazität und pH-Wert erfolgen. Die alleinige pH-Wert-Regelung reicht auf keinen Fall aus, da der jeweilige pH-Wert des Abwassers von den Veränderungen des Kohlendioxid-Gehalts (K_b-Wert) bestimmt wird. Kohlendioxid wird über die biologischen Abbauprozesse bei der Abwasserreinigung ständig nachgeliefert. Dabei können auch bei erhöhten Säurekapazitätswerten kalklösende Zustände auftreten.

Für den verbesserten Rückhalt organischer Spurenstoffe im Belebtschlamm-System mittels Kalkhydrat ergeben sich damit folgende Ansatzpunkte:

- Positive Beeinflussung der Milieubedingungen durch Stabilisierung der Säurekapazität zur Erhöhung der Artenvielfalt und des Abbaupotentials.
- Stabilisierung der Belebtschlammstruktur (EPS), Verringerung des Feinsuspensaaustrages und bessere Phasentrennung in der Nachklärung.
- Mitfällung und Adsorption organischer Schadstoffe bei der gezielten Carbonatanreicherung der Belebtschlammflocke.
- Erhöhung des Carbonatanteils in der Belebtschlammflocke und damit Verbesserung der Absetzbarkeit.

Weitere Hinweise, die auf einen verbesserten Rückhalt von Pharmaka durch den Einfluss des Carbonatgehaltes schließen lassen, finden sich in der Literatur. Untersuchungen zum Verbleib von Pharmakarückständen bei der Phosphor-Rückgewinnung aus Abwässern mit dem P-RoC-Verfahren („phosphorus recovery from wastewater by crystallisation“) zeigen beispielsweise, dass mit diesem Verfahren Eliminationsraten bei bestimmten Pharmaka (Sulfamethoxazol, Roxithromycin, und Ethinylestradiol) im Bereich von 20 bis 100 % nachgewiesen werden konnten (Stan-

zel, 2007). Das P-RoC-Verfahren arbeitet als Kristallisationsverfahren (Rührreaktor, Schwebbett), wobei an Impfkristallen wie z. B. Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH) die gewünschte Abscheidung von Calciumphosphat erfolgt.

Der Einfluss des Carbonatgehaltes auf das Adsorptionsvermögen von organischen Stoffen wird anhand von carbonathaltigem Sediment gezeigt (Mersmann, 2003). Es werden dort Sorptionsversuche mit unterschiedlichen Bodensedimenten beschrieben, und zwar mit einem carbonatfreien (ST) und einem carbonatarmen (LP) Sediment. Dabei wurden von verschiedenen organischen Stoffen die Verteilungskoeffizienten K_{oc} bestimmt und eine Bewertung der Sorptionsstärke vorgenommen (Abb. 3 und Abb. 4).

KOC-Werte	< 100	sehr gering
	100 – 300	gering
	300 – 1.000	mittel
	1.000 – 10.000	stark
	> 10.000	sehr stark

Abb. 3: Zuordnung von K_{oc} -Werten zur Adsorptionsstärke (Mersmann, 2003)

	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Diclofenac	Ibuprofen	Propyphenazon
Sediment LP	1.955 - <u>2.673</u>	15	286 - 407	593	65 - 1.276
Sediment ST	100 - <u>162</u>	n.b.	662 - 7.392	162 - 1.354	77 - <u>615</u>
n.b. = nicht bestimmt					

Abb. 4: Verteilungskoeffizient organischer Spurenstoffe in unterschiedlichen Bodensedimenten; LP = carbonathaltig, ST = carbonatarm (Mersmann, 2003).

2.3 Übersicht über die Behandlungsmöglichkeiten organischer Spurenstoffe

2.3.1 Biologischer Abbau und Sorption im Belebungsverfahren

Der biologische Abbau hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie z. B. der Verfügbarkeit des Stoffes, den Nährstoff- und Milieubedingungen, der Artenvielfalt, den Prozessbedingungen (aerob, anaerob) usw. Da sich die Milieubedingungen während des biologischen Abbaus durch die Abbauprodukte ändern (CO_2 , NO_3^- , H^+ usw.), können für die unterschiedlichen Stoffe mehr oder weniger günstige Abbaubedingungen geschaffen werden. Bei dem Abbau von organischen Spurenstoffen haben beispielsweise das Schlammalter und die Zusammensetzung der Biozönose einen großen Einfluss auf die Eliminationsleistung. So kann für die meisten Substanzen eine deutliche Verbesserung der Abbauleistung bei höherem Schlammalter beobachtet werden (Ternes and Joss, 2006; Fahlenkamp et al., 2006; Ivashechkin, 2006). Durch eine artenreiche Biozönose und entsprechende Milieubedingungen kann somit ein vielfältiger Stoffabbau erfolgen (Eikelboom et al., 1999).

Organische Spurenstoffe, die während der biologischen Abwasserbehandlungsstufe nicht abgebaut werden, können auch durch Adsorption an den belebten Schlamm aus dem Abwasser entfernt

werden. Wobei dieser Mechanismus für unpolare Substanzen mit einem hydrophoben Charakter eine deutlich stärkere Rolle spielt als bei den überwiegend polaren Arzneimitteln (Fahlenkamp et al., 2008).

Die chemische Umsetzung in der wässrigen Phase dürfte in einem biologischen Prozess wie dem Belebtschlammverfahren wohl eine untergeordnete Rolle spielen. Es werden geeignete Reaktionspartner oder Reaktionsbedingungen benötigt, die im Abwasser in der Regel nicht vorhanden sind. Solche Reaktionspartner können als Additive zugegeben werden oder durch die biologische Umsetzung entstehen. So wird z. B. bei der Nitrifikation aus Ammonium-Stickstoff Nitrat-Stickstoff gebildet, der dann weiter zu Stickstoff abgebaut wird. Solche Zwischen- oder Endprodukte, die in die wässrige Phase gelangen, können auch an der chemischen Reaktion mit organischen Spurenstoffen beteiligt sein. Daneben spielt natürlich der pH-Wert eine entscheidende Rolle.

2.3.2 Membranverfahren

Membranverfahren werden seit Jahrzehnten bei industriellen Anwendungen im Bereich der Sickerwasser- und Trinkwasseraufbereitung erfolgreich eingesetzt.

Mit Weiterentwicklung der Niederdrucktechnik mit getauchten Membranen wurde vor einigen Jahren die Verfahrenstechnik des so genannten Membranbioreaktors (MBR) auch in der kommunalen Abwasserreinigung erfolgreich etabliert. Dabei wird die sonst übliche Nachklärstufe zur Separation von gereinigtem Abwasser und belebten Schlamm durch eine Membrantrennstufe, bestehend aus Mikro- oder Ultrafiltrationsmodulen, ersetzt. Das in der Anlage biologisch gereinigte Abwasser wird per Unterdruck durch die Membran gesaugt und so vom belebten Schlamm, Schwebstoffen und teilweise sogar von gelösten Stoffen und Viren befreit. Durch Überströmen der Membranen mit Spülluft und regelmäßige Rückspülungen werden die Membranen von filtrationshemmenden Deckschichten freigehalten. Als wichtigste Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der konventionellen Technik gelten die nahezu keimfreie Ablaufqualität und eine verbesserte Eliminationsleistung für einige organische Spurenstoffe wie Ibuprofen (Fahlenkamp, 2006; Schrader, 2007a). Für das sehr persistente Carbamazepin konnte beispielsweise keine Reduzierung der Konzentration festgestellt werden (Schrader, 2007a). Friedrich (2005) führt den verbesserten Rückhalt einiger Spurenstoffe darauf zurück, dass sich durch ein hohes Schlammalter und den erhöhten Feststoffgehalt im MBR eine artenreichere Biozönose entwickeln kann, was wiederum den biologischen Abbau verstärkt. Eine weitere Erklärung lässt sich zudem aus dem vollständigen Rückhalt der Schwebstoffe und den daran möglicherweise adsorbierten Spurenstoffen ableiten. Ein physikalischer Rückhalt von Mikroverunreinigungen allein durch die Porengröße dieser Membranen ist nicht möglich. Der Nachteil des MBRs besteht in dem wesentlich höheren Energiebedarf von 0,7 - 1,5 kWh/m³ gegenüber der konventionellen Belebung von 0,2 - 0,4 kWh/m³ (Günder, 2001). Es muss darüber hinaus mit erheblichen Investitions- und Betriebskosten gerechnet werden, welche mit Werten zwischen 0,3 und 1,0 € pro m³ Permeat angegeben werden (Rosenwinkel, 2009).

Ein weitergehender Rückhalt organischer Spurenstoffe wird nur mit der mit dichten Membranen betriebenen Nanofiltration oder der Umkehrosmose erreicht. Diese erscheinen aber wegen des noch höheren Energiebedarfs zur Erzeugung der erforderlichen Betriebsdrücke in der Abwasserbehandlung unwirtschaftlich (Knepper, 2004; Friedrich, 2005; Ternes et al., o. J.).

2.3.3 Aktivkohleadsorption

Ursprünglich stammt das Aktivkohleadsorptionsverfahren aus der Trinkwasseraufbereitung und wird vorrangig zur Entfernung von gelösten organischen und biologisch nicht bzw. schwer abbaubaren Stoffen aus dem Wasser eingesetzt. Das Prinzip beruht auf der Anlagerung von vor allem unpolaren und hydrophoben Stoffen aus der wässrigen Phase an die sehr große innere spezifische Oberfläche der Aktivkohle von 500 bis 1500 m²/g (Günthert et al., 2009).

Für viele Mikroverunreinigungen bietet dieses Verfahren auch in der Abwasserreinigung die Möglichkeit des weitergehenden Rückhalts. So können beispielsweise bei Pharmaka und Röntgenkontrastmitteln Eliminationsraten von 60 % bis 90 % und bei endokrinen Substanzen von bis zu 80 % erreicht werden (Ternes et al., o. J., Metzger, 2009). Dem Abwasser wird hierzu meist nach der biologischen Reinigungsstufe pulverförmige Aktivkohle zugegeben. Anschließend wird sie dann entweder mittels Flockungsmittel geflockt und durch Sedimentation vom gereinigten Abwasser getrennt, oder über eine Membranfiltration, was zusätzliche Energie benötigt, aus dem Abwasser entfernt. Für einen vollständigen Rückhalt der verbrauchten Aktivkohle ist im Falle der Sedimentation ein nachgeschalteter Sand- oder Bodenfilter vorzusehen. Die mit den organischen Stoffen beladene Kohle wird anschließend verbrannt, was zu einer Mineralisierung der organischen Stoffe führt.

Bei der Anwendung von Pulveraktivkohle zur Entfernung kleinster Mikroverunreinigungen ist zu beachten, dass so genannte Verdrängungsreaktionen von konkurrierenden, meist in höheren Konzentrationen vorliegenden organischen Stoffen an der Aktivkohleoberfläche ausgelöst werden können, in deren Folge Rücklösungen in die wässrige Phase stattfinden können (Schrader, 2007a).

Die Kosten für diese vierte physikalisch wirksame Reinigungsstufe werden in der Literatur mit etwa 0,10 - 0,20 € pro m³ Abwasser für eine Anlage mittlerer Größe angegeben (Ternes et al., o. J.). Dabei sind neben den reinen Betriebskosten vor allem auch die Investitionskosten für neu zu erbauende Becken und die sehr energieintensive Herstellung der Aktivkohle zu berücksichtigen (Schrader, 2007; Abegglen, 2009). Darüber hinaus muss bei einem zusätzlichen Einsatz von Flockungsmitteln mit einer Erhöhung der Schlammproduktion um etwa 10 % gerechnet werden (Ternes et al., o. J.).

2.3.4 Oxidationsverfahren

Oxidationsverfahren werden in der Trinkwasseraufbereitung schon seit langem erfolgreich zur Desinfektion und zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen eingesetzt.

Ein in der Abwasserbehandlung interessantes Verfahren ist die Ozonung. Dabei werden die organischen Stoffe mittels Ozon (O_3) oder $\cdot OH$ -Radikalen oxidiert und in eine zumeist leichter entfernbare Verbindung überführt (Günthert et al., 2009; von Gunten et al., 2003). Die Effektivität der Ozonung hängt von der zur Anwendung kommenden Ozonmenge und verschiedenen Parametern wie der gelösten organischen Hintergrundbelastung, der Temperatur, dem pH-Wert oder der Alkalinität des Abwassers ab (Abegglen, 2009; Rosenwinkel, 2009). Allerdings werden die angegriffenen Substanzen in der Regel nicht vollständig mineralisiert, sondern lediglich in überwiegend unbekannte Oxidationsprodukte umgewandelt. Diese Transformationsprodukte können dann mitunter schädlicher als ihre Ausgangssubstanzen sein. Im Rahmen des IGF-FV Nr. 15862 „Untersuchungen zur Bewertung und Vermeidung von toxischen Oxidationsnebenprodukten bei der oxidativen Abwasserbehandlung“ erfolgt derzeit die chemisch-toxikologische Evaluierung der oxidativen Abwasserreinigung. Ein endgültiger Abbau der reaktiven Oxidationsprodukte ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand nur durch eine weitere Stufe wie z. B. einen Sandfilter zu erreichen (Abegglen, 2009; Hollender, 2009).

Für eine Reihe von biologisch schlecht abbaubaren Arzneimitteln wie Diclofenac, Clarithromycin, Metoprolol und sogar dem als persistent geltenden Carbamazepin können in der Ozonungsstufe deutliche Eliminationsraten von nahezu 100 % erreicht werden (Abegglen, 2009). Einige der iodierten Röntgenkontrastmittel wie Iopromid lassen sich auch nach der Behandlung mit Ozon in einer kaum reduzierten Konzentration nachweisen (Abegglen, 2009; Ternes et al., o. J.).

Das gasförmige Ozon ist sehr instabil und muss direkt am Einsatzort aus getrockneter Luft oder aus reinem Sauerstoff hergestellt werden. Die hierfür benötigte Energie würde den Energieaufwand der Kläranlage um ca. 20-50 % erhöhen (Abegglen, 2009). Die Kosten einer Ozonung belaufen sich auf ca. 0,05 bis 0,15 € pro m^3 Abwasser (Joss, 2008).

3 Beschreibung der Praxisversuche

3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuchsanlage besteht aus zwei Sequencing-Batch-Reaktoren (SBR) für Kleinkläranlagen (Abb. 5), die aus Gründen der Statik und zum Schutz vor Temperatureinflüssen eingegraben wurden.



Abb. 5: Fotografie der zwei Sequencing-Batch-Reaktoren.

In einem nebenstehenden Container sind wesentliche Elemente der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik sowie der Messung und Datenerfassung untergebracht. Die gesamte Anlage wird durch eine Leichtbauhalle vor Witterungseinflüssen geschützt. Zu- und Abflussleitungen besitzen ein konstantes und ausreichendes Gefälle. Probenschläuche, Messgeräte und das Kalkmilchsilo wurden in den Wintermonaten beheizt. Die Anordnung der Elemente der Versuchsanlage ist in Abb. 6 dargestellt.

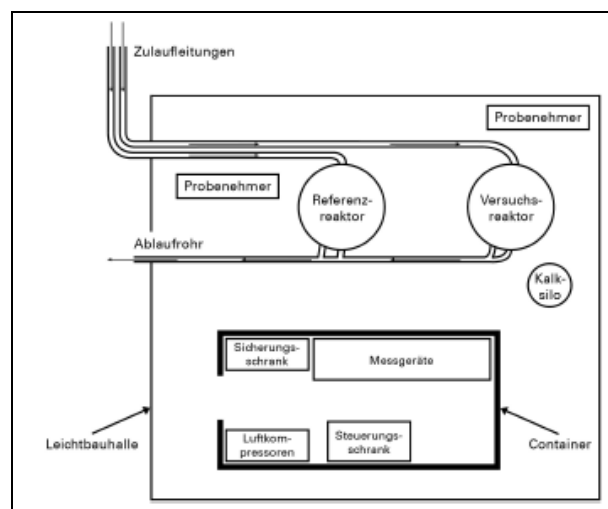


Abb. 6: Lageplan der Versuchsanlage (nicht maßstäblich).

Jeder Reaktor wurde mit Rührwerk, Kerzenbelüfter, Füllstandsregler, Abzugsheber für das gereinigte Abwasser und Abzugsheber für den Überschussschlamm ausgestattet. Für die Reaktoren wurde eine Tragekonstruktion angefertigt, an der die Reaktorelemente und die Messsonden befestigt waren. In der Mitte der Reaktoren waren Rührwerke befestigt, deren Flügelblätter 32 cm über dem Boden den Reaktor durchmischten. Das Abpumpen des gereinigten Abwassers und des Überschussschlammes erfolgte mit Druckluft nach dem Luftstrahlenpumpenprinzip. Der Ansaugpunkt für den Überschussschlamm befand sich etwa 25 cm über dem Reaktorboden, der für das gereinigte Abwasser in etwa 80 cm Höhe. Beide Abzugeinrichtungen waren an den Reaktorwänden befestigt und nicht höhenverstellbar.

Zwei Tauchpumpen befüllten die Reaktoren mit mechanisch vorgeklärtem Abwasser (Ablauf des Vorklärbeckens) der städtischen Kläranlage Viechtach. Sie förderten das Abwasser über jeweils eigene Schlauchleitungen in die Reaktoren. Die effektive Leistung der Tauchpumpen betrug 3,5 bis 4,0 l/s und war von der Abflussmenge aus dem Vorklärbecken abhängig. Es gab keinen Vorpfeicher für die Versuchsanlage. Das in der Versuchsanlage gereinigte Abwasser und der abgezogene Überschussschlamm wurden in KG-Rohren wieder dem Zulauf der biologischen Reinigungsstufe der städtischen Kläranlage zugeführt.

Begünstigt durch seine flexible Zyklussteuerung ermöglichte das SBR-Verfahren einerseits eine bestmögliche Erfassung der Dynamik der verschiedenen Reinigungsprozesse und garantierte andererseits einen weitestgehenden geschlossenen und daher gut bilanzierbaren Reaktionsraum.

In einem Reaktor (VR) wurde die Säurekapazität durch Zugabe von Kalkhydrat auf verschiedene vorgegebene Konzentrationen angehoben. Voraussetzung hierfür war pufferschwaches Abwasser mit niedriger Säurekapazität, so wie es auf der Kläranlage in Viechtach der Fall ist. Der zweite Reaktor diente als Referenz-Reaktor (RR), mit dem direkt die Elimination der organischen Spurenstoffe nachvollzogen und abhängig von der jeweiligen realen Konzentration an Säurekapazität dargestellt werden konnte.

3.1.1 Verfahrensweise des SBR

Beide Reaktoren wurden über den gesamten Versuchszeitraum synchron mit gleichbleibender Abfolge der einzelnen Prozessphasen Füllen (t_F), Denitrifikation (t_D), Nitrifikation (t_N), Überschussschlammmentnahme (t_{US}), Sedimentation (t_{SED}) und Dekantieren (t_{DEK}) gesteuert (Abb. 7). Die Beschickung war stets diskontinuierlich und fand nur am Zyklusanfang statt. Die Überschussschlammmentnahme fand unmittelbar im Anschluss der aktiven Phase statt. Hierdurch ließ sich das Schlammalter exakter einstellen. Durch dieselben Einstellungen der Prozessphasen beider Reaktoren wurde gewährleistet, dass die zufließenden Schmutzfrachtkonzentrationen weitestgehend gleich waren.

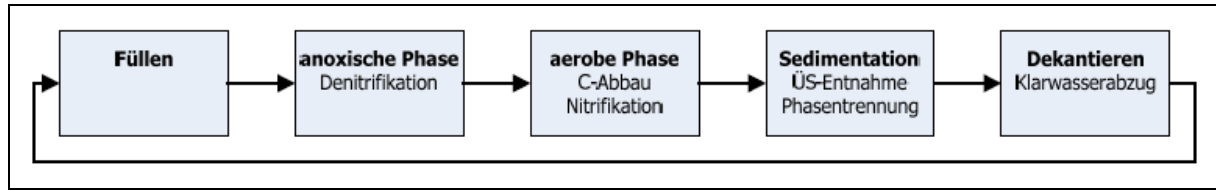


Abb. 7: Phasenfolge eines Zyklus.

Die ausführliche Beschreibung der Verfahrensweise des SBR wurde bereits von Schönherr et al. (2007 und 2009) veröffentlicht. Es wird daher nicht näher darauf eingegangen.

3.1.2 Regelung zur Anhebung der Säurekapazität

Zur Anhebung der Säurekapazität wurde handelsübliches Kalkhydrat verwendet. Das pulvrig gelieferte Kalkhydrat wurde mit Leitungswasser zu einer 5 Gew%-igen Kalkmilch angesetzt. Diese wurde in einem neben dem Versuchsreaktor stehenden Kalksilo gespeichert und unter ständigem Rühren in Suspension gehalten.

Mittels einer Dosierpumpe wurde die erforderliche Menge Kalkmilch zugegeben, so dass sich nach der reaktiven Phase die vorgegebene Konzentration an Säurekapazität einstellte. Die Zugabe erfolgte stets nur einmal im Zyklus während der Prozessphase Denitrifikation. Hier war durch das eingeschaltete Rührwerk eine schnelle und gute Durchmischung gewährleistet. Die zugegebene Menge wurde über die Laufzeit der Dosierpumpe gesteuert.

Die Einstellung der Säurekapazität mittels Zugabe von Kalkhydrat fand nur im Versuchsreaktor statt, so dass sich im Referenzreaktor die abwasserbedingte Säurekapazität einstellen konnte.

3.1.3 Versuchseinstellungen

In Tab. 1 sind die Betriebszeiten der einzelnen Prozessphasen sowie die Regelung zur Anhebung der Säurekapazität während der Praxisversuche aufgeführt. Bis auf die Angaben, die die Regelung zur Anhebung der Säurekapazität betreffen, gelten die Angaben für beide Reaktoren gleichermaßen.

Datum	Zyklus	V_R [m ³]	f_A [%]	t_F [min]	t_D [min]	t_N [min]	$t_{ÜS}$ [min]	t_{Sed} [min]	t_{Dek} [min]	t_{Still} [min]	SK_{Soll} [mol/m ³]
24.06.08	45	5,4	37	30	90	240	0,5	60	55	4,5	4,0
29.08.08	241	5,4	37	30	90	240	1,0	60	55	4,0	3,5
02.12.08	593	5,4	37	25	90	367	1,0	60	55	2,0	3,5
03.03.09	807	5,4	37	25	90	367	0,5	60	55	2,5	3,5
16.04.09	867	5,4	37	25	60	277	1,2	60	55	1,8	3,5
27.05.09	990	5,4	37	25	90	247	1,1	60	55	1,9	3,5
08.07.09	1117	5,4	37	25	90	247	1,1	60	55	1,9	4,0
24.08.09	1258	5,4	37	30	90	240	1,5	60	55	3,5	3,5
23.09.09	1345	5,4	37	30	90	240	1,5	60	55	3,5	4,0

Tab. 1: Einstellungen der Prozessphasen der SB-Reaktoren während des Versuchszeitraums.

Vorgabe für die Versuchseinstellungen war nur die Regelung der Säurekapazität im Versuchsreaktor auf einen bestimmten Sollwert (SK_{Soll}). Die Einstellungen der SBR-Steuerung basierten nicht auf gezielten Versuchseinstellungen, sondern auf der Maßgabe möglichst gleicher Milieubedingungen (Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Schlammalter, Anfangskonzentration usw.). In beiden Reaktoren zu gewährleisten. Deshalb waren auch Beschickungsstrategie, Zykluszeiten, Betriebssteuerung und die Sauerstoffkonzentration während der Belüftung in beiden Reaktoren synchron eingestellt.

Durch den jahreszeitlich bedingten Abfall der Abwassertemperaturen und der dadurch verlangsamten biologischen Aktivität wurde in den Wintermonaten (Dezember 2008 bis Mitte März 2009) die Zyklusdauer von acht auf zehn Stunden angehoben. Somit konnte eine vollständige Nitrifikation in den Reaktoren sichergestellt werden.

3.2 Betrieb der Anlage

Zu Beginn des Forschungsvorhabens mussten aufgrund der langen Stillstandszeit der Anlage zwischen dem Forschungsvorhaben 14226 N (Säurekapazität I) und dem Forschungsvorhaben 15427 N (Säurekapazität II) sämtliche Geräte gewartet werden. Dies beinhaltete beispielsweise den Verschleißteilwechsel, die Überprüfung der Sicherungen und die Überarbeitung der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik. Die Wartung der Geräte und die Überarbeitung der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik erfolgten mittels Auftragsvergabe. Da die Reaktoren nach Abschluss der ersten Forschungsarbeit (Säurekapazität I) entleert wurden, mussten beide Reaktoren zu Beginn des Untersuchungszeitraumes mit belebtem Schlamm der Kläranlage Viechtach angeimpft werden.

Während des gesamten Versuchszeitraumes musste die Anlage in regelmäßigen Abständen (etwa zehn Tage) kontrolliert und gegebenenfalls gewartet werden. Diese Aufgaben beinhalteten beispielsweise die Reinigung der Membranen und Schläuche sowie die Kalibrierung der Messgeräte.

Aus den Erfahrungen des ersten Forschungsvorhabens konnte eine geringer werdende Nitrifikationsrate während der Wintermonate abgeleitet werden. Diese Tatsache führte zu dem Entschluss, die kontinuierlichen Probenahmen bzw. Messungen während der Wintermonate einzustellen und die Messgeräte auszuschalten. Dies beinhaltete auch die Einstellung der Kalkhydratdosierung. Die Membranen des Probenahmesystems wurden aus dem Reaktor heraus genommen, gesäubert und anschließend in einem Wasserbad eingelagert. Dies war notwendig, da die Membranen vor dem Austrocknen und somit vor dem Verlust ihrer Filtereigenschaft geschützt werden mussten. Mit Beginn der kontinuierlichen Messungen Anfang März 2009 wurden die Membranen wieder in das Probenahmesystem eingesetzt und die Messgeräte in Betrieb genommen.

Die Daten aus dem MemoGraphen mussten regelmäßig ausgelesen werden.

Während des gesamten Versuchszeitraumes kam es aufgrund interner Zusatzbelastungen auf der Kläranlage und einer Störung der Kalkhydratdosierung zweimal zu einem unausgewogenen Verhältnis zwischen dem Versuchs- und dem Referenzreaktor. Durch Entfernung des belebten

Schlammes aus dem Versuchsreaktor und erneutes Animpfen des Versuchsreaktors mit dem belebten Schlamm des Referenzreaktors konnte das Gleichgewicht zwischen beiden Reaktoren wieder hergestellt werden.

3.3 Datenerfassung

Sämtliche Messgeräte, welche schon im ersten Forschungsvorhaben die Grundlage der Untersuchungen bildeten, konnten auch in diesem Projekt weiterverwendet werden.

In jedem SB-Reaktor wurden kontinuierlich pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und Redoxpotential gemessen. Diese Daten wurden im Minutenintervall auf den Datenlogger (MemoGraph) im Messcontainer aufgezeichnet. Darüber hinaus wurden während des gesamten Versuchszeitraums die Nitratstickstoffkonzentration (mg/l), die Ammoniumstickstoffkonzentration (mg/l), der Trockensubstanzgehalt (g/l) und die Säurekapazität (mmol/l) der filtrierten Abwasserprobe gemessen. Da die hierfür erforderlichen Messgeräte und die Filtrationseinheit zur Probenahme nur einfach vorhanden waren, wurde zu Beginn der Untersuchungen entschieden, dass für dieses Forschungsvorhaben nicht der Verlauf der einzelnen Messwerte in beiden Reaktoren zielführend ist, sondern dass die Säurekapazitätsmessung im Versuchsreaktor und die darauf aufbauende Kalkhydratdosierung zur Einstellung der Säurekapazität maßgebend ist. Eine zusätzliche Absicherung der genannten Parameter in beiden Reaktoren wurde durch Handmessungen (Bestimmung der abwasserrelevanten Parameter im Labor) während der Probenahmen im gesamten Versuchszeitraum gewährleistet. Aus diesen Gründen blieb die kontinuierliche Messung der Nitratstickstoffkonzentration (mg/l), der Ammoniumstickstoffkonzentration (mg/l), des Trockensubstanzgehaltes (g/l) und der Säurekapazität auf den Versuchsreaktor beschränkt.

Da eine ausführliche Beschreibung der Messgeräte und deren Messprinzipien bereits in Schönherr et al. (2007) und Schönherr (2009) veröffentlicht wurde, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen.

3.4 Probenahme und –aufbereitung

3.4.1 Halbtechnische Anlage (SBR)

Die SB-Reaktoren wurden über 19 aufeinander folgende Monate (Anfang April 2008 bis Ende Oktober 2009) betrieben. Im gesamten Untersuchungszeitraum wurden acht auswertbare Messserien durchgeführt. Voraussetzung jeder Probenahme waren stabile Prozessbedingungen. Daher wurde nach jeder neuen Einstellung der Prozessphasen (siehe Tab. 1) oder jedem Animpfen der Reaktoren eine Dauer von ca. zwei Schlammaltern abgewartet, bevor eine Messserie durchgeführt wurde. Zum Zeitpunkt zweier Messserien waren die Betriebsbedingungen für eine Probenahme aufgrund interner Zusatzbelastungen auf der Kläranlage Viechtach und einer Störung der Kalkhydratdosierung nicht gegeben. Bei diesen Messserien (Messserie 5 und 8) fand keine Probenahme statt. Insgesamt konnten 17 Messzyklen beprobt werden (Tab. 2).

Messserie	Datum	Messzyklus
1	24.-25. Juni 2008	45, 48
2	26.-28. August 2008	231, 234, 237
3	07.-08. Oktober 2008	397, 401
4	18.-19. November 2008	537, 542
5	15.-16. April 2009	keine Probenahme
6	26.-27. Mai 2009	987, 990
7	07.-08. Juli 2009	1113, 1116
8	18.-19. August 2009	keine Probenahme
9	22.-23. September 2009	1341, 1344
10	27. – 28. Oktober 2009	1446, 1449

Tab. 2: Zusammenstellung der Messserien bzw. Messzyklen im Versuchszeitraum.

Die Probenahmen zur Bestimmung der gelösten Spurenstoffe im Abwasser erfolgten sowohl zehn Minuten nach Beginn der Denitrifikationsphase, da hier der Reaktor vollständig durchmischt war, und zu Beginn der Dekantierphase. Zusätzlich wurde am Ende der Nitrifikation eine Schlammprobe zur Bestimmung der Konzentration adsorbierter organischer Spurenstoffe entnommen. Die Abwasserproben wurden auch auf abwassertechnische Parameter wie beispielsweise CSB, Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff untersucht. Die Probenahmen erfolgten für beide Reaktoren gleichermaßen und zum gleichen Zeitpunkt.

Nach den ersten Probenahmen stellte sich heraus, dass bei einigen Spurenstoffen bereits in den ersten zehn Minuten der Denitrifikation Konzentrationsänderungen stattfanden. Die hier gemessene Konzentration entsprach somit nicht, wie vorher angenommen, der Ausgangskonzentration. Aus diesem Grund wurde ab der vierten Messserie eine Mischprobe aus den zwei vorhergehenden Zyklen sowie dem Zulauf der Messserie hergestellt und der Konzentration am Zyklusbeginn gleichgesetzt. Abb. 8 verdeutlicht den Volumenanteil des Reaktorablaufs an der Mischprobe. Für eine ideal zusammengesetzte Mischprobe müssten 10 Zyklen zur Herstellung der Mischprobe verwendet werden. Mit den betrachteten drei Zyklen wird allerdings eine ausreichende Genauigkeit erzielt. Ein Liter der Mischprobe setzt sich aus 249,6 ml Ablauf des betrachteten Zyklus, 370,4 ml Ablauf des vorherigen Zyklus (Zyklus -1), 233,2 ml Ablauf von „Zyklus -2“ sowie 146,8 ml Ablauf von „Zyklus -3“ zusammen.

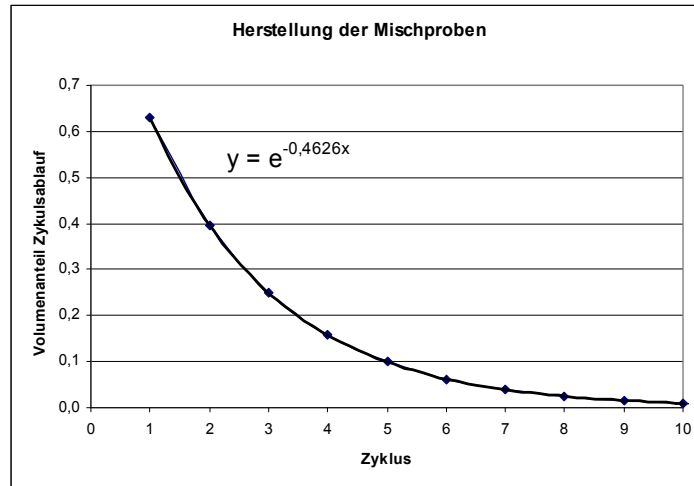


Abb. 8: Volumenanteil des Zyklusablaufs an der Mischprobe.

Die Probenahmen erfolgten als Stichproben zu den angegebenen Zeitpunkten. Abb. 9 soll anhand der Metoprolol-Konzentration im Referenzreaktor nochmals die Notwendigkeit der Mischprobeneinführung verdeutlichen.

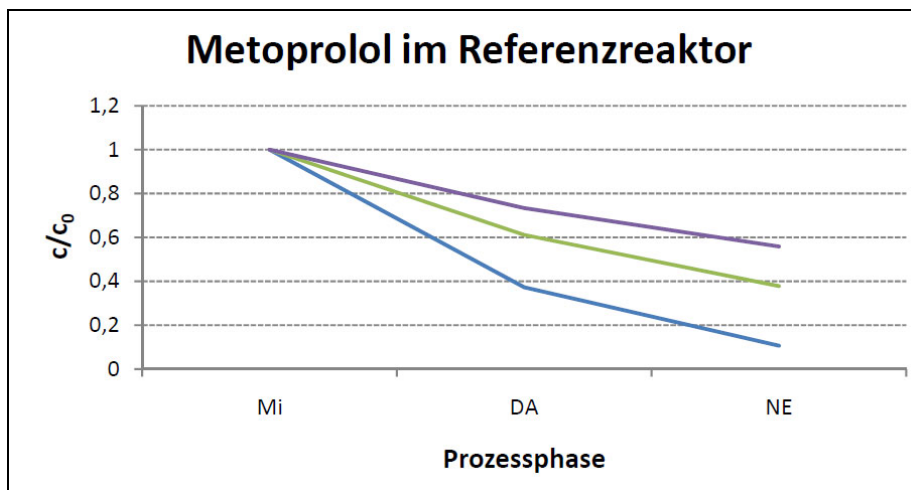


Abb. 9: Verlauf von Metoprolol im RR; Mi (Mischprobe), DA (Denitrifikationsanfang), NE (Nitrifikationsende).

Dargestellt ist beispielhaft der Verlauf der Konzentrationen von Metoprolol am Anfang der Denitrifikation (DA) und am Ende der Nitrifikation (NE) im Verhältnis zur Ausgangskonzentration (Mi) im Versuchsreaktor. Bereits während der ersten zehn Minuten der Denitrifikation konnten teilweise starke Konzentrationsänderungen gegenüber der Ausgangskonzentration festgestellt werden. Beispielsweise verringerte sich bei der blau dargestellten Messserie die Ausgangskonzentration in den ersten zehn Minuten der Denitrifikation um etwa ein Drittel.

Die Abwasserproben zur Bestimmung der organischen Schadstoffe wurden direkt nach den Probenahmen auf der Kläranlage über 1 µm Glasfaserrundfilter mittels Unterdruck filtriert. Nach der Filtration wurden die Abwasserproben in mit der Abwasserprobe vorgespülte Braunglaseng-

halsflaschen gefüllt und luftdicht verschlossen. Das Filtrat wurde gekühlt gelagert und transportiert. In Abb. 10 ist die Apparatur zur Filtration der Abwasserprobe dargestellt.



Abb. 10: *Aufbereitung der Abwasserprobe.*

Die Schlammproben wurden über einen Faltenfilter filtriert (Abb. 11). Der Schlamm wurde vor Ort eingefroren und gekühlt transportiert.



Abb. 11: *Aufbereitung der Schlammprobe.*

3.4.2 Kläranlage Viechtach

Ergänzend zu den Messserien auf der halbtechnischen Versuchsanlage wurden Messkampagnen auf der Kläranlage Viechtach durchgeführt.

Auf der Kläranlage Viechtach wird schon seit mehreren Jahren Kalkhydrat zur Stützung der Säurekapazität und des pH-Wertes eingesetzt. Die Untersuchung des potentiellen Einflusses durch Stützung der Säurekapazität auf die Elimination von organischen Spurenstoffen auf der Kläranlage

Viechtach sowie eine Gegenüberstellung dieser Versuchsergebnisse mit den Ergebnissen der halbertechnischen Anlage schien daher sinnvoll.

Die Kläranlage der Stadt Viechtach ist für etwa 30.000 EW ausgelegt. Tatsächlich belastet wird sie jedoch mit 18.000 bis 22.000 EW. Die Entwässerung erfolgt im Mischkanalsystem. Elemente der Vorreinigung der Kläranlage sind Rechen, belüfteter Sandfang mit Fettabscheider und Vorklärbecken (rechteckig mit Schildräumer). Die biologische Reinigungsstufe wird zweistraßig mit vorgeschalteter Denitrifikation und anschließender Nitrifikationsstufe betrieben. Der Überschussschlamm wird meistens morgens dem Zulauf zugeführt und in der Regel zweimal täglich zusammen mit dem Primärschlamm aus dem Vorklärbecken abgezogen. Der anfallende Primär- und Sekundärschlamm wird anaerob, mesophil stabilisiert und anschließend in drei Schlammstapelbehältern zwischengelagert. Der ausgefaulte Nassschlamm wird zweimal pro Jahr über Lohnentwässerer entwässert. Das dabei anfallende Filtratwasser wird dem Kläranlagenzulauf zurückgeführt.

Zum Ende des Forschungsvorhabens wurden die Ergebnisse der SBR-Versuche auf die großtechnische Kläranlage übertragen und an zehn aufeinander folgenden Tagen im November 2009 (13.11. – 22.11.2009) untersucht. Mit Hilfe von Probenehmern wurden mengenproportionale 24-h Mischproben vom Kläranlagenzulauf (Zulauf zur Belebung) und Kläranlagenablauf genommen. Die hydraulische Aufenthaltszeit beträgt bei Trockenwetter in der Kläranlage ca. 22 h, weshalb die 24-h Zulaufmischprobe des Probenahmetages annähernd der 24-h Ablaufmischprobe des Folgetages zugeordnet werden konnte.

Die Abwasserproben wurden anschließend, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, aufbereitet. Während ein Teil der Abwasserprobe für die Analyse der organischen Spurenstoffe herangezogen wurde, wurde der andere Teil für die abwassertechnischen Analysen zur Ermittlung der Nährstoffbelastung bzw. der Reinigungsleistung hinsichtlich Nährstoffe verwendet.

3.5 Angewandte Analyseverfahren

3.5.1 Analytik der relevanten Abwasserparameter

Die Abwasserproben wurden auf folgende abwasserrelevante Parameter untersucht. Die Untersuchung wurde nach den entsprechenden DEV-Vorschriften durchgeführt:

- pH-Wert nach DEV C5
- Leitfähigkeit nach DEV C8
- Temperatur nach DEV C4
- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) photometrisch mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest gemäß DEV H 45
- Nitratstickstoff (NO_3^- -N) photometrisch mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest
- Ammoniumstickstoff (NH_4^+ -N) photometrisch mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest
- Säurekapazität ($K_{S4,3}$) nach DEV H7
- Basekapazität ($K_{B8,2}$) nach DEV H7
- Calciumionenkonzentration mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest
- Magnesiumionenkonzentration mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest
- Gesamthärte mittels zertifiziertem Hach/Lange Schnelltest

3.5.2 Analytik der organischen Spurenstoffe

3.5.2.1 Probenvorbereitung der Schlammproben

Gefriertrocknung

Die Klärschlämme wurden mit Hilfe einer BETA 1-16 Gefriertrocknungsanlage (Firma Martin Christ GmbH, Osterode) gefriergetrocknet.

Während der Gefriertrocknung wird der Probe das Wasser durch Sublimation entzogen. Die Klärschlämme wurden auf etwa -40 °C eingefroren und unter Vakuum langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt. Dabei geht das in der Probe enthaltene Eis direkt in den gasförmigen Zustand über und ermöglicht so eine schonende Trocknung des Klärschlammes.

Ultraschallextraktion

Für die Ultraschallextraktion wurden ca. 500 mg des gefriergetrockneten Klärschlammes eingewogen. Nach der Zugabe der internen Standards wurde die Extraktion im Ultraschallbad mit 4 und 2 ml Methanol, gefolgt von zweifacher Zugabe von jeweils 2 ml Aceton durchgeführt. Das Extrakt wurde unter Stickstoffstrom eingeengt und für die Analytik in deionisiertem Wasser bei pH 3 aufgenommen.

Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction - ASE)

Neben der Ultraschallextraktion der Schlammproben wurde auch die beschleunigte Lösungsmittelextraktion mit der ASE 200 (Fa. Dionex, Idstein) eingesetzt. Dazu wurden ca. 0,5 g des gefriergetrockneten Klärschlammes mit Diatomeenerde in die Extraktionszellen eingewogen, mit internem Standard versetzt und bei erhöhtem Druck und Temperatur ($p=100$ bar, $T=100^\circ$ C) ein Lösungsmittelauszug mit einem 1:1 Gemisch von Acetonitril und deionisiertem Wasser hergestellt.

Festphasenextraktion

Probenaufreinigung und –anreicherung der mittels Ultraschallextraktion bzw. ASE erhaltenen Extrakte erfolgte mittels der in Kapitel 3.5.2.2 beschriebenen Festphasenextraktionsmethoden.

3.5.2.2 Probenvorbereitung der Abwasserproben

Zur Entfernung von Schwebstoffen und Stabilisierung der Abwasserproben erfolgte direkt nach der Probenahme vor Ort eine Filtration über einen $1\ \mu\text{m}$ Glasfaserfilter (Pall GmbH, Dreieich). Die Weiterbehandlung der vorbereiteten Abwasserproben war abhängig von den zu untersuchenden Substanzen.

Manuelle Probenvorbereitung

100 ml der Probe wurden mit HCl auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und anschließend mit den internen Standards (Ibuprofen- d_3 , Cyclophosphamid- d_6 , $^{13}\text{C}_6$ -Sulfamethazin, Diclofenac- d_4 und $^{13}\text{C}_3$ -Ciprofloxacin) versetzt. Die nachfolgende Festphasenextraktion wurde mit einer 500 mg Strata-XL Kartusche (Fa. Phenomenex, Aschaffenburg) durchgeführt. Die einzelnen Schritte der Festphasenextraktion umfassten:

- | | |
|--------------------|---|
| 1. Konditionierung | 5 ml Methanol, 5 min. einwirken lassen |
| 2. Equilibrierung | 5 ml deionisiertes Wasser (pH 3) |
| 3. Probenaufgabe | 200 bis 1000 mL über PTFE – Schlauch ansaugen |
| 4. Waschschrift | 5 ml Wasser mit 5 % MeOH |
| 5. Trocknung | 5 min. |
| 6. Elution | 3 x 3 ml Methanol, anschließend 5 min. trocknen |

Der Extrakt wird bei 40°C im Stickstoffstrom bis fast zur Trockne eingengt und mit 1 ml mobiler Phase (H_2O mit 0,1 % HCOOH : ACN mit 0,1 % HCOOH , 95 : 5) versetzt.

Automatische Festphasenextraktion

Nach der pH-Wert Einstellung und der Zugabe der entsprechenden internen Standards wurden alle Proben mittels Festphasenextraktion mit Hilfe des in Abb. 12 dargestellten automatischen Festphasenextraktionssystems SPE-DEX®4790 (Fa. Horizon Technologies, Salem, New Hampshire, USA) aufgereinigt. Das System besteht aus zwei Hauptkomponenten: dem Controller und der

Extraktionseinheit. Es können mehrere Behälter mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln angeschlossen werden. Die im Controller einprogrammierten Aufbereitungs- und Extraktionseinstellungen werden vom System automatisch durchgeführt. Die manuelle Probenaufbereitung wurde wie folgt an das automatische System angepasst:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. pre-wet step 1 | Methanol (5 min Wartezeit) |
| 2. soak time | 5 min |
| 3. air dry time | 4 sek |
| 4. pre-wet step 2 | deionisiertes Wasser (pH 3) |
| 5. solvent soak time | 5 min |
| 6. air dry time | 4 sek |
| 7. wash step | 5 % Methanol (pH 3) zur Entfernung der Matrix |
| 8. solvent soak time | 30 sek |
| 9. air dry time | 30 sek |
| 10. air dry time for filtered disks | 5 min |
| 11. rinse step | zweimaliges Spülen mit jeweils 7,8 ml Methanol, danach mit 7,8 ml Ethylacetat |
| 12. solvent soak time | 5 min |
| 13. air dry time | 10 sek |
| 14. air dry time | 5 min |

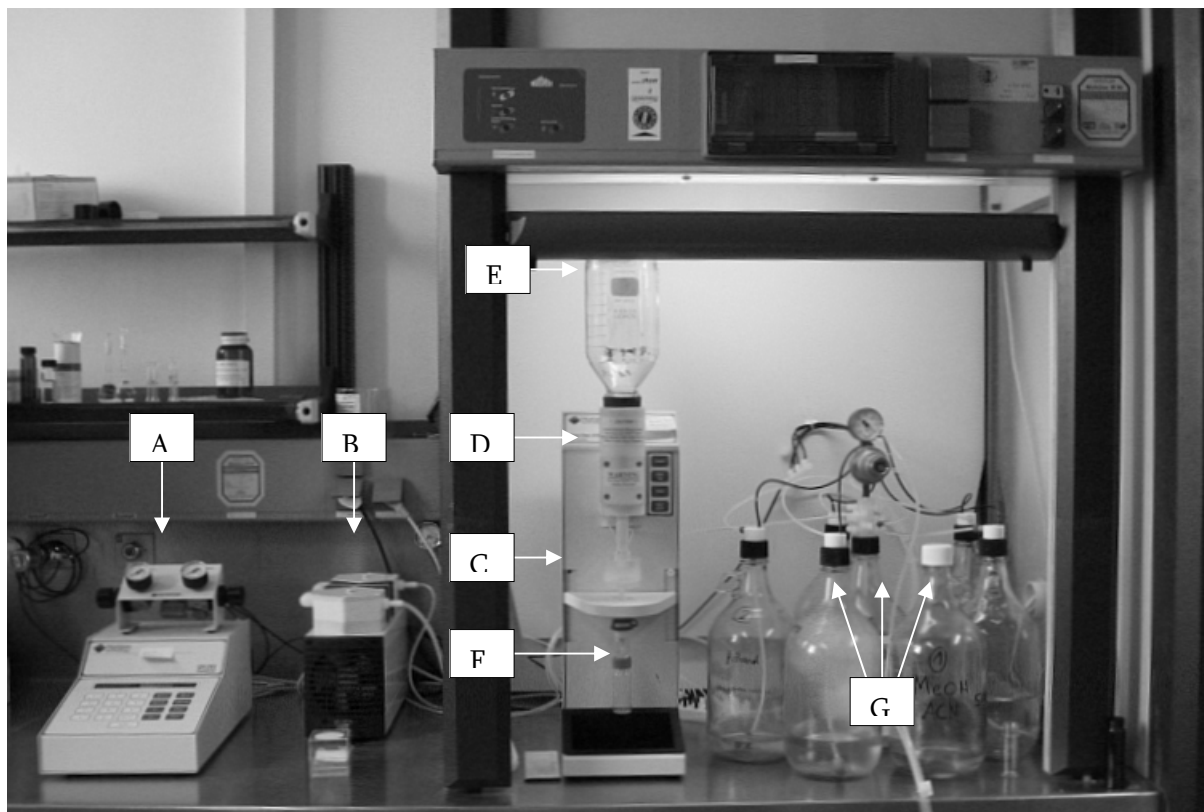


Abb. 12: Automatisches Festphasenextraktionssystem (SPE-DEX[®] 4790) der Firma Horizon bestehend aus: A) Controller, B) Pumpe, C) SPE-Disk Halter, D) Lösemittelzugabe, E) Halterung für die Probenflasche, F) Sammelbehälter Extrakt und G) Lösemittelflaschen.

Es wurde eine Validierung der entwickelten automatischen Festphasenextraktion durchgeführt. Dazu wurden die Auswirkungen von unterschiedlichen pH-Werten, die Variation von Festphasenmaterialien (s. Abb. 13) oder der Einfluss unterschiedlicher Lösemittel untersucht. Zur Optimierung der Extraktion mittels des HORIZON Systems wurden die Einstellmöglichkeiten wie beispielsweise Druck oder „soak time“ so angepasst, dass hohe Wiederfindungsraten und reproduzierbare Messdaten ermittelt wurden. In Abb. 14 sind die Wiederfindungsraten der optimierten, automatischen Festphasenextraktion dargestellt.

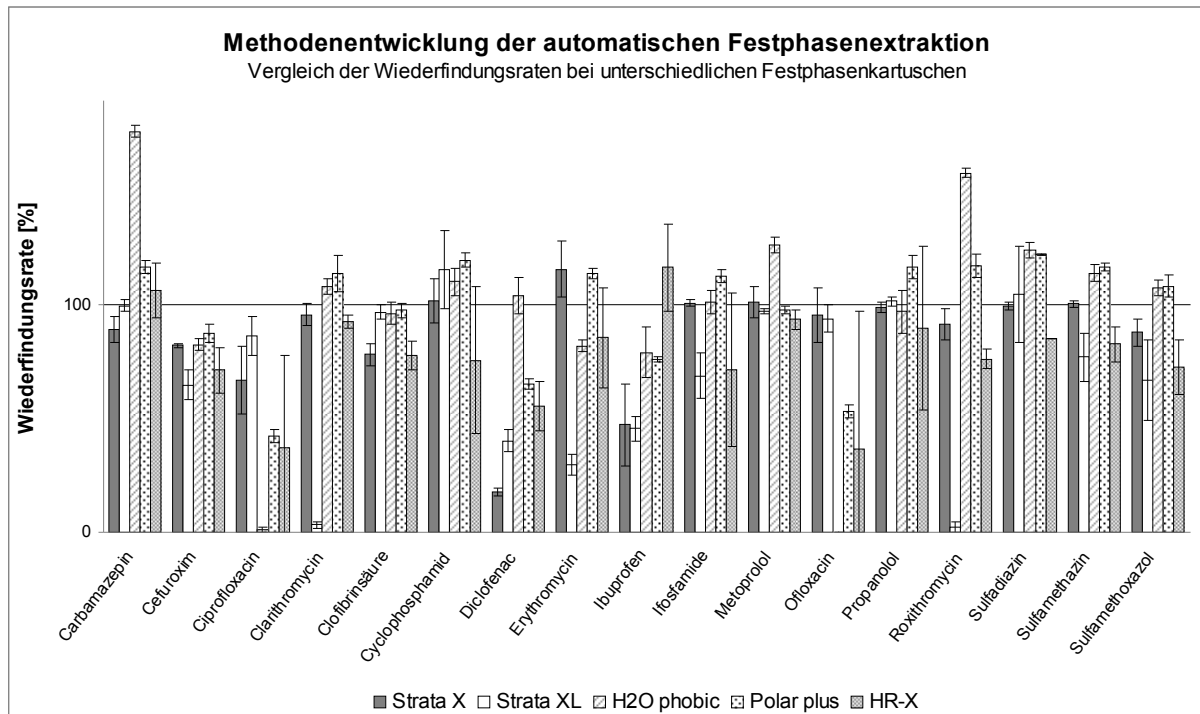


Abb. 13: Wiederfindungsraten unterschiedlicher Festphasenkartuschen.

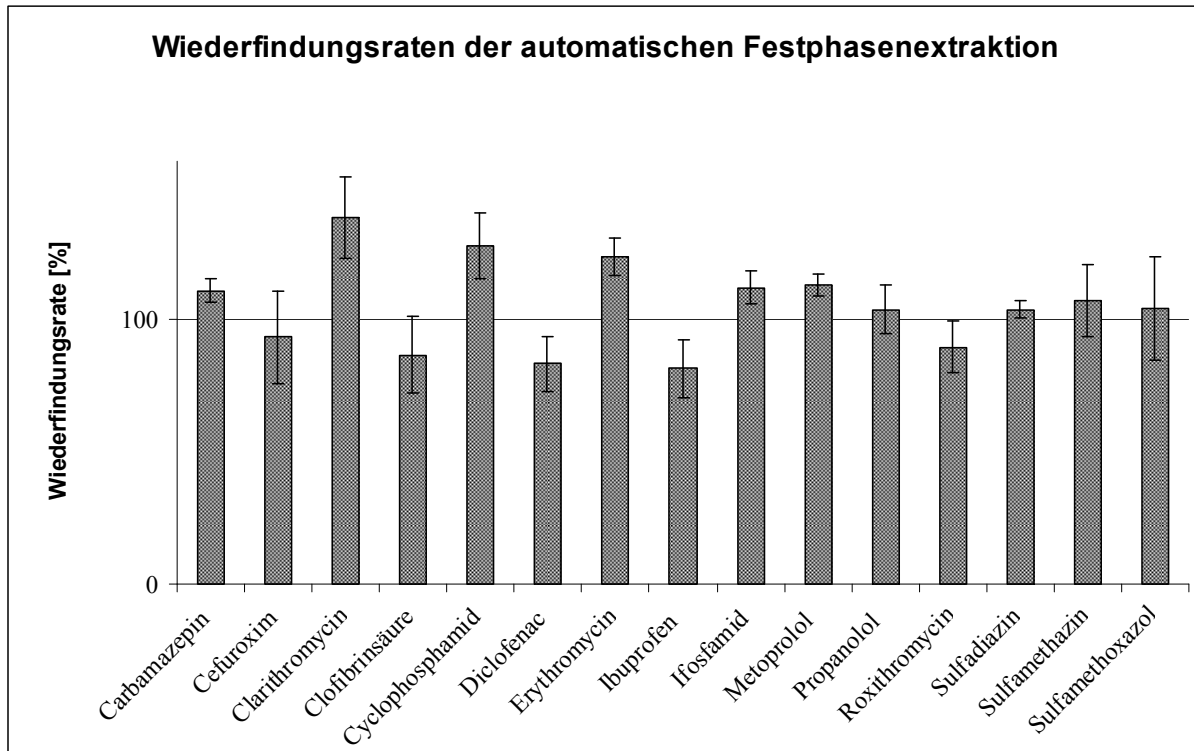


Abb. 14: Wiederfindungsrate der optimierten, automatischen Festphasenextraktion mit der H_2O phobic Speedisk.

3.5.2.3 Messmethode Arzneimittel (HPLC und MS Bedingungen)

Die analytische Bestimmung erfolgte mit nachfolgend aufgeführter LC-MS/MS:

Autosampler: HTS PAL mit Cool Stack (CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz)

Pumpe: 1100 Series mit Degasser (Agilent Technologies GmbH, Waldbronn, Deutschland)

Säulenofen: Jetstream Plus (VDS optilab, Berlin, Deutschland)

MistraSwitch (MayLab Analytical Instruments, Wien, Österreich)

MS: API 3000 (Applied Biosystems / MDS Sciex, Darmstadt, Deutschland)

Alle analytischen Methoden im negativen und positiven Messmodus zur Bestimmung der Arzneimittel-Methode wurden mit einer Synergi 4u Polar-RP, 150 x 2 mm, 4 μ m Trennsäule (Fa. Phenomenex, Aschaffenburg) durchgeführt. Die Ofentemperatur betrug jeweils 35 °C. Die mobile Phase setzte sich aus den Lösemitteln A (H_2O) und B (Acetonitril) zusammen. Beiden Lösemitteln war ein Anteil von 0,1 % (v/v) Ameisensäure zugesetzt. Das Injektionsvolumen betrug 50 μ l.

Im negativen Messmodus betrug die Flussrate 300 μ l/min. Der Lösemittelgradient ist in Tab. 3 angegeben.

Zeit (min)	Flussrate ($\mu\text{l}/\text{min}$)	A (%)	B (%)
0,1	300	80	20
0,5	300	80	20
4,0	300	50	50
6,0	300	50	50
8,0	300	20	80
10,0	300	5	95
10,5	300	80	20
15,0	300	80	20

Tab. 3: Flussrate und Gradient der mobilen Phase im negativen Messmodus.

In der Elektrospray-Ionenquelle wurden die Gaseinstellungen für Nebulizer 12 und Curtain Gas 10 gewählt. Die Temperatur der Ionenquelle betrug $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, die angelegte Spannung -4500 V . Die MS-Parameter sind in Tab. 4 dargestellt.

Substanz	Masse Q1 [amu]	Masse Q3 [amu]	DP [V]	FP [V]	CE [eV]	CXP [V]
Acetylsalicylsäure	179	137	-51	-300	-10	-9
Bezafibrat	360	274	-56	-260	-24	-15
Cefuroxim	423	207	-51	-320	-18	-15
Clofibrinsäure	213	127	-46	-230	-22	-15
Diclofenac	294	250	-51	-240	-16	-17
Ibuprofen	205	161	-61	-350	-10	-11
Valproinsäure	143	97	-66	-350	-6	-5

Tab. 4: Massenübergänge und MS-Einstellungen der einzelnen Substanzen im negativen Messmodus.

Im positiven Messmodus betrug die Flussrate $350\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$. Die Zusammensetzung der mobilen Phase ist in Tab. 5 angegeben.

Zeit (min)	Flussrate ($\mu\text{l}/\text{min}$)	A (%)	B (%)
0,1	350	95	5
2,0	350	95	5
6,0	350	70	30
10,0	350	70	30
15,0	350	5	95
19,0	350	5	95
19,5	350	95	5
25,0	350	95	5

Tab. 5: Gradient der mobilen Phase im positiven Messmodus (Pharmaka allgemein)

Als Gaseinstellungen für Nebulizer und Curtain Gas wurden 10 bzw. 12 gewählt. Die Temperatur der ESI-Quelle betrug $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, die angelegte Spannung 5000 V . Alle Substanzen und die dazugehörigen Messparameter sind in Tab. 6 aufgeführt.

Substanz	Masse Q1 [amu]	Masse Q3 [amu]	DP [V]	FP [FP]	CE [eV]	CXP [V]
Allopurinol	137	110	91	370	29	8
Amoxicillin	366	114	46	310	31	8
Phenazon	189	77	56	210	53	6
Bendroflumethiazid	422	91	101	370	61	6
Bisoprolol	327	116	26	110	25	9
Carbamazepin	237	194	91	120	25	14
Ciprofloxacin	332	288	56	340	27	20
Clarithromycin	749	158	86	70	41	10
Cyclophosphamid	261	140	31	60	31	10
Erythromycin	735	158	56	230	45	14
Erythromycin-H ₂ O	716	558	51	250	21	40
Fenofibrat	361	75	51	190	113	6
Fenofibrinsäure	319	233	96	300	23	18
Ifosfamid	261	92	30	200	37	8
Metoprolol	268	116	80	350	30	15
Ofloxacin	362	318	61	340	27	24
Oxcarbazepin	253	180	91	360	43	12
Propranolol	260	116	76	280	25	8
Propylphenazon	231	189	71	190	31	14
Roxithromycin	838	158	66	290	49	12
Sotalol	273	213	31	110	27	16
Sulfadiazin	251	156	36	230	23	12
Sulfamethazin	279	92	41	150	45	6
Sulfamethoxazol	254	156	71	350	23	12
Tramadol	264	58	80	350	30	15

Tab. 6: Massenübergänge und MS-Einstellungen im positiven Messmodus (Pharmaka allgemein).

3.5.2.4 Messmethode Röntgenkontrastmittel (RKM)

50 bis 100 ml der Probe sind mit HCl auf einen pH-Wert von 7 eingestellt worden. Die Festphasenextraktion erfolgte manuell über eine 200 mg ISOLUTE ENV+ Kartusche (Biotage, Uppsala, Schweden). Die Festphasenextraktion umfasste folgende Schritte:

1. Konditionierung 5 ml Methanol, 5 min. einwirken lassen
2. Equilibrierung 5 ml deionisiertes Wasser pH 7 Wasser
3. Probenaufgabe über PTFE – Schlauch ansaugen
4. Trocknung 5 min.
5. Elution 3 x 3 ml Methanol anschl. 5 min. trocken saugen

Der Extrakt wird bei 40 °C im Stickstoffstrom zur Trockne eingengt und mit 1 ml Ammoniumacetat (10 mmol, pH 7) versetzt.

Alle Röntgenkontrastmittel werden mittels LC-MS/MS im positiven Messmodus bestimmt. Die Trennung der Analyten erfolgte auf einer Shimpack XR-ODS, 50 mm x 3 mm, 2,2 µm HPLC-Säule

(Shimadzu, Duisburg). Die Trennsäule wurde auf eine Temperatur von 30° C aufgeheizt. Das Injektionsvolumen betrug 20 µl. Die Zusammensetzung der mobilen Phase und die Flussrate sind Tab. 7 zu entnehmen. Die verwendeten Lösemittel waren deionisiertes Wasser mit 4 mmol Ammoniumacetat (pH 4) (A) und Acetonitril (B).

Zeit (min)	Flussrate (µl/min)	A (%)	B (%)
0,1	300	95	5
1,0	300	95	5
5,0	300	60	40
7,0	300	60	40
7,5	300	95	5
10	300	95	5

Tab. 7: Gradient der mobilen Phase (RKM)

Als Gaseinstellungen für Nebulizer und Curtain Gas wurden 12 bzw. 8 gewählt. Die Temperatur der ESI-Quelle betrug 450 °C, die angelegte Spannung 5000 V. Alle Substanzen und die dazugehörigen Messparameter sind in Tab. 8 aufgeführt.

Substanz	Masse Q1 [amu]	Masse Q3 [amu]	DP [V]	FP [V]	CE [eV]	CXP [V]
Iopromid	792	573	101	370	35	36
Iomeprol	778	405	101	360	57	32
Iopamidol	778	559	101	375	33	40
Amidotrizoesäure	615	361	86	330	25	26

Tab. 8: Massenübergänge und MS-Einstellungen (RKM).

3.5.2.5 Messmethode Nonylphenole

Zu 100 ml Probe wurden 2 mL Citratpuffer und der in Aceton gelöste interne Standard (4-n-Nonylphenol) zugegeben. Die 200 mg SDB-Kartuschen (Mallinckrodt Baker, Deventer, Niederlande) wurden zunächst mit dem Extraktionsmittel (MTBE:Toluol, 1:2) gewaschen und dann mit 6 ml Methanol und 6 ml Wasser konditioniert. Die Proben wurden manuell angereichert und mit 6 ml n-Hexan gewaschen. Die Elution der Analyten erfolgte mit 6 ml Extraktionsmittel. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat 2 h getrocknet, anschließend im Stickstoffstrom bei 50 °C auf 1 ml eingengt und in HPLC Vials überführt. Zur Derivatisierung sind 60 µl TMSH-Lösung (0,25 M) in Methanol und 10 µl TEA-Lösung (10 %) in Toluol zugegeben worden. Die Derivatisierung erfolgte für 1 h bei 70 °C im GC Ofen.

Die analytische Bestimmung erfolgte mit GC-MS. Das System bestand aus einem Trace GC Ultra mit Thermo PTV-Injektor 816, einem DSQ Quadrupolmassenspektrometer (Thermo Scientific, Dreieich) sowie einem TriPlus Autosampler. Zur Trennung wurde eine 30 m x 0,25 mm ID, Film BPX5 (0,25 µm) (Thermo Electron Corp, Austin, TX, USA) Säule verwendet. Die Transferline- und Quelltemperatur wurde auf 280° C eingestellt. Die Ionisierung erfolgte bei 70 eV bei einer dwell time von 40 ms. Der Temperaturgradient des Säulenofens kann Tab. 9 entnommen werden. Zur Quantifizierung von 4-Nonylphenol wurden die Massen 121, 149, 163, 177 [m/z] herangezogen.

Die Auswertung (Software Xcalibur) erfolgte mittels Internem Standard (4-n-Nonylphenol, Masse zur Quantifizierung 234 m/z).

	Rate	Temperatur	Haltezeit
Injektion		70° C	2 min
Rampe 1	14° C/min	130° C	
Rampe 2	30° C/min	180° C	
Rampe 3	7° C/min	220° C	
Rampe 4	30° C/min	280° C	10 min

Tab. 9: Ofenprogramm GC/MS Methode 4-Nonylphenol

3.5.2.6 Messmethode Flammenschutzmittel und Personal Care Produkte

Die Analyse der Flammenschutzmittel und Personal Care Produkte erfolgte mit der von Bester (2004) entwickelten Analysenmethode. Ein Liter der unfiltrierten Abwasserprobe wurde mit 10 ml Toluol versetzt und für 20 Minuten auf dem Magnetrührer bei einer Geschwindigkeit von 500 rpm durchmischt. Ein Aliquot von 100 µl internen Standardlösung mit jeweils 100 ng Xylolmoschuss-d₁₅ und Tri(n-butyl)phosphat-d₂₇ (Ehrenstorfer, Augsburg) ist der Wasserprobe zugegeben worden. Nach einer Separationszeit der organischen und wässrigen Phase von 30 Minuten wurde die organische Phase durch Einfrieren bei -20 °C über Nacht von Wasserrückständen befreit. Das Extrakt wurde bei einer Temperatur von 50 °C und einem Druck von 60 mbar auf ein Volumen von einem ml aufkonzentriert und mittels GC-MS analysiert.

Das GC-MS System bestand aus einem Trace GC Ultra mit Thermo PTV-Injektor und einem Quadrupolmassenspektrometer Finnigan Trace DSQ (Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland). Der Injektor wurde mit folgendem Temperaturprogramm betrieben: [Injektion] 115° C (0,1 s) □ [Evaporation] 12° C s⁻¹ □ [Transfer zur Trennsäule] 280° C (1,2 min) □ 1° C s⁻¹ □ [Reinigung] 300° C (7 min). Das Injektionsvolumen betrug 1 µl, der PTV wurde im splitless Modus betrieben. Zur Trennung wurde eine 15 m x 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke DB-5MS Säule (Fa. J&W Scientific, Folsom, USA) verwendet. Die Ionisierung erfolgte bei 70 eV bei einer dwell time von 40-75 ms. Der Temperaturgradient des Säulenofens kann Tab. 10 entnommen werden.

	Rate	Temperatur	Haltezeit
Injektion		100° C	1 min
Rampe 1	30° C/min	130° C	
Rampe 2	8° C/min	220° C	
Rampe 3	30° C/min	280° C	7 min

Tab. 10: Ofenprogramm GC/MS Methode Flammenschutzmittel und Personal Care Produkte.

In Tab. 11 sind die GC-MS-Quantifizierungsmassen aufgeführt.

Substanz	Masse 1	Masse 2
Tri-Isobutyl Phosphat (TiBP)	155	211
Iso-E-Super (OTNE)	191	219
Tri-n-butyl phosphat (TnBP)	155	211
Tris(2-carboxyethyl)phosphin (TCEP)	249	251
Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)	277	279
Galaxolide (HHCB)	243	258
Tonalide (AHTN)	243	258
Triclosan	288	290
Triclosan-Me	302	304
Galaxolide-Lacton (HHCB-Lacton)	257	272
Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	199	299
Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	279	167

Tab. 11: Quantifizierungsmassen der untersuchten Flammschutzmittel und Personal Care Produkte.

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Versuchsanlage

4.1.1 Allgemeine Abwasserparameter

Zur Ermittlung der allgemeinen Belastung mit Nährstoffen und der allgemeinen Reinigungsleistung wurden neben den organischen Spurenstoffen auch klassische Abwasserparameter wie CSB, Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) sowie die Säurekapazität ($\text{SK}_{4,3}$) und der pH-Wert aus den im Rahmen der Messkampagnen entnommenen Proben bestimmt. Neben den eigenen Erhebungen wurden darüber hinaus zur Ermittlung der Zulaufkonzentrationen Zahlenangaben aus dem Betriebstagebuch der Kläranlage Viechtach verwendet.

Für den Zulauf zur Versuchskläranlage bzw. den Ablauf des Vorklärbeckens wurde von Schönherr (2009) aus den Angaben des Betriebstagebuches der Kläranlage Viechtach eine mittlere CSB-Konzentration von 412 mg/l und eine mittlere $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 32 mg/l ermittelt.

Dem Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen in Bayern für das Jahr 2007 zufolge (DWA, 2007), lagen die mittleren Zulaufkonzentrationen für den CSB bei 503 mg/l. unter denen des landesweiten Durchschnitts. Dies ließe sich dadurch erklären, dass sich der Zulauf zur Versuchsanlage hinter dem Vorklärbecken befand, so dass ein Teil des CSB's, z. B. mit dem Primärschlamm aus dem Abwasser, bereits entfernt wurde.

In Tab. 12 und Tab. 13 sind die mittleren Konzentrationen von CSB, Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) sowie der Säurekapazität ($\text{SK}_{4,3}$) und des pH-Wertes zu Beginn und zum Ende der untersuchten Zyklen im Referenz- und Versuchsreaktor dargestellt. Zur Ermittlung der Mittelwerte wurden in beiden Reaktoren jeweils 17 Proben herangezogen.

	CSB [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	SK _{4,3} [mmol/l]	pH-Wert [-]
Zyklusbeginn RR	79,1	9,0	3,7	2,5	7,2
Zyklusende RR	49,7	0,7	10,2	1,4	6,8

Tab. 12: Abwassertechnische Parameter am Zyklusbeginn und Zyklusende im Referenzreaktor ($n = 17$).

	CSB [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	SK _{4,3} [mmol/l]	pH-Wert [-]
Zyklusbeginn VR	69,4	8,4	3,7	3,8	7,5
Zyklusende VR	38,4	0,3	10,8	3,5	7,4

Tab. 13: Abwassertechnische Parameter am Zyklusbeginn und Zyklusende im Versuchsreaktor ($n=17$)

Aus Tab. 12 und Tab. 13 geht hervor, dass die Messwerte der CSB-Konzentration und der NH₄-N-Konzentration zu Beginn des Zyklus in beiden Reaktoren deutlich unter denen vom Zulauf zur Versuchsanlage lagen. Dies lässt sich dadurch begründen, dass die Reaktoren nur etwa zu einem Drittel mit frischem Abwasser befüllt wurden. Das Austauschverhältnis (f_A) der Reaktoren lag bei 37 % (vgl. Tab. 1, S.13).

Der CSB-Abbau betrug im Mittel, bezogen auf die Zulaufprobe, beim Referenzreaktor 88 % und beim Versuchsreaktor 91 %. Für Ammoniumstickstoff belief sich der Abbau auf 98 % für den Referenzreaktor und auf 99 % für den Versuchsreaktor.

Nach dem Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen in Bayern (DWA, 2007) lagen bei den 1625 untersuchten Kläranlagen die CSB-Ablaufwerte unterhalb 30 mg/l und die NH₄-N-Ablaufwerte unterhalb 1,58 mg/l. Somit lag zumindest die mittlere CSB- Ablaufkonzentration in beiden Reaktoren geringfügig oberhalb des durchschnittlichen CSB-Ablaufwertes. Generell ist bei Kleinkläranlagen, wie es bei der Versuchsanlage in Viechtach der Fall ist, von einer schlechteren Reinigungsleistung gegenüber einer Großkläranlage auszugehen, so dass sich die etwas höheren Ablaufwerte der Versuchsanlage begründen lassen. Dennoch lagen die Ablaufwerte beider Reaktoren für CSB deutlich unter den Anforderungen der Abwasserverordnung, welche für Anlagen bis 1000 EW eine CSB-Ablaufkonzentration von maximal 150 mg/l vorschreibt (AbwV, 2004).

4.1.2 Vorgefundene organische Spurenstoffe in der Versuchsanlage

Während des Betriebes der SB – Reaktoren wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Zyklen Proben des Belebtschlammes bzw. Abwasserproben aus den beiden Reaktoren entnommen (Referenz- und Versuchsreaktor). Im Versuchsreaktor wurde die Säurekapazität mittels Kalkhydrat eingestellt, während im Referenzreaktor die im Abwasser vorliegende Säurekapazität gleichgehalten wurde. Um einen stabilen Versuchsbetrieb zu gewährleisten, wurden vor jeder Probenahme die Einstellungen i. d. R. vier Wochen konstant gehalten. Da die Proben zeitgleich aus Referenz- und Versuchsreaktor entnommen wurden, konnte hier die Wirkung von angehobener und abwasserbedingter Säurekapazität auf die Konzentration der untersuchten organischen Spurenstoffe in Belebtschlamm und Abwasser verglichen werden. Die gemessenen Konzentrationen sind die real

vorliegenden Konzentrationen im Abwasserstrom der Kläranlage. Auf eine künstliche Aufstockung wurde bewusst verzichtet, um möglichst reale Bedingungen während der Versuche gewährleisten zu können. Die Ergebnisse lassen sich damit gut auf großtechnische Kläranlagen übertragen. Der Nachteil besteht darin, dass diejenigen Spurenstoffkonzentrationen, die unterhalb der Nachweisgrenze im Abwasser der Kläranlage Viechtach vorlagen, nicht zur Auswertung herangezogen werden konnten.

Abwasserproben

In Abb. 15 und Abb. 16 sind beispielhaft die Analysenergebnisse von zwei repräsentativen Zyklen logarithmisch dargestellt. Die beiden Diagramme stellen die Konzentrationen in der Wasserphase von Referenz- und Versuchsreaktor gegenüber.

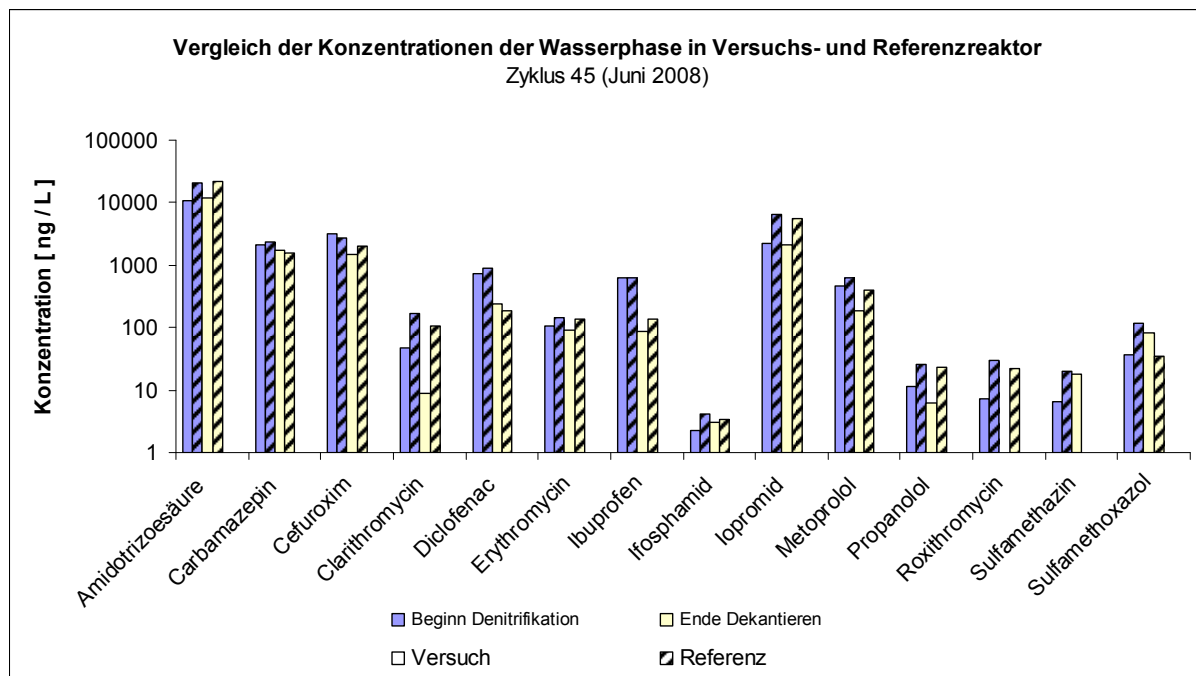


Abb. 15: Arzneimittel-Konzentrationen in der Wasserphase von Versuchs- und Referenzreaktor (Zyklus 45, Juni 2008).

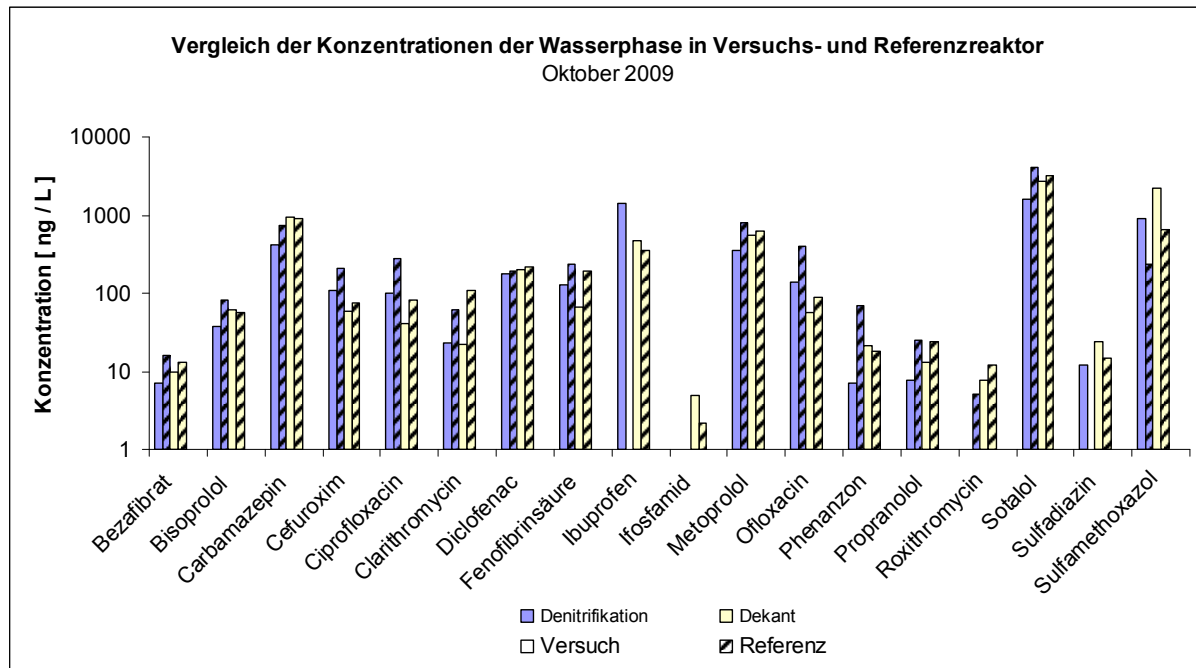


Abb. 16: Arzneimittel-Konzentrationen in der Wasserphase von Versuchs- und Referenzreaktor (Oktober 2009).

Die beiden exemplarisch dargestellten Versuche zeigen deutlich die Problematik bei der generellen Bewertung der Versuche. Die Konzentrationsbereiche variieren zwischen wenigen ng/l bis zu 10.000 ng/l. Clarithromycin wurde in beiden Versuchsreihen im Versuchsreaktor besser abgebaut als im Referenzreaktor. Dagegen ist diese Tendenz bei Metoprolol, welches im folgenden noch häufiger betrachtet wird, nicht erkennbar. Die Abbauleistung von Carbamazepin und Diclofenac wird durch die Einstellung der Säurekapazität nicht beeinflusst. Obwohl die Versuchsreaktoren parallel betrieben werden, so werden in Einzelfällen trotzdem unterschiedliche Anfangskonzentrationen erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsniveaus und den manchmal auftretenden unterschiedlichen Anfangskonzentrationen werden die meisten nachfolgenden Auswertungen mit relativen Messwerten durchgeführt. Substanzen an der Nachweisgrenze, wie z.B. das in beiden Diagrammen aufgeführte Ifosfamid, hatten im Verlaufe des Forschungsvorhabens stärker schwankenden Einzelmesswerte, höhere Messunsicherheiten und häufig auch negative Analyseergebnisse. Aufgrund fehlender vergleichbarer Datensätze wurden solche Stoffe nicht zur generellen Auswertung und Bewertung verwendet.

Schlammproben

In Abb. 17 und Abb. 18 sind die vorgefundenen Konzentrationen im Belebtschlamm des Referenz- und Versuchsreaktors der einzelnen Versuchs-Zyklen gegenübergestellt. Um die Messdaten besser vergleichen zu können, sind nur die Belebtschlämme ausgewertet worden, deren Probenahme nach Ende der Nitrifikation statt gefunden hat (s. Phasenfolge eines Zyklus Abb. 7).

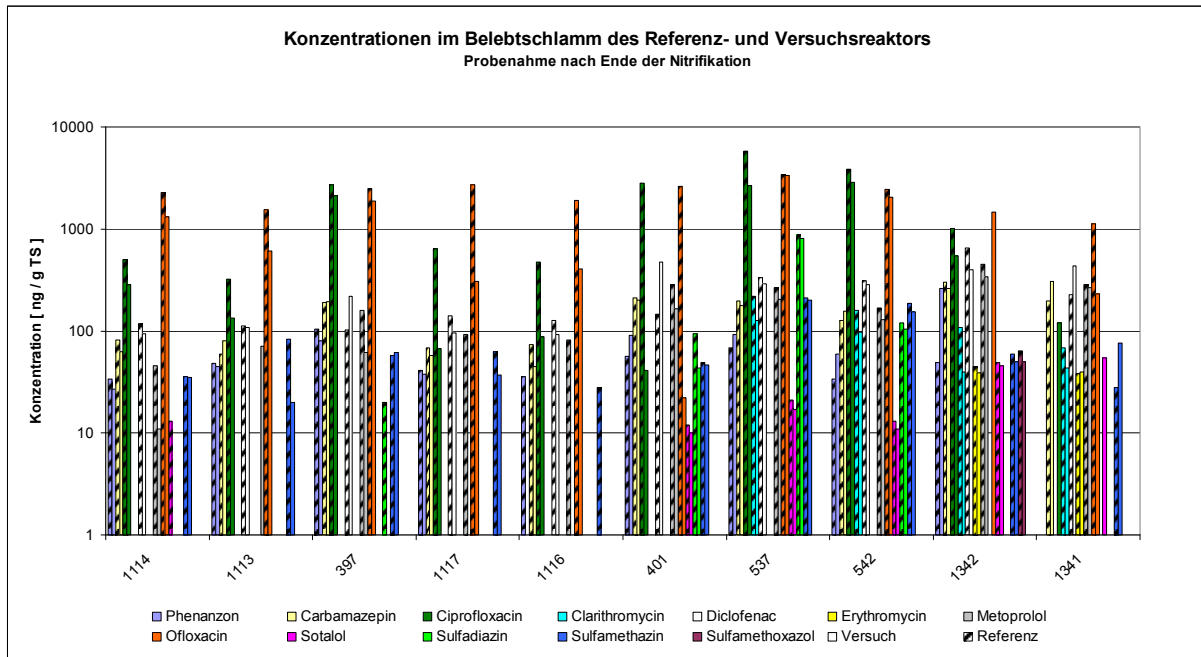


Abb. 17: Konzentrationen im Belebtschlamm des Referenz- und Versuchsreaktors (Zyklen 1114, 1113, 397, 1117, 1116, 401, 537, 542, 1342, 1341)

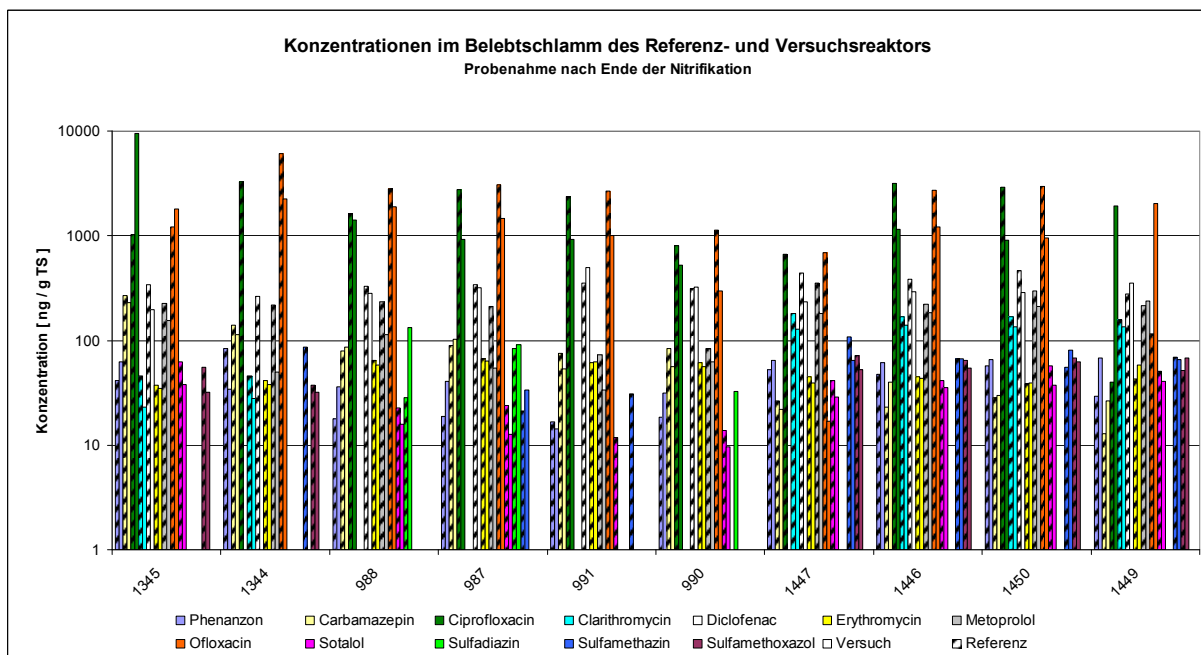


Abb. 18: Konzentrationen im Belebtschlamm des Referenz- und Versuchsreaktors (Zyklen 1345, 1344, 988, 987, 991, 990, 1447, 1446, 1450, 1449)

Die höchsten Konzentrationen im Klärschlamm wurden bei Cipro- und Ofloxacin sowie Sulfadiazin ermittelt und sind in Abb. 18 dargestellt. Die Höchstkonzentration von 9569 ng/g TS für Ciprofloxacin im Versuchsreaktor stellt ein einmaliges Ereignis dar und wurde für weiterführende Auswertungen als Ausreißer nicht berücksichtigt. Wie schon anhand der Wasserproben zu sehen war, sind die Konzentrationsbereiche der unterschiedlichen Arzneimittel sehr unterschiedlich.

In der Mehrzahl der Versuche liegt für diese Stoffe die Konzentration im („gekalkten“) Versuchsreaktor unter der Konzentration im Referenzreaktor. Über Sulfadiazin kann keine Aussage getroffen werden, da die Konzentration für mehr als die Hälfte der Proben unter der Nachweisgrenze lag.

Die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol wurden in einem Konzentrationsbereich von bis zu 700 ng/g TS ermittelt. Metoprolol wurde bis auf eine Probe im Versuchsreaktor in niedrigeren Konzentrationen vorgefunden als im Referenzreaktor. Für Diclofenac kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, da 14 Proben höhere Konzentrationen im Versuchsreaktor aufwiesen und 6 Proben höhere im Referenzreaktor. Auch die Messdaten für Carbamazepin lassen keine eindeutige Aussage zu, da etwa die Hälfte der Proben höhere Konzentrationen im Referenzreaktor aufwiesen oder in etwa gleich dem Versuchsreaktor waren. Die andere Hälfte lag im Versuchsreaktor in höheren Konzentrationen vor.

Phenazon, Clarithromycin und Sulfamethazin wurden in einem Konzentrationsbereich von etwa 50 bis 300 ng/g TS gemessen. Phenazon lag in 13 Proben höher konzentriert im Belebtschlamm des Versuchsreaktors vor, bei 6 weiteren Proben war das gegenteilige Ergebnis zu finden. Ein Versuch konnte nicht gewertet werden, da die Messung unterhalb der Nachweisgrenze lag. Clarithromycin war in allen Versuchen im Versuchsreaktor niedriger konzentriert als im Referenzreaktor. Allerdings konnten nur die Hälfte der Proben ausgewertet werden, da 10 Proben unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Für Sulfamethazin ist kaum eine Aussage zu treffen, da insgesamt 14 Proben etwa gleich bzw. niedriger konzentriert im Versuchsreaktor vorlagen. Drei Proben wiesen höhere Konzentrationen im Versuchsreaktor auf, und drei waren kleiner der Nachweisgrenze.

Erythromycin, Sotalol und Sulfamethoxazol wurden im niedrigsten Konzentrationsbereich bis maximal 80 ng/g TS gemessen. Für Erythromycin konnten nur 12 Proben ausgewertet werden, da die restlichen 8 Versuche unterhalb der Nachweisgrenze lagen. In 5 Proben lag die Konzentration im Referenzreaktor höher als im Versuchsreaktor, bei 6 Proben waren die Konzentrationen in etwa gleich, bei nur einer Probe höhere Konzentration im Versuchsreaktor. Sotalol wurde in 14 Proben im Referenzreaktor in höheren Konzentrationen gemessen als im Versuchsreaktor. Nur in einer Probe des Versuchsreaktors war Sotalol höher konzentriert. 5 von 20 Proben lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Sulfamethoxazol war in 13 von 20 Proben nicht nachweisbar. In 6 Proben war der Belebtschlamm im Referenzreaktor höher konzentriert, in nur einer Probe war Sulfamethoxazol im Versuchsreaktor höher konzentriert. Ibuprofen konnte in keiner Probe nachgewiesen und lag immer unter der Bestimmungsgrenze von 100 ng/g TS.

4.2 Ergebnisse der Kläranlage Viechtach

4.2.1 Allgemeine Abwasserparameter

Zur allgemeinen Klärung der Abbauleistung der Kläranlage Viechtach während der Messkampagne vom 13.11. bis 22.11.2009 wurden neben den organischen Spurenstoffen auch die abwasserrelevanten Parameter untersucht.

Die mittlere Zulaufkonzentration für CSB (Zulauf Belebung) lag im Versuchszeitraum bei 200 mg/l. Die entsprechende Ablaufkonzentration betrug im Mittel 22,5 mg/l. Daraus errechnet sich eine Abbauleistung von 89 %.

Der KA Viechtach wurden während der Messkampagne ca. 26 mg/l anorganischen Stickstoffs zugeführt ($\text{NH}_4\text{N} + \text{NO}_3\text{N}$). Die Ablaufkonzentration der Ammoniumstickstoffkonzentration ergab während der gesamten Messkampagne einen Wert unter 0,1 mg/l. Die Nitratstickstoffkonzentration im Ablauf betrug im Mittel 13 mg/l.

Die Säurekapazität wird großtechnisch seit ca. 10 Jahren mit Kalkhydrat um etwa 1 mol/m³ Abwasser erhöht. Die Säurekapazität lag während des Probenahmezyklus im Ablauf der KA Viechtach bei 3,1 mol pro m³ Abwasser.

4.2.2 Vorgefundene Spurenstoffe

Bei der Beprobung der Kläranlage Viechtach konnten im Zeitraum der ersten Messkampagne (November 2009) die in der

Abb. 19 erwähnten Spurenstoffe in Zulauf- und Ablaufproben nachgewiesen werden. In der Messkampagne im November 2009 wurden an 10 aufeinanderfolgenden Tagen 24-h Mischproben vom Zu- und Ablauf der Kläranlage gesammelt. Für die Darstellung der Ergebnisse wurden die mittleren Abbauraten die aus den Messdaten der Zu- und Abläufe berechnet wurden, gewählt.

Die Stoffe Phenazon, Bezafibrat, Clarithromycin, Roxithromycin sowie die Antibiotika Sulfadiazin, Sulfamethazin und Sulfamethoxazol wurden in der Kläranlage nicht abgebaut. Die Konzentration von Cyclophosphamid und Ifosfamid lag unter der Nachweisgrenze.

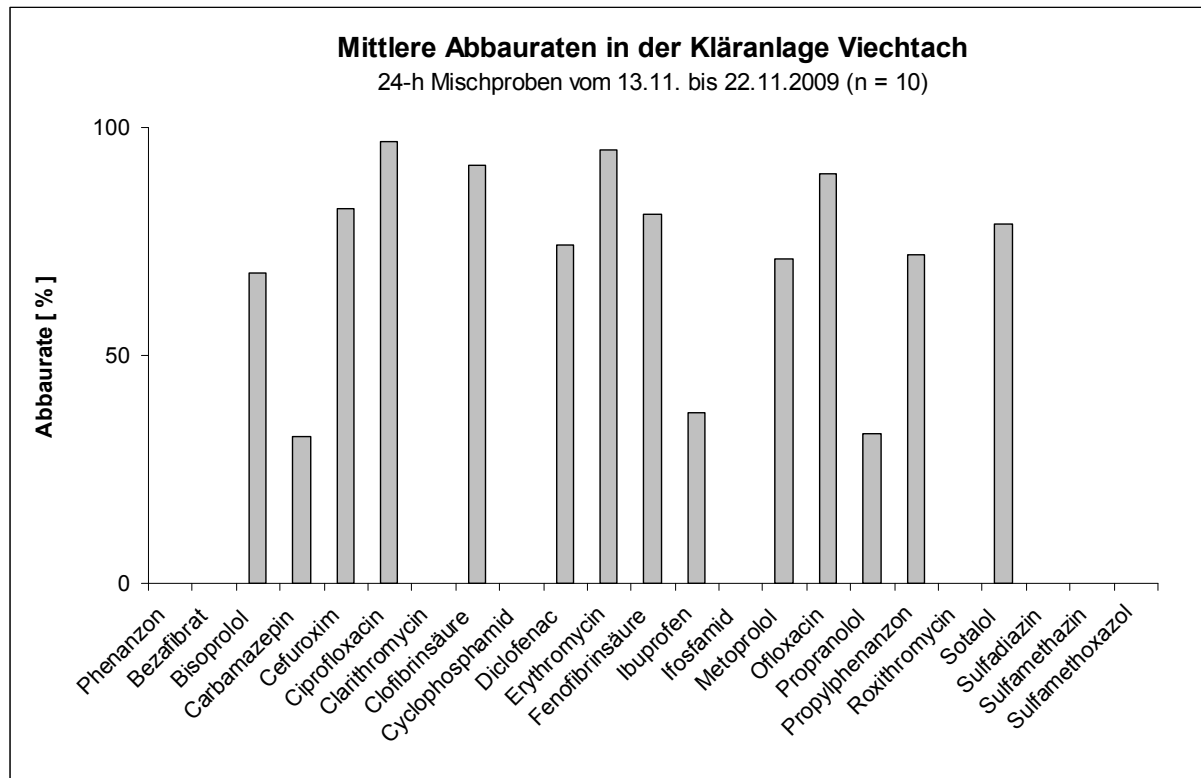


Abb. 19: Abbauraten in der Kläranlage Viechtach, Probenahme November 2009.

In einer zweiten Beprobungsphase der Kläranlage Viechtach im Februar 2010 wurden im Zu- und Ablauf jeweils zwei Mischproben über 24 h entnommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 20 dargestellt. In dieser Phase wurden weiterhin Belebtschlammproben (Stichproben) der beiden Kläranlagen-Straßen entnommen, die auf Pharmakarückstände hin untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 21 dargestellt.

In den Zu- und Ablaufproben der Kläranlage konnte für die Stoffe Phenanzon, Carbamazepin, Clarithromycin und Sulfadiazin kein Abbau festgestellt werden. Erythromycin und Sulfamethazin lagen unter der Nachweisgrenze.

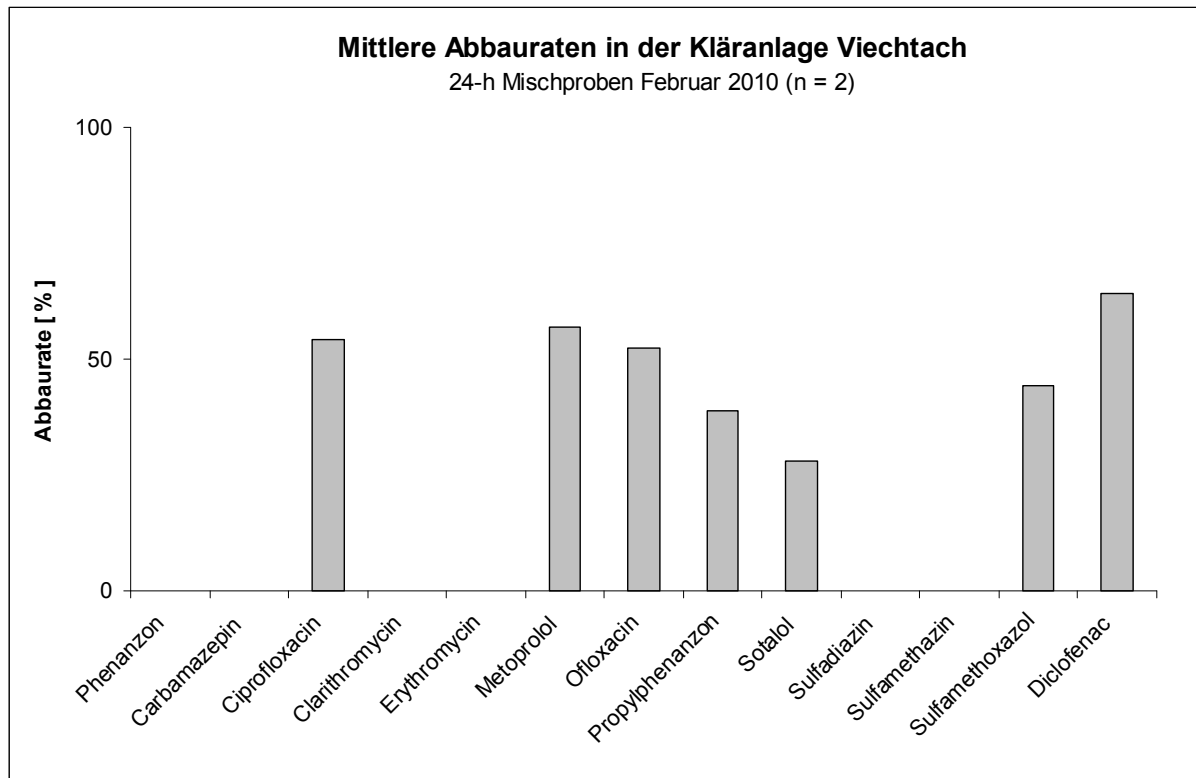


Abb. 20: Mittlere Abbauraten Kläranlage Viechtach, Probenahme Februar 2010.

Bei der Analytik der Belebtschlammproben wurden die Stoffe Diclofenac, Metoprolol, Carbamazepin und Ofloxacin in höheren Konzentrationen von 50 bis etwa 200 ng/g TS nachgewiesen. Erythromycin lag in beiden Straßen unter der Nachweisgrenze, Ciprofloxacin wurde im Bereich der Nachweisgrenze nur im Belebtschlamm einer Straße nachgewiesen.

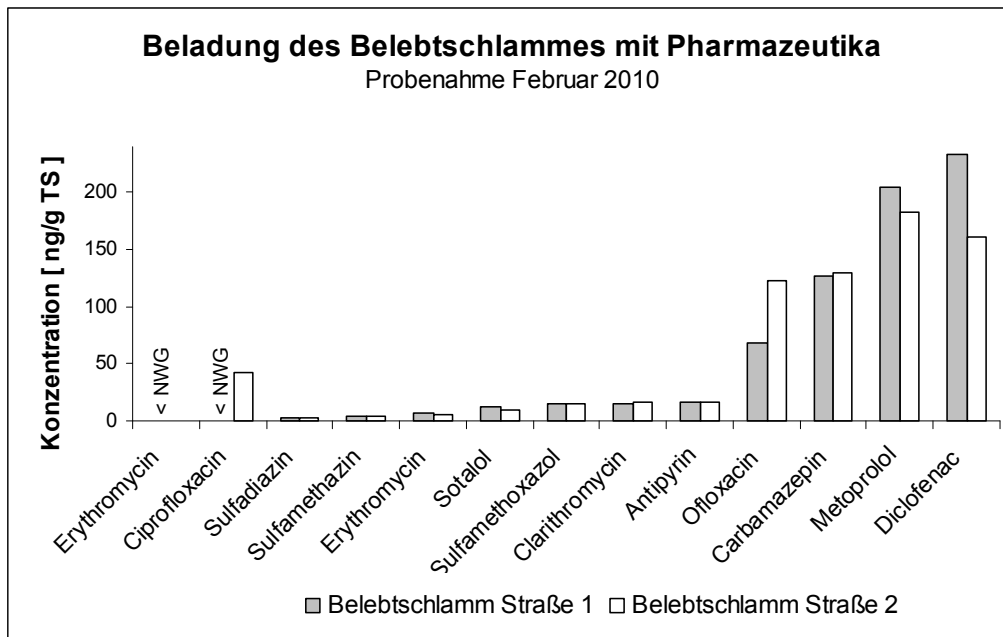


Abb. 21: Beladung des Belebtschlammes mit Pharmazeutika, Stichproben Februar 2010.

5 Auswertung

5.1 Auswertung der Abwasserproben

5.1.1 Gegenüberstellung der Parameter Säurekapazität, pH-Wert und Sättigungsindex im Referenz- und Versuchsreaktor während der Messserien

Die Stützung der Säurekapazität, bzw. die Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mittels Kalkhydrat im Versuchsreaktor, lässt sich durch die Gegenüberstellung der Parameter Säurekapazität, pH-Wert und Sättigungsindex im Referenz- und Versuchsreaktor veranschaulichen. In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 22,

Abb. 23 und Abb. 24) sind die Verläufe der Säurekapazität, des pH-Wertes und des Sättigungsindex im Referenz- und Versuchsreaktor zum Zeitpunkt der Messzyklen dargestellt.

Aus Abb. 22 wird ersichtlich, dass durch die gezielte Einstellung der Säurekapazität, die Restsäurekapazität im Versuchsreaktor um durchschnittlich 2,1 mmol/l gegenüber dem Referenzreaktor angehoben werden konnte. Die Restsäurekapazität im Referenzreaktor lag im Bereich zwischen 0,3 mmol/l und 2,2 mmol/l; die Restsäurekapazität im Versuchsreaktor im Bereich zwischen 2,5 mmol/l und 4,0 mmol/l.

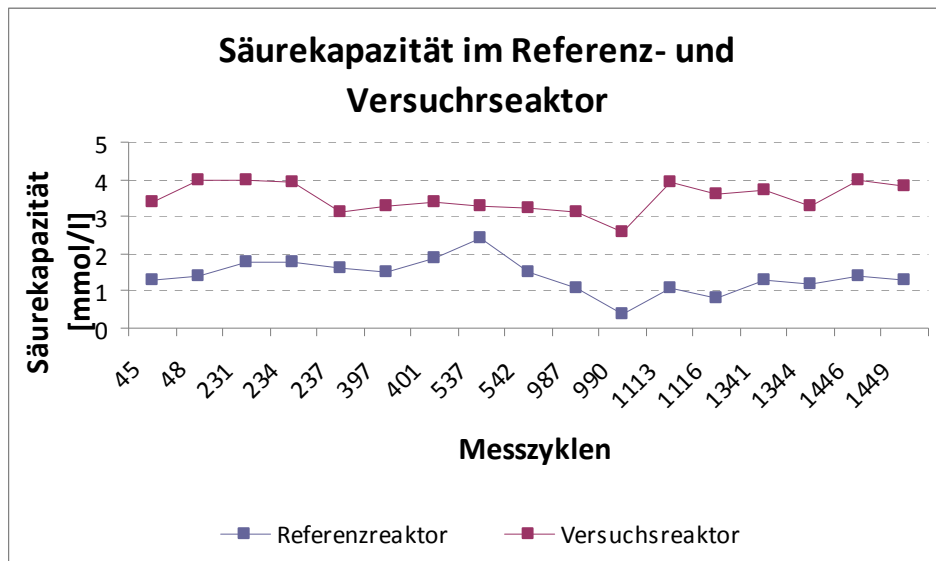


Abb. 22: Vergleich der Säurekapazität im RR und VR während der Messzyklen.

Ähnliche Zusammenhänge ließen sich auch für den pH-Wert feststellen (

Abb. 23). Im Referenzreaktor lagen die pH-Werte zwischen 6,8 und 7,2 pH-Einheiten. Durch Einstellung der Restsäurekapazität im Versuchsreaktor auf 3,5 mmol/l bzw. 4,0 mmol/l und die Bindung freier Kohlensäure erhöhte sich der pH-Wert um durchschnittlich 0,4 pH-Einheiten.

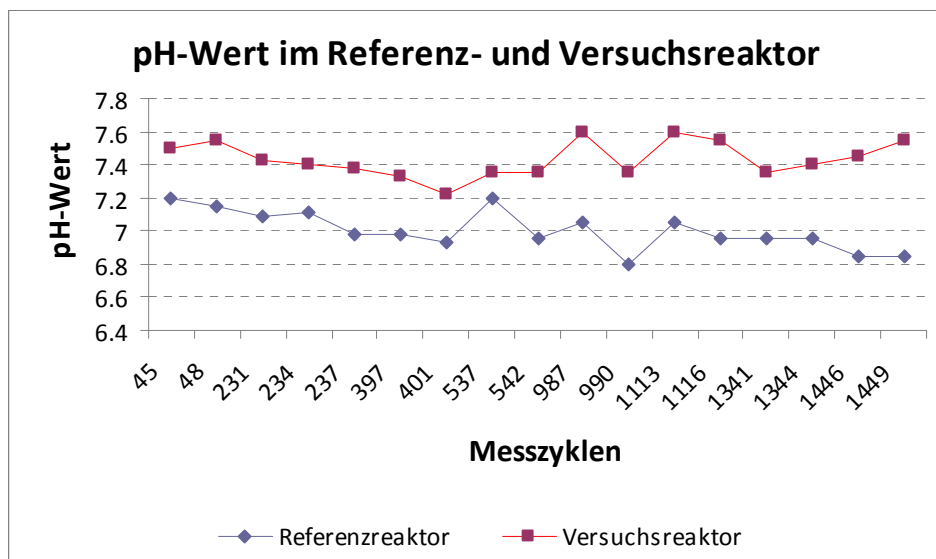


Abb. 23: Vergleich des pH-Wertes im RR und VR während der Messzyklen.

Darüber hinaus lässt sich durch die Gegenüberstellung des Sättigungsindex beider Reaktoren (Abb. 24) das Maß für die Kalksättigung des Abwassers während der Messkampagnen darstellen. Während sich das Abwasser im Referenzreaktor durchgängig im kalklösenden Zustand befand, konnte im Versuchsreaktor ein durchgängig leicht kalkabscheidender Zustand des Abwassers eingestellt werden.

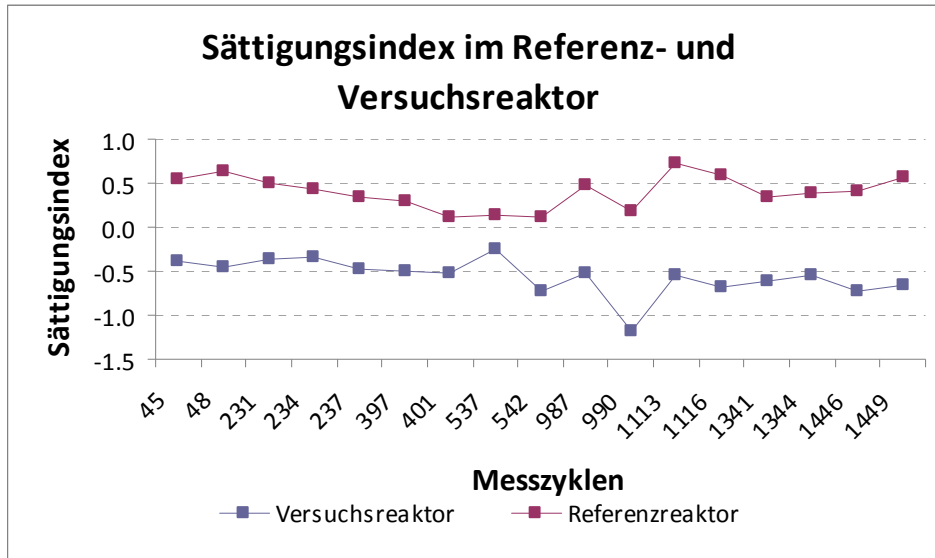


Abb. 24: Vergleich des Sättigungsindexes im RR und VR während der Messzyklen.

5.1.2 Gegenüberstellung der Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe im Referenz- und Versuchsreaktor

Die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Versuchskläranlage sind sowohl einzeln betrachtet als auch in ihrem Verhältnis zueinander nicht konstant und von verschiedenen Einflüssen wie der Zuflussbeschaffenheit, der Temperatur, Regen- oder Trockenwetterbedingungen abhängig. Diese Zusammenhänge erschweren eine ganzheitliche Betrachtung der Messergebnisse und den Vergleich der einzelnen Messserien untereinander. Die Auswertung der Ergebnisse bleibt daher zunächst auf die Gegenüberstellung des Referenz- und Versuchsreaktors beschränkt.

Die nachfolgend dargestellten Diagramme zeigen beispielhaft anhand des Betablockers Metoprolol, des Makrolidantibiotikas Clarithromycin und des Antiepileptikums Carbamazepin die ermittelten Eliminationsraten im Versuchs- und Referenzreaktor während verschiedener Messserien. Die Elimination wurde hierfür aus der Stoffkonzentration am Ende der Nitrifikation und der Anfangskonzentration (Mischprobe) ermittelt. Zusätzlich werden die ermittelten Eliminationsraten dargestellt, welche sich auf die Abwasserprobe am Anfang der Denitrifikation beziehen. Oft konnte für diese Auswertung eine größere Datenmenge herangezogen werden, die zumindest eine Tendenz für den Rückhalt organischer Spurenstoffe durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalkhydrat über den gesamten Untersuchungszeitraum erkennen ließen. Zu ergänzen ist, dass nicht bei allen Messserien ausreichende Stoffkonzentrationen in Höhe der Bestimmungsgrenze festgestellt werden konnten. Dargestellt werden daher nur diejenigen Messergebnisse, bei denen die Stoffkonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze lag.

Abb. 25 zeigt, dass bei fünf von sechs Messserien durch die gezielte Einstellung der Säurekapazität ein verbesserter Rückhalt in Höhe von 15 bis 30 % für Metoprolol erzielt werden konnte. Bei der dritten Messserie wurde Metoprolol im Versuchsreaktor geringfügig schlechter eliminiert als im

Referenzreaktor. Bei keinem der beprobten Messzyklen konnte sowohl im Referenz- als auch im Versuchsreaktor eine vollständige Elimination für Metoprolol festgestellt werden.

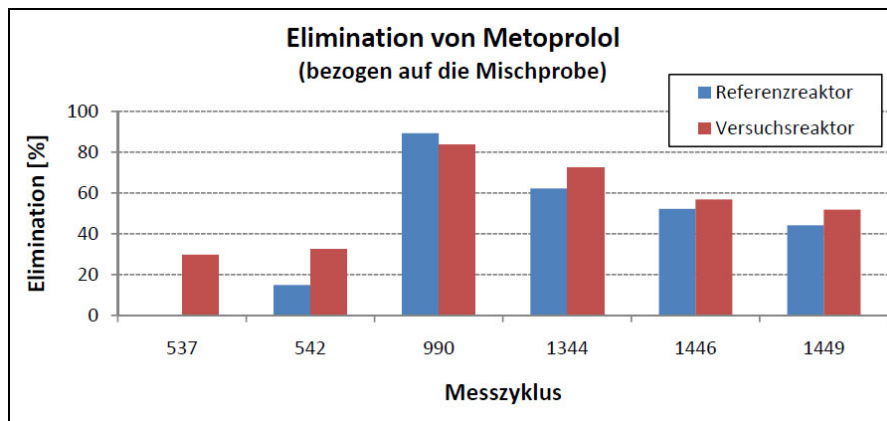


Abb. 25: Vergleich der Elimination von Metoprolol im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.

Tendenziell konnte der verbesserte Rückhalt von Metoprolol im Versuchsreaktor im Vergleich zum Referenzreaktor durch die Auswertung der Eliminationsraten bezogen auf die Probe Anfang Denitrifikation bestätigt werden (Abb. 26). Bis auf die Probenahme des Messzyklus 990, bei dem ein leicht verschlechterter Rückhalt ermittelt wurde, konnte bei den Proben vom Versuchsreaktor ein verbesserter Rückhalt von 20 % bis teilweise 50 % gegenüber dem Referenzreaktor festgestellt werden.

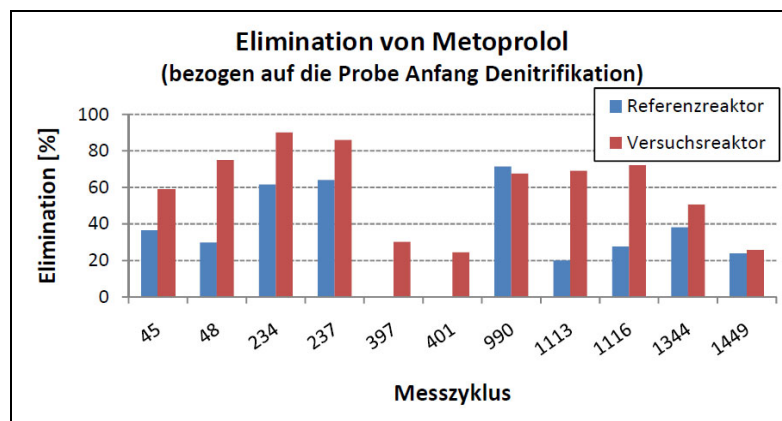


Abb. 26: Vergleich der Elimination von Metoprolol im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.

Für Carbamazepin konnten nur geringe Verbesserungen der Eliminationsraten von maximal 5 % beim Versuchsreaktor gegenüber dem Referenzreaktor festgestellt werden (Abb. 27). Beim Messzyklus 542 ergab sich eine verschlechterte Eliminationsrate, die sogar bis in den negativen Bereich hineinreichte. Eine mögliche Ursache hierfür könnte neben Messfehlern eine Konjugatspaltung sein, bei der am Ende einer biologischen Reinigungsstufe eine höhere Konzentration des gemessenen Stoffes vorliegt als zu Beginn (Schrader, 2007a). Generell konnten nur bei zwei Messzyklen in beiden Reaktoren Eliminationsraten in Höhe von 50 % bestimmt werden.

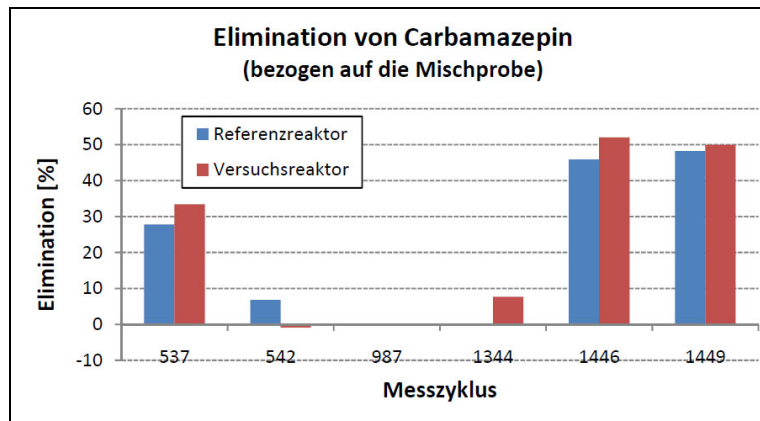


Abb. 27: Vergleich der Elimination von Carbamazepin im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.

Die Auswertung für die auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogene Elimination bestätigt tendenziell das Verhalten von Carbamazepin im Versuchsreaktor gegenüber dem Referenzreaktor (Abb. 28). Es konnten verschlechterte Eliminationsraten von Carbamazepin beim Versuchsreaktor gegenüber dem Referenzreaktor und auch negative Eliminationsraten bei neun von 13 zur Auswertung herangezogenen Messzyklen festgestellt werden. Eine Ursache hierfür könnte z. B. eine Konjugatspaltung von nicht analysierten Metaboliten sein.

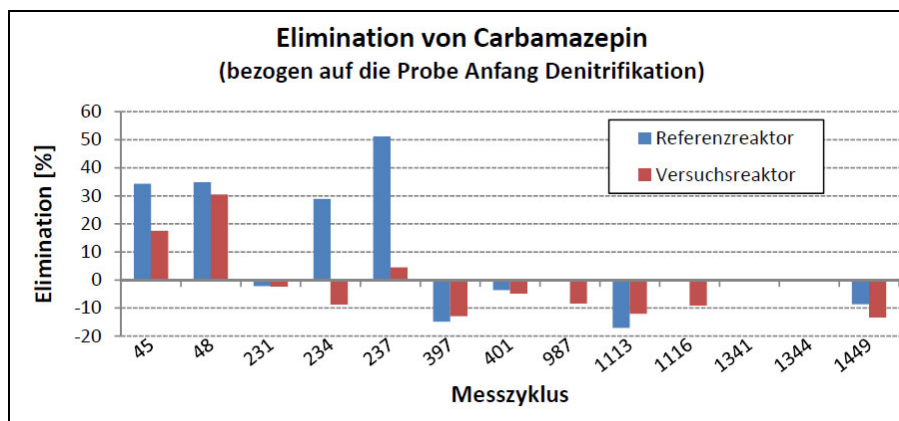


Abb. 28: Vergleich der Elimination von Carbamazepin im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.

Für Clarithromycin konnten für den Versuchszeitraum im Jahr 2009 keine Messwerte zur Auswertung herangezogen werden, da die ermittelten Messdaten unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Der Vergleich der auf die Mischprobe bezogenen Elimination zweier Messzyklen aus dem Jahr 2008 lässt eine Erhöhung der Elimination durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalkhydrat erwarten. Die Erhöhung der Elimination im Versuchsreaktor gegenüber dem Referenzreaktor betrug beispielsweise bei Messzyklus 537 etwa 40 %. Eine belastbare Aussage über den Einfluss der Säurekapazität auf die Eliminationsleistung von Clarithromycin ist aufgrund der nur geringen Datenmenge nicht möglich. Es zeigt sich aber die Tendenz einer verbesserten Elimination im Versuchsreaktor.

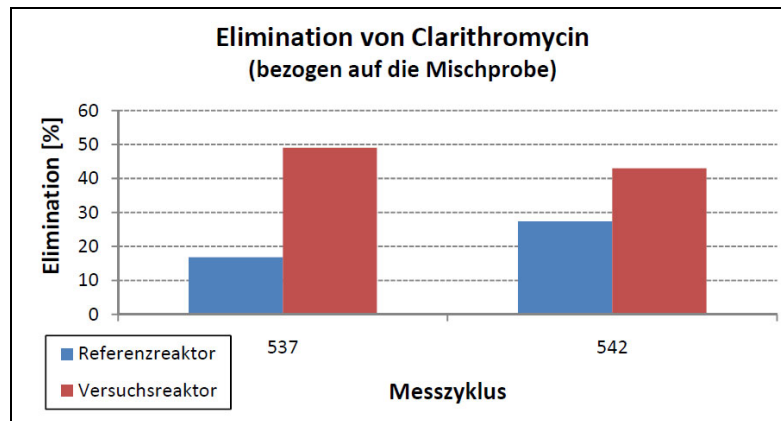


Abb. 29: Vergleich der Elimination von Clarithromycin im RR und VR auf die Mischprobe bezogen.

Auch die Betrachtung der auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogenen Eliminationsraten lässt eine Verbesserung der Elimination von Clarithromycin im Versuchsreaktor gegenüber dem Referenzreaktor erkennen (Abb. 30). Es konnte eine verbesserte Elimination in Höhe von 15 bis 75 % festgestellt werden. Im Zyklus 48 konnte Clarithromycin im Versuchsreaktor sogar nahezu vollständig eliminiert werden.

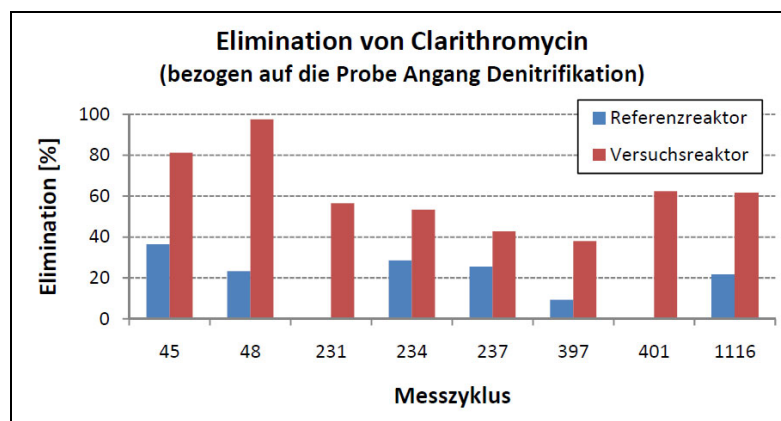


Abb. 30: Vergleich der Elimination von Clarithromycin im RR und VR auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen.

5.1.3 Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit der Parameter Abwassertemperatur, Schlammalter, Säurekapazität und pH-Wert

Die nachfolgend dargestellten Diagramme zeigen beispielhaft anhand des Betablockers Metoprolol, des Makrolidantibiotikas Clarithromycin und des Antiepileptikums Carbamazepin die ermittelten Eliminationsraten im Versuchs- und Referenzreaktor in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, Schlammalter, Säurekapazität und pH-Wert während verschiedener Messserien. Da für den gesamten Untersuchungszeitraum deutlich mehr Messwerte für die auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogene Elimination vorlagen und diese Ergebnisse zumindest tendenziell den Ergebnissen der auf die Mischprobe bezogenen Eliminationsraten entsprachen, wurden an dieser

Stelle die Eliminationsraten, die sich auf die Probe Anfang Denitrifikation bezogen, für die Auswertung herangezogen.

Zu ergänzen ist, dass die Ergebnisse nicht vergleichbar sind, da wie bereits in Kapitel 5.1.2 angesprochen, unterschiedliche Versuchsbedingungen (z. B. Zulaufkonzentration, Temperatur) zum Zeitpunkt der Messserien vorherrschten und aufgrund des halbtechnischen Charakters der Versuche auch nicht verhindert werden konnten. Die Auswertungen sollen aufzeigen, ob der Tendenz nach eine Abhängigkeit zwischen den angesprochenen Parametern und der Elimination von Spurenstoffen besteht.

Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit der Temperatur

Aus den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 31, Abb. 32 und Abb. 33) geht hervor, dass tendenziell die höchsten Eliminationsraten der Spurenstoffe Metoprolol, Carbamazepin und Clarithromycin bei höheren Temperaturen zwischen 16 °C und 18 °C im Versuchs- und Referenzreaktor erreicht wurden.

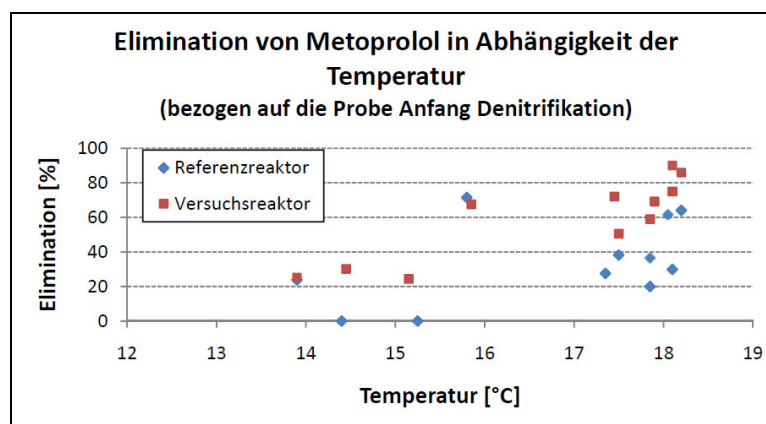


Abb. 31: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der Temperatur.

Für den Spurenstoff Metoprolol (Abb. 31) lässt sich eine Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der Elimination in beiden Reaktoren erkennen. Während im Versuchsreaktor bei Temperaturen im Bereich von 13 °C und 15 °C Eliminationsraten von etwa 25 % bis 30 % erreicht wurden, wurden bei Temperaturen zwischen 16 °C bis 18 °C Eliminationsraten von 50 % bis 90 % erreicht. Ähnliche Abhängigkeiten konnten auch für den Referenzreaktor festgestellt werden. Bei niedrigeren Temperaturen von 14 °C bis 15 °C wurden Eliminationsraten von bis ca. 20 % ermittelt. Im Bereich höherer Temperaturen (16 °C bis 18 °C) werden Eliminationsraten zwischen 20 % und ca. 60 % erreicht.

Für den Spurenstoff Carbamazepin konnte keine deutliche Abhängigkeit der Elimination mit zunehmender Temperatur festgestellt werden (Abb. 32). Zwar konnte für Carbamazepin im Bereich von 17 °C bis 18 °C für den Versuchsreaktor eine maximale Elimination von ca. 30 % ermittelt werden und für den Referenzreaktor eine maximale Elimination von ca. 50 %, doch lagen bei anderen Messungen im Referenz- und Versuchsreaktor in diesem Temperaturbereich die Eliminati-

onsraten bei null. An dieser Stelle wird deutlich, dass auch andere Faktoren, wie beispielsweise das Schlammalter oder die Spurenstoffkonzentration keinen Einfluss auf die erbrachte Eliminationsleistung haben.

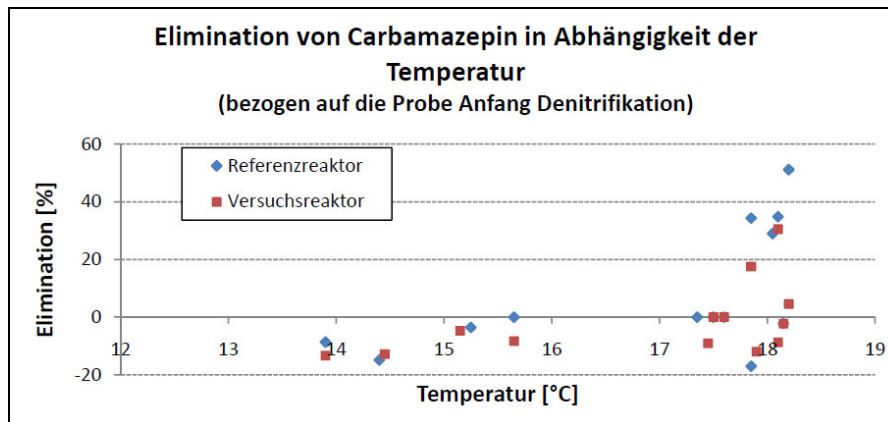


Abb. 32: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der Temperatur.

Für den Spurenstoff Clarithromycin lässt sich, ähnlich wie für Carbamazepin, nur bedingt eine Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der Elimination erkennen (Abb. 33). Sowohl für den Versuchs- als auch für den Referenzreaktor konnten bei höheren Temperaturen von 17 °C und 18 °C maximale Eliminationsraten von nahezu 100 % bzw. 40 % bestimmt werden. Demgegenüber wurden in diesem Temperaturbereich bei einigen Messungen aber auch ähnlich niedrige Eliminationsraten wie bei Temperaturen von 14 °C und 15 °C in beiden Reaktoren ermittelt. Für den Versuchsreaktor lagen die Eliminationsraten hier in Höhe von 40 % bis 60 %; im Referenzreaktor in Höhe von bis zu 20 %.

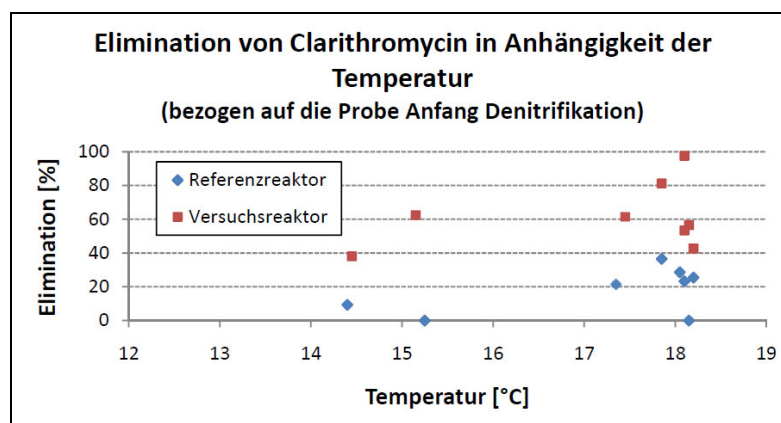


Abb. 33: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der Temperatur.

Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des Schlammalters

Tendenziell konnten in Übereinstimmung mit Schrader (2007b) bei den dargestellten Stoffen die höchsten Eliminationsraten bei längeren Schlammaltern festgestellt werden (Abb. 34, Abb. 35 und Abb. 36).

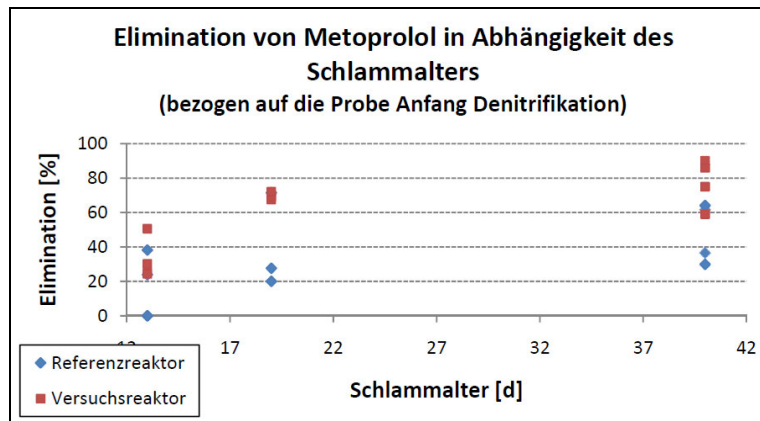


Abb. 34: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit des Schlammalters.

Während für Metoprolol bei einem Schlammalter von 13 Tagen im Versuchs- und Referenzreaktor Eliminationen von maximal 50 % bzw. 40 % erreicht wurden, erhöhte sich die Elimination bei einem Schlammalter von 40 Tagen im Versuchsreaktor auf maximal 90 % und im Referenzreaktor auf maximal 60 % (Abb. 34). Bei einigen Messzyklen lagen jedoch die ermittelten Eliminationsraten bei einem Schlammalter von 40 Tagen in beiden Reaktoren in Höhe der Eliminationsraten, die bei einem Schlammalter von 13 Tagen ermittelt wurden. Somit kann auch hier der Einfluss weiterer Parameter nicht ausgeschlossen werden.

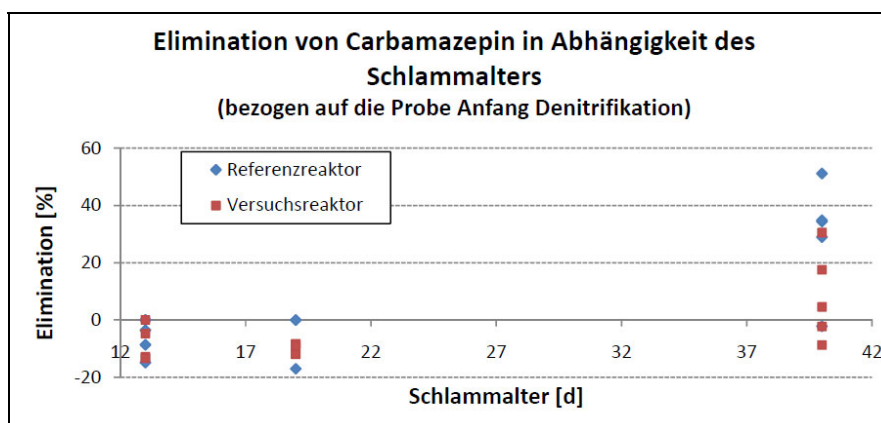


Abb. 35: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit des Schlammalters.

Aus Abb. 35 wird ersichtlich, dass Carbamazepin nur bei einem höheren Schlammalter von 40 Tagen in beiden Reaktoren eliminiert wurde. Doch auch bei diesem höheren Schlammalter gab es Messzyklen, bei denen Carbamazepin nicht eliminiert wurde.

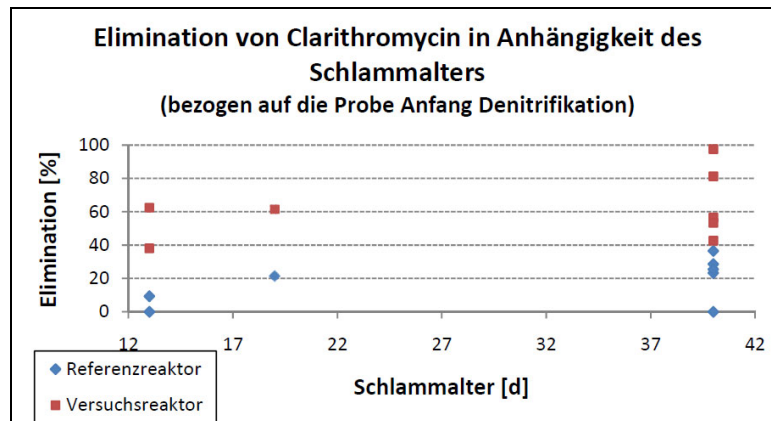


Abb. 36: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit des Schlammalters.

Für Clarithromycin konnten sowohl im Referenzreaktor als auch im Versuchsreaktor deutlich höhere maximale Eliminationen bei einem hohen Schlammalter (40 % bzw. 99 %) gegenüber einem niedrigeren Schlammalter (10 % bzw. 60 %) ermittelt werden. Ähnlich wie bei Carbamazepin konnten auch hier bei manchen Messzyklen keine Unterschiede zwischen den Eliminationsraten bei einem Schlammalter von 40 Tagen und einem Schlammalter von 12 Tagen bzw. 19 Tagen festgestellt werden.

Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit der Säurekapazität

Abb. 37 lässt tendenziell eine leichte Abhängigkeit zwischen der Säurekapazität und der Elimination von Metoprolol erkennen. So konnte im Versuchsreaktor eine um bis zu 30 % verbesserte Elimination gegenüber dem Referenzreaktor festgestellt werden. Abb. 37 zeigt weiter, dass bezüglich der Höhe der Eliminationsrate bei manchen Messzyklen kaum Unterschiede zwischen beiden Reaktoren festgestellt wurden. So lag die Elimination bei mehreren Messzyklen im Referenzreaktor und im Versuchsreaktor beispielsweise bei ca. 60 %, obwohl sich die Säurekapazität beider Reaktoren um etwa 2 mmol/l unterschied. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich um keine direkt vergleichbaren Ergebnisse handelt, sondern um Tendenzen, da die Rahmenbedingungen (z. B. Temperatur, Zulaufkonzentration) zum Zeitpunkt der einzelnen Messzyklen nicht immer gleich waren.

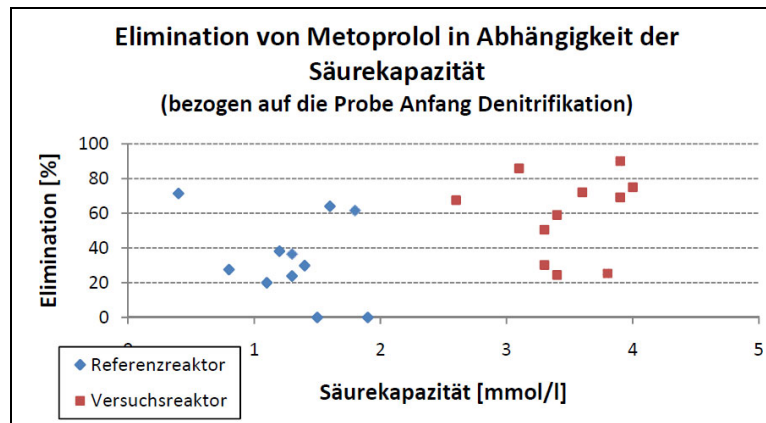


Abb. 37: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der Säurekapazität.

Für Carbamazepin lässt sich anhand dieser Ergebnisdarstellung keine Abhängigkeit zwischen der Elimination und der Säurekapazität erkennen (Abb. 38).

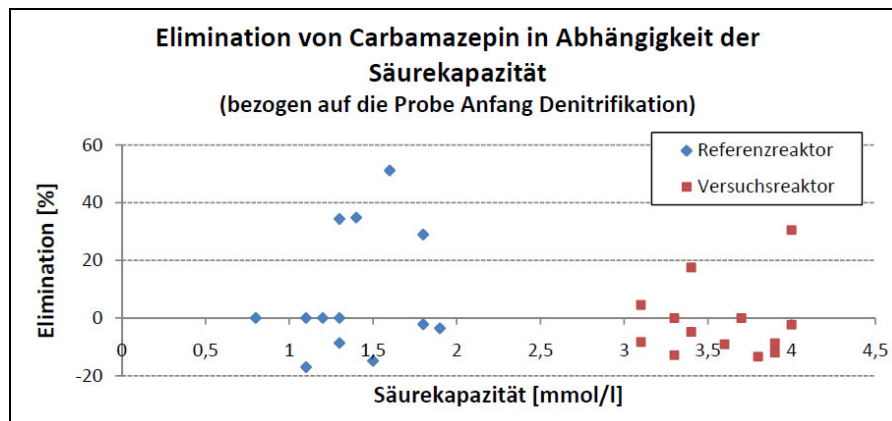


Abb. 38: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der Säurekapazität.

Bei Clarithromycin hingegen konnte eine Tendenz zur Abhängigkeit zwischen der Säurekapazität und der Eliminationsleistung festgestellt werden. Während bei einer Säurekapazität zwischen 3 mmol/l und 4 mmol/l Eliminationsraten von 40 % bis nahezu 100 % erreicht wurden, wurden bei einer Säurekapazität zwischen 1 mmol/l und 2 mmol/l Eliminationen von maximal 40 % erreicht.

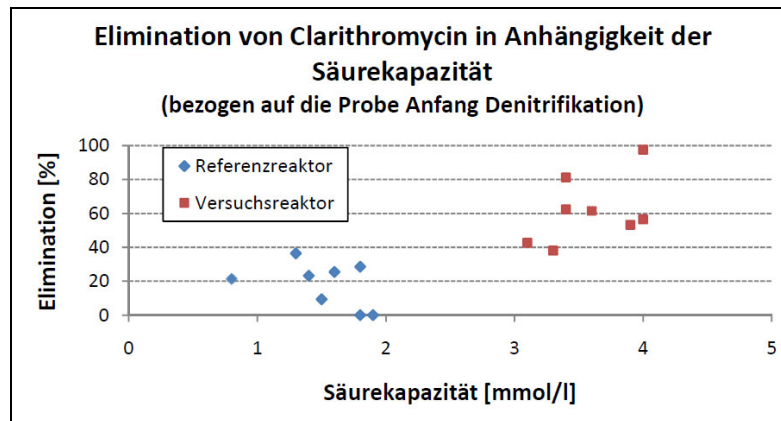


Abb. 39: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der Säurekapazität.

Elimination ausgewählter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes

Ähnliche Abhängigkeiten wie für die Säurekapazität lassen sich auch für den pH-Wert erkennen. Für Metoprolol konnte bei einem pH-Wert von 7,4 im Versuchsreaktor die maximale Elimination von ca. 90 % erreicht werden (Abb. 40). Allerdings wurden bei diesem pH-Wert ebenfalls Eliminationen in Höhe von nur ca. 60 % festgestellt. Diese Eliminationsrate wurde auch bei einem niedrigeren pH-Wert (ca. 7 pH-Einheiten) ermittelt. In diesem Fall könnte beispielsweise ein niedrigeres Schlammalter im Versuchsreaktor gegenüber einem hohen Schlammalter im Referenzreaktor zu einer verschlechterten Elimination geführt haben.

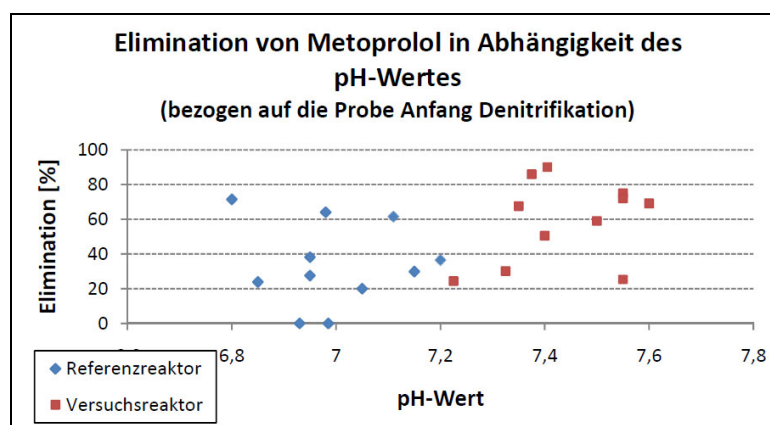


Abb. 40: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Für Carbamazepin konnte keine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und der Elimination festgestellt werden (Abb. 41).

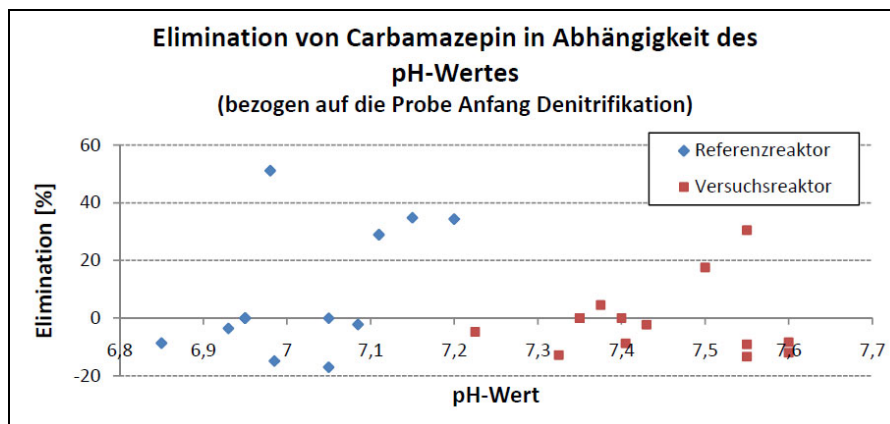


Abb. 41: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Abb. 42 zeigt, dass die Elimination von Clarithromycin tendenziell vom pH-Wert abhängig ist. Während im Bereich eines pH-Wertes von 6,9 bis ca. 7,1 Eliminationen bis maximal 40 % erreicht wurden, lag bei einem pH-Wert zwischen 7,3 und 7,6 die Eliminationsrate im Bereich von 40 % bis nahezu 100 %.

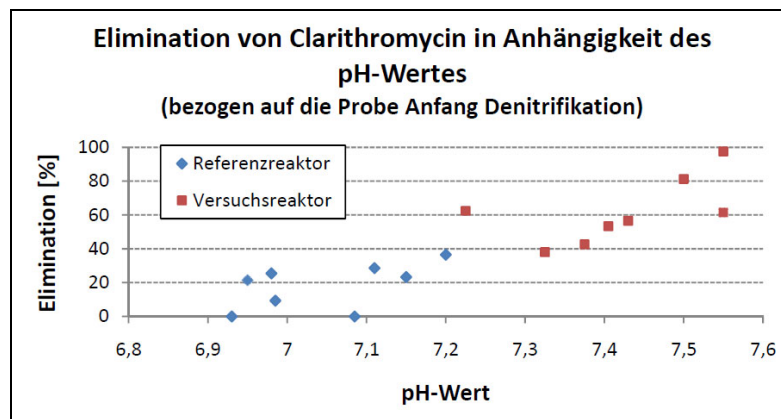


Abb. 42: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit des pH-Wertes.

5.1.4 Verlauf der Konzentration ausgewählter organischer Spurenstoffe während der aktiven Prozessphase

Zu Beginn der Untersuchungen wurde zusätzlich zu der Probe am Denitrifikationsanfang und Nitrifikationsende eine Probe am Ende der Denitrifikation entnommen. Diese Probe sollte Aufschluss darüber geben, inwieweit die Eliminationsleistung den aktiven Prozessphasen Denitrifikation und Nitrifikation zugeordnet werden kann.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 43, Abb. 44 und Abb. 45) ist der Verlauf der Konzentrationen von Metoprolol, Carbamazepin und Clarithromycin während der Denitrifikation und Nitrifikation dargestellt. Hierzu wurde das Verhältnis zwischen der Konzentration am Ende der Denitri-

fikation (DE) bzw. am Ende der Nitrifikation (NE) und der Konzentration zum Anfang der Denitrifikation (DA) ermittelt. Die Probenahmen wurden in den Messzyklen 45, (48), 231, 234, 237, 397 und 401 durchgeführt.

Abb. 43 veranschaulicht, dass die Bestimmung der Konzentration am Denitrifikationsende zu keinen klaren Ergebnissen führte. Während beispielsweise im Referenzreaktor bei einigen Messzyklen (grün, grau und rot) die Konzentration zum Ende der Denitrifikation anstieg, wurde bei dem blauen, gelben und lila farbenden Messzyklus Metoprolol eliminiert. Die gleichen Unstimmigkeiten konnten auch für den Konzentrationsverlauf während der Nitrifikation festgestellt werden. So wurde beispielsweise im Versuchsreaktor bei dem blauen und grünen Messzyklus ein Anstieg der Konzentration während der Nitrifikation festgestellt und bei den übrigen Messzyklen eine Verringerung der Konzentration.

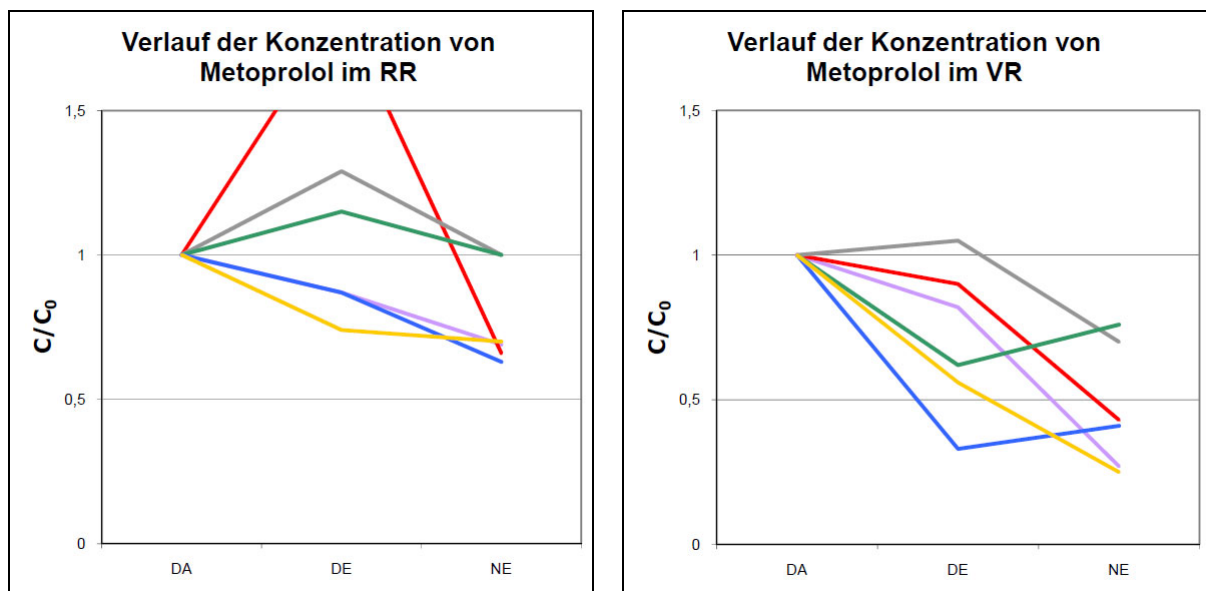


Abb. 43: Verlauf der Konzentration von Metoprolol während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).

Die Auswertung für die Spurenstoffe Carbamazepin und Clarithromycin führte zu den gleichen Ergebnissen wie bei Metoprolol (Abb. 44 und Abb. 45).

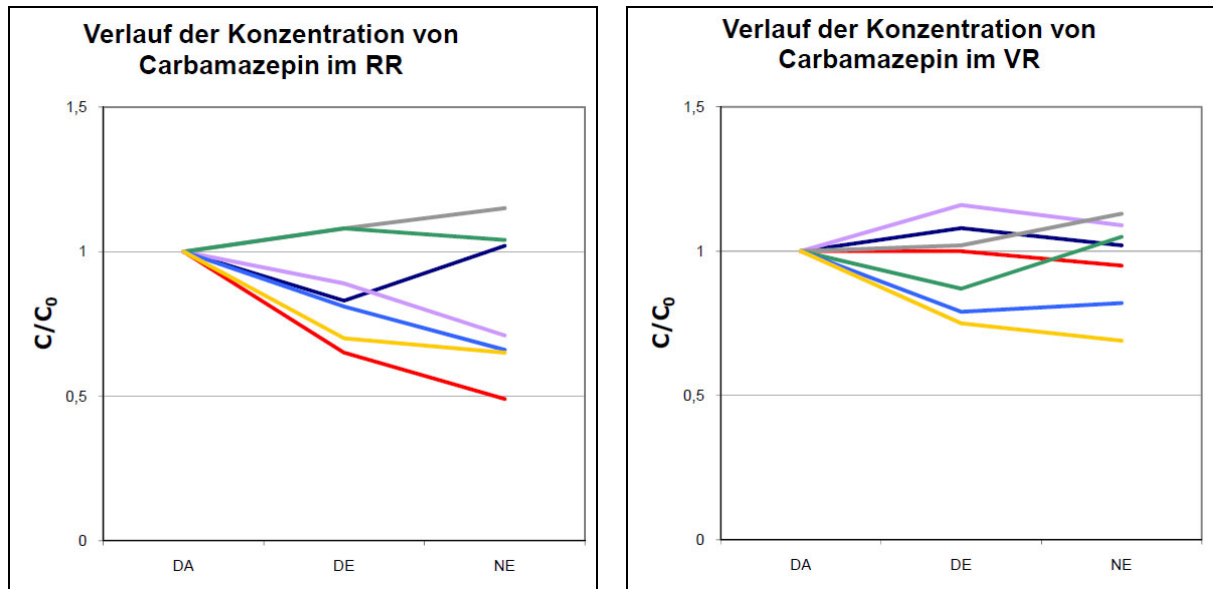


Abb. 44: Verlauf der Konzentration von Carbamazepin während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).

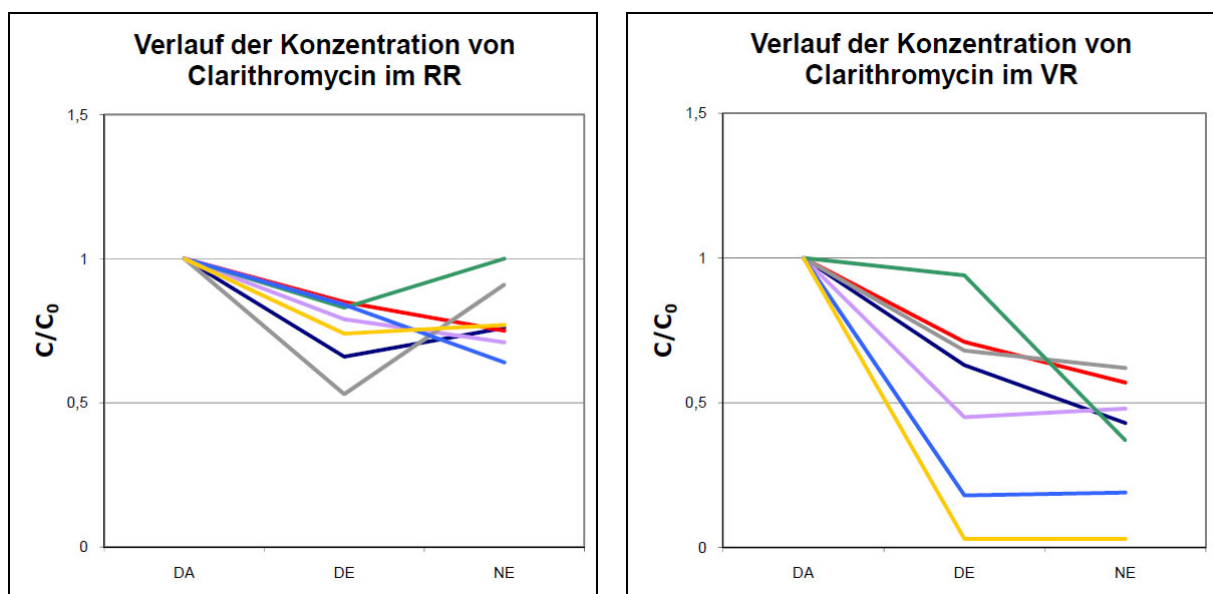


Abb. 45: Verlauf der Konzentration von Clarithromycin während der aktiven Prozessphase im RR und VR während verschiedener Messserien (DA = Denitrifikationsanfang, DE = Denitrifikationsende, NE = Nitrifikationsende).

Die Ergebnisse ließen keine klare Aussage zum Eliminationsverhalten der Spurenstoffe während der einzelnen Prozessphasen zu. Der damit überflüssige höhere analytische Aufwand führte nach der dritten Messserie zu dem Entschluss, die Probenahme am Ende der Denitrifikation einzustellen.

5.1.5 Vergleich der Eliminationsleistung zwischen der halbtechnischen Anlage und der Großkläranlage Viechtach

Aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen während der verschiedenen Messserien (Anfangskonzentration, Abwassertemperatur etc.) wurden in den SB-Reaktoren sehr unterschiedliche Eliminationsleistungen erzielt. Obwohl bei der Beprobung der Kläranlage relativ konstante Rahmenbedingungen wie z. B. die Abwassertemperatur vorherrschten, so waren auch während dieser Versuchsphase schwankende Einzelergebnisse und somit auch schwankende Eliminationsleistungen feststellbar. Die in Abb. 46 dargestellten mittleren Eliminationsleistungen der Kläranlage Viechtach zeigen, dass die Ergebnisse der halbtechnischen Versuche direkt auf die Großkläranlage übertragen werden können. Für Metoprolol wurden die gleichen, für Clarithromycin schlechtere und für Carbamazepin leicht bessere Abbauleistungen im Vergleich zu den SB-Reaktoren erhalten.

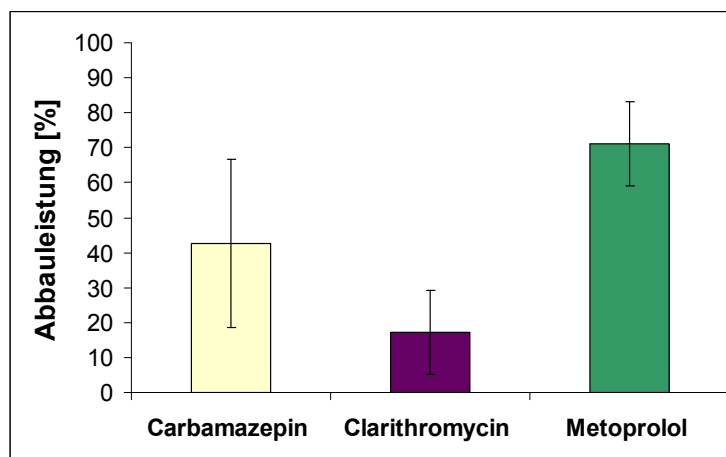


Abb. 46: Mittlere Eliminationsleistung von Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol auf der Kläranlage Viechtach während der Beprobung im November 2009.

5.1.6 Zusammenfassende Bewertung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass organische Spurenschadstoffe wie Metoprolol, Clarithromycin und Carbamazepin in signifikanten Konzentrationen im Zulauf der kommunalen Kläranlage Viechtach festgestellt wurden und zur Auswertung herangezogen werden konnten. Viele andere Spurenstoffkonzentrationen wie beispielsweise die von Ibuprofen oder Fenofibrat lagen im Bereich oder unterhalb der Bestimmungsgrenze. Belastbare Aussagen zur Elimination und Veränderung des Abbauverhaltens durch die gezielte Anhebung der Säurekapazität konnten aufgrund der zu niedrigen realen Konzentrationen nicht erzielt werden.

Die Ergebnisse beider Reaktoren zeigen, dass im Belebungsverfahren Spurenstoffe wie Clarithromycin und Metoprolol reduziert werden können. Generell konnten bei allen analysierten Spurenstoffen die höchsten Eliminationsraten bei höheren Schlammaltern und höheren Temperaturen festgestellt werden. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass durch die gezielte Einstellung der Säurekapazität für bestimmte Makrolidantibiotika und Betablocker ein verbesserter Rückhalt er-

zielt werden konnte. Bei Metoprolol fand eine um bis zu 30 %ige Verbesserung, bei Clarithromycin eine um bis zu 40 %ige Verbesserung statt.

Nicht für alle der untersuchten Spurenstoffe konnte eine Verbesserung der Elimination durch Stützung der Säurekapazität festgestellt werden. Zusammenfassend lässt sich aber feststellen, dass für eine definierte Auswahl von Pharmaka eine signifikante Verbesserung der Elimination durch die Zugabe von Kalkhydrat zum Abwasser erzielt wird.

5.2 Auswertung der Schlammproben

5.2.1 Verlauf der Konzentration ausgewählter organischer Spurenstoffe während der aktiven Prozessphase bezogen auf die Trockensubstanz

Die Auswertung der adsorbierten Spurenstoffanteile an den Klärschlamm ergab während des Forschungsvorhabens keine signifikanten Unterschiede zwischen Versuchs- und Referenzreaktor.

In Abb. 47 und Abb. 48 sind die $\log K_D$ Werte von auswertbaren Substanzen angegeben. Aufgetragen sind jeweils Proben aus Versuchs- und Referenzreaktor zu verschiedenen Zeitpunkten innerhalb eines Zyklus. Aus den zeitgleich entnommenen Belebtschlammproben und Abwasserproben konnten die Verteilungskoeffizienten (K_D) ermittelt werden. Aus den Messdaten kann jedoch keine Aussage über die Beeinflussung der Adsorption an den Belebtschlamm durch die Veränderung der Säurekapazität getroffen werden.

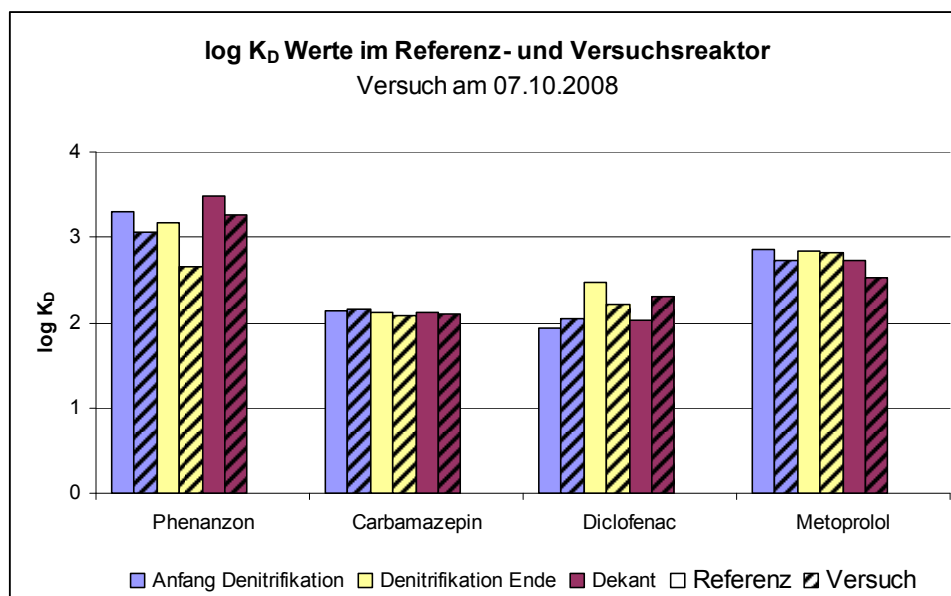


Abb. 47: Vergleich der $\log K_D$ Werte im Referenz- und Versuchsreaktor, Versuch am 07.10.2008.

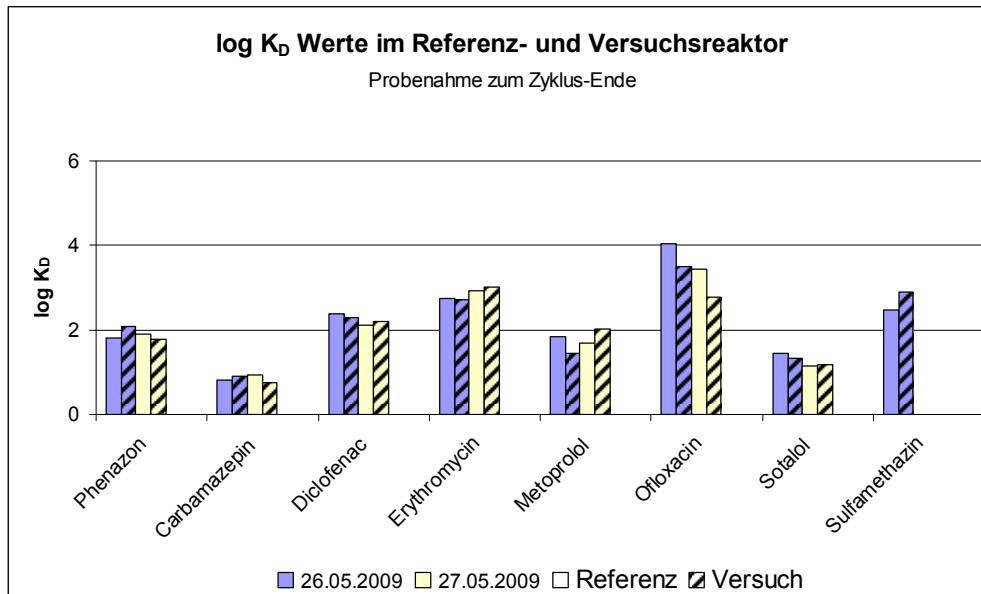


Abb. 48: Vergleich der log K_D Werte im Referenz- und Versuchsreaktor, Versuche am 26. und 27.05.2009.

Im Vergleich zu den unter 5.2.2.2 ermittelten K_D-Werten liegen die absoluten Werte wesentlich höher. Der Grund hierfür liegt bei den hier dargestellten Versuchsergebnissen in nicht standardisierten Versuchsbedingungen und unterschiedlichen Probenahmebedingungen. Für den Vergleich von Versuchs- und Referenzreaktor unter realen Konzentrationsbedingungen sind die dargestellten Daten sehr gut verwendbar. Als Fazit der Untersuchungen kann festgestellt werden, dass durch die Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalk für die untersuchten Arzneimittel keine verbesserte Adsorption festgestellt werden konnte. Auf weiterführende Auswertungen wurde daher verzichtet.

5.2.2 Ermittlung von Adsorptionskinetiken

Der Begriff Adsorption wird im Kapitel 6.2.1 ausführlich beschrieben.

Adsorptionsisotherme nach Freundlich

Für die Ermittlung von Adsorptionskinetiken kann die Adsorptionsgleichung nach Freundlich verwendet werden (Gl. 5-1).

$$c_S = K_f \cdot c_{aq}^n \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit

- c_S Beladung des Belebtschlammes [mg/kg TS]
- c_{aq} Gleichgewichtskonzentration des Spurenstoffes in der flüssigen Phase [mg/l]
- K_f Freundlich Konstante (Adsorptionskoeffizient)
- n Freundlich Exponent.

Logarithmierte Form der Freundlich Gleichung:

$$\log c_s = \log K_f + n \log c_{aq} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Die Parameter n und K_f werden mit Hilfe der Freundlich Isothermen bestimmt und sind für ein bestimmtes System charakteristisch. Zum Aufstellen der Freundlich Isothermen werden in einem Diagramm mit doppelt logarithmischem Maßstab die Gleichgewichtskonzentration des Sorbens in der Wasserphase gegenüber der Beladung des Belebtschlammes dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade mit K_f als Steigung und n als Achsenabschnitt. Zur Ermittlung der Freundlich Konstante bzw. des Adsorptionskoeffizienten muss die Sorptionsverteilung bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen untersucht werden

Lineare Adsorptionsisotherme

Vereinfacht kann der Adsorptionskoeffizient K_D auch nach Gl. 5-3 bestimmt werden (bei geringen Konzentrationen und bei der Annahme eines linearen Verlaufes mit zunehmender Konzentration). Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_D kann das material-bezogene Sorptionsverhalten eines Spurenstoffes beschrieben werden (RL-2001/59/EC, 2001):

$$c_s = K_D \cdot c_{aq} \quad \Rightarrow \quad K_D = \frac{c_s}{c_{aq}} \quad \text{Gl. 5-3}$$

mit

c_s Konzentration des sorbierten Spurenstoffes bezogen auf die Trockenmasse des Sorbens [mg/kg TS]

c_{aq} Gleichgewichtskonzentration des Spurenstoffes in der flüssigen Phase [mg/l].

Dieser Zusammenhang setzt einen linearen Verlauf der Adsorptionsisotherme voraus. Das bedeutet eine Zunahme der Adsorption an den Belebtschlamm im gleichen Verhältnis wie die Zunahme der Eingangskonzentration. Da die Beladungskapazität des Belebtschlammes jedoch begrenzt ist, funktioniert dies nur bis zu einer bestimmten Maximalkonzentration.

Um den linearen Adsorptionskoeffizienten zu bestimmen, werden nach Erreichen des Gleichgewichts die Konzentrationen im Belebtschlamm und die gelöste Restkonzentration bestimmt. Der Adsorptionskoeffizient ist der Quotient aus den beiden Konzentrationen. Für die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten kann weiterhin der $\log K_D$ berechnet werden.

5.2.2.1 Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der Adsorptionskinetiken wurden Versuche mit Belebtschlamm der Kläranlage Viechtach durchgeführt. Die Trockensubstanz der Belebtschlammproben wurde vorab bestimmt (TS 0,24%). [DIN 38414-2 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S 2)]

Der Versuchsaufbau zur Ermittlung der Adsorptionskinetiken wurde in Anlehnung an Wick (2009) durchgeführt. Für die Adsorptionsversuche wurden 400 ml Belebtschlamm mit unterschiedlichen Konzentrationen eines Substanzmixes gespiked. Im Mix waren die Stoffe Cyclophosphamid, Roxithromycin, Fenofibrinsäure, Phenanzon, Erythromycin, Metoprolol, Sotalol, Propranolol, Carbamazepin, Sulfadiazin, Ifosfamid, Clartithromycin, Sulfamethazin, Sulfamethoxazol und Diclofenac enthalten.

Es wurden die Eingangskonzentrationen 25, 50, 100, 200 und 300 $\mu\text{g/l}$ gewählt. Als Kontrolle wurden im Versuchsansatz Negativkontrollen (ohne Belebtschlamm) und Blindwerte (ohne Zugabe des Substanzmixes) mit angesetzt. Während der Versuchslaufzeit wurden die Proben belüftet und mit Hilfe eines Horizontalschüttlers durchmischt. Von den Versuchsansätzen wurden zu Beginn und nach 24 h ein Aliquot als Probe entnommen. In diesen wurde die Wasserphase von den festen Bestandteilen getrennt (Filtration). Die Wasserphase konnte direkt nach Filtration ohne weitere Aufbereitungsschritte analysiert werden. Der abfiltrierte Belebtschlamm wurde gefriergetrocknet und mittels Ultraschallextraktion und ASE aufbereitet und die adsorbierten Substanzen mittels HPLC MS-MS gemessen.

5.2.2.2 Ergebnisse

Da unterschiedliche Eingangskonzentrationen eingesetzt wurden, konnten Freundlich Adsorptionsisothermen aufgestellt werden (Abb. 49). Aus den Isothermen wurden die K_f Werte über die Steigung der Geradengleichungen ermittelt (Steigung der Isothermen).

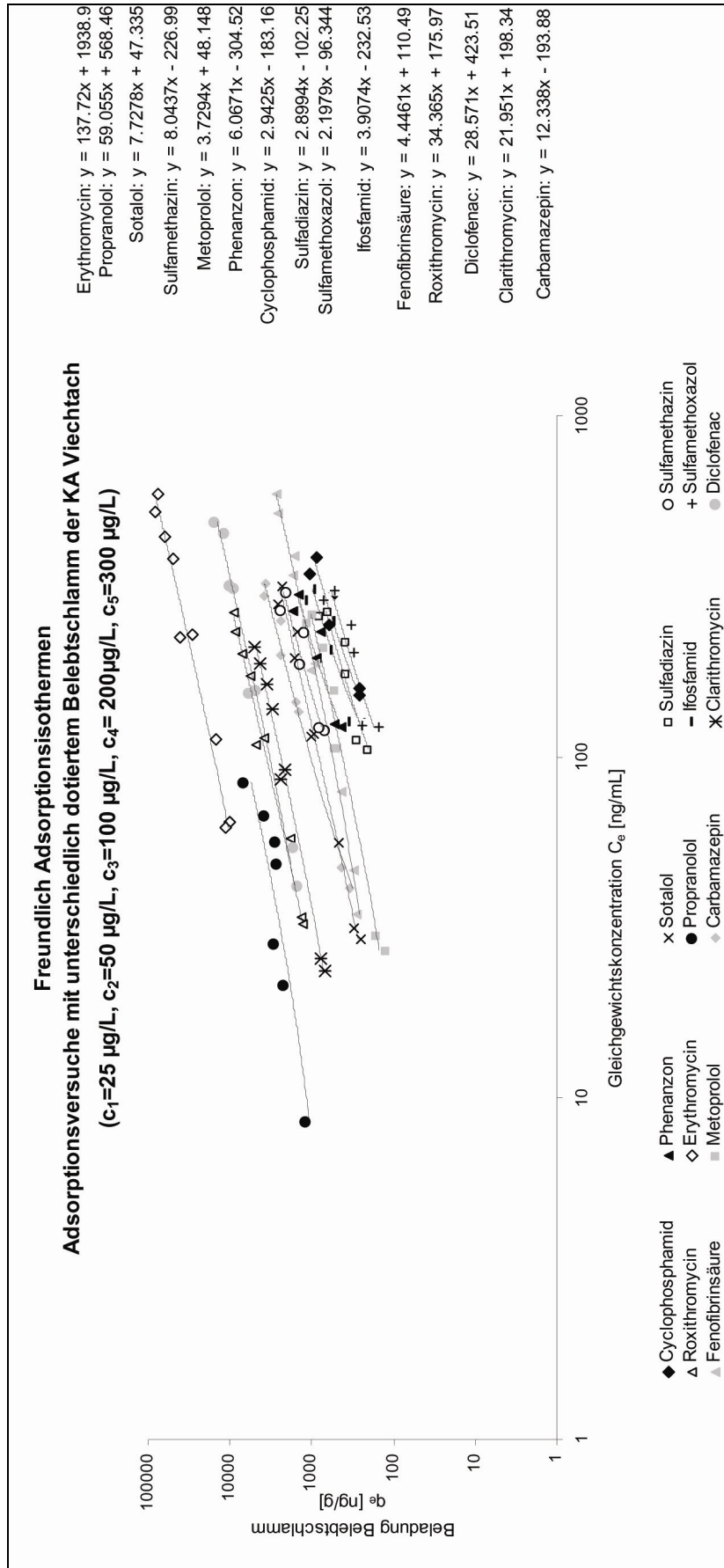


Abb. 49: Freundlich Adsorptionsisothermen

Es wurden K_D Werte aus den linearen Adsorptionsisothermen ermittelt und mit den K_f Werten aus Freundlich-Isothermen verglichen (Abb. 50). Dabei zeigt sich sehr deutlich, dass die Werte vergleichbar sind und somit die „einfachere“ Berechnung über die lineare Adsorptionsisotherme ausreichend ist.

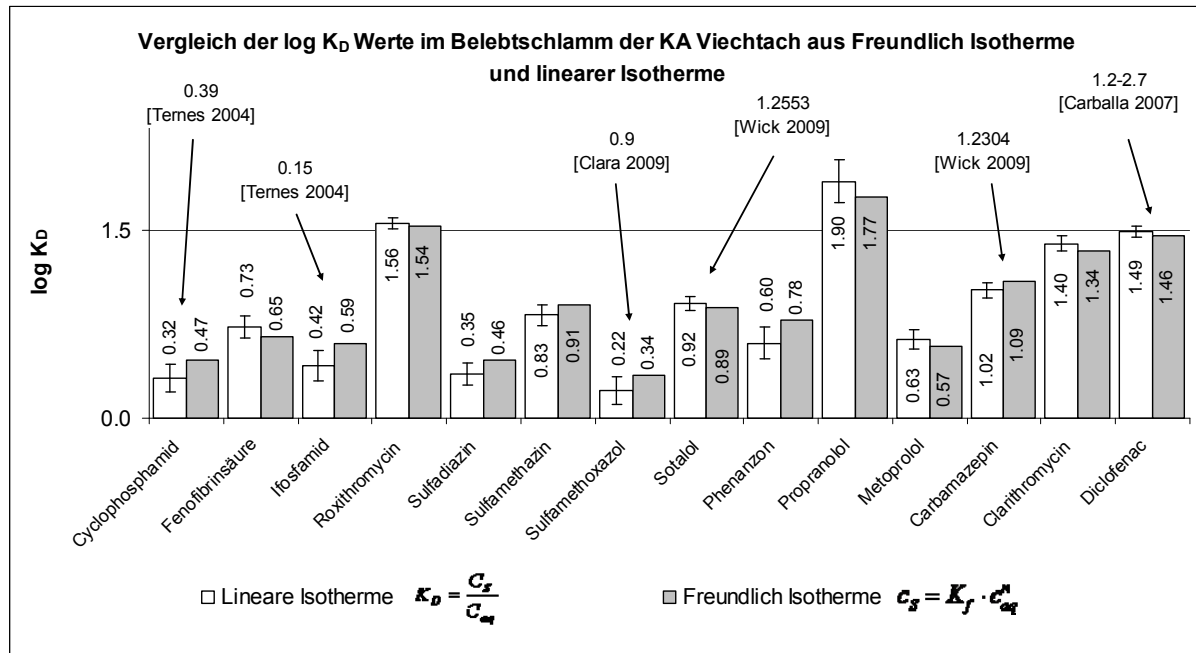


Abb. 50: Vergleich der $\log K_D$ Werte Freundlich Isotherme und lineare Isotherme

Der Vergleich der ermittelten K_D Werte bzw. $\log K_D$ Werte mit Literaturdaten (s. Tab. 14) zeigt für Cyclophosphamid, Carbamazepin und Sotalol sehr gute Übereinstimmungen. Abweichungen sind z. B. für Sulfamethoxazol feststellbar. In Hinblick auf die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden und die unterschiedlichen Schlämme, sind die Abweichungen in einem akzeptablen Bereich.

Substanz	log K _d	K _d [l/kg]	Quelle
Diclofenac	1.2-2.7		Carballa 2005
Diclofenac	-0.89		Ternes 2007
Diclofenac	1.2	16 ± 3	Ternes 2004
Diclofenac	1.77		Clara 2004
Diazepam	1.3-1.6		Carballa 2005
Diazepam	1.3	21 ± 8	Ternes 2004
Ibuprofen	0.9		Carballa 2005
Ibuprofen	-0.78		Ternes 2007
Ibuprofen	0.85	7.1 ± 2.0	Ternes 2004
Ibuprofen	1.25		Clara 2004
Carbamazepin	0.1		Carballa 2005
Carbamazepin	1.2304	17±1	Wick 2009
Carbamazepin	-0.33		Ternes 2007
Carbamazepin	0.09	1.2 ± 0.5	Ternes 2004
Carbamazepin	1.4		Clara 2004
Diazepam		53±1	Wick 2009
Sotalol	1.2553	18	Wick 2009
Sotalol	-4.03		Ternes 2007
Metoprolol	1.8129	65	Wick 2009
Metoprolol	-2.7		Ternes 2007
Bisoprolol		40	Wick 2009
Ciprofloxacin	4.3		Golet 2003
Norfloxacin	4.2		Golet 2003
Gemifloxacin	4.1		Golet 2003
Clarithromycin	-1.12		Ternes 2007
Ifosfamid	0.15	1.4 ± 0.4	Ternes 2004
Cyclophosphamid	0.39	2.4 ± 0.5	Ternes 2004
Clofibrinsäure	0.68	4.8 ± 2.5	Ternes 2004
Sulfamethoxazol	0.9		Clara 2004
Bezafibrat	1.3		Clara 2004

Tab. 14: Literaturdaten für K_D Werte in Belebtschlamm.

5.2.3 Zusammenfassende Bewertung

Die Auswertung der adsorbierten Spurenstoffanteile an den Klärschlamm als auch die Ermittlung der Adsorptionskinetiken zeigen, dass durch die Stützung der Säurekapazität keine signifikanten Verbesserungen erzielt werden konnten. In Kapitel 5.1 dargestellte Verbesserungen beim Substanzabbau für Metoprolol und Clarithromycin sind daher ausschließlich auf die Verbesserung des biologischen Abbaus zurückzuführen.

6 Modellierung des Reinigungsprozesses hinsichtlich organischer Spurenschadstoffe unter Berücksichtigung der Säurekapazität

6.1 Vorbemerkung

Mit Hilfe von Simulationsmodellen können dynamische Veränderungen im Abwasserreinigungsprozess nachgebildet werden. Die Kenntnis einer möglichen Reaktionskinetik der teilweise sehr komplexen Prozesse stellt dabei die Grundvoraussetzung dar. Bisher existieren verschiedene Modelle, die das dynamische Verhalten der biologischen Abbauprozesse einer Belebungsanlage bezüglich der Stickstoff- und Kohlenstoffelimination, der Vorbehandlung (Vorklärung, biologische Vorbehandlung, Frachtausgleich usw.), der Nachklärung sowie beliebige Anlagenkonfigurationen und Betriebsweisen (z. B. Festbettreaktoren oder SBR) abbilden. Ein Modell zur Simulation des Verhaltens organischer Spurenstoffe während des Reinigungsprozesses existiert derzeit noch nicht. Die genauen Entfernungsmechanismen von Spurenstoffen während der Klärwerkspassage sind noch nicht hinreichend erforscht und Literaturangaben zeigen, dass der Abbau bzw. die Eliminationsraten der Spurenstoffe stark schwanken (Feldmann, 2005).

Da aufgrund der Untersuchungsergebnisse darüber hinaus von einem kaum bedeutenden Einfluss der Säurekapazität auf die Elimination von organischen Spurenstoffen auszugehen ist, wäre selbst bei einem vorhandenen Modell eine Modellierung der Ergebnisse im Sinne eines Bemessungsansatzes nicht zielführend.

Im nachfolgenden Kapitel 6.2 werden auf der Grundlage einer Literaturrecherche Ansatzpunkte für die mathematische Beschreibung des Rückhaltes organischer Spurenstoffe zusammengetragen.

6.2 Ansätze zur mathematischen Beschreibung des Rückhaltes organischer Spurenstoffe

Organische Spurenstoffe können grundsätzlich über verschiedene Wege aus dem Abwasser entfernt werden. Die möglichen Entfernungsmechanismen sind nachfolgend aufgelistet:

- Verflüchtigung
- Chemische Umsetzung
- Biologischer Abbau
- Adsorption

Da davon auszugehen ist, dass sowohl die chemische Umsetzung als auch die Verflüchtigung bei der Eliminierung organischer Spurenstoffe im Kläranlagenprozess eine untergeordnete Rolle spielen (Schrader, 2007a; Clara, 2004), wird im Folgenden nur auf die Adsorption und den biologischen Abbau eingegangen

6.2.1 Adsorption

Unter dem Begriff Adsorption werden allgemein Vorgänge verstanden, die zu einer Anreicherung eines Stoffes auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen führen. Der Stoff an den adsorbiert wird, wird Sorptionsmittel genannt; der noch nicht sorbierte Stoff wird als Sorptiv bezeichnet.

Adsorptionsprozesse spielen in der Abwasserreinigung eine bedeutende Rolle. Einerseits werden viele Verbindungen zuerst adsorptiv an die Belebtschlammflocken gebunden, bevor der enzymabhängige Abbau der Stoffe stattfinden kann, andererseits adsorbieren die im Abwasser gelösten Stoffe an die Partikel der einzelnen Prozessschlämme und werden so über den Schlammabzug aus dem Abwasser entfernt.

Die Adsorption eines Stoffes hängt im Wesentlichen von den spezifischen Stoffeigenschaften des Sorptionsmittels und des Sorptivs sowie verschiedenen Einflussfaktoren wie der Temperatur, den Redoxbedingungen oder dem pH-Wert ab (Clara, 2004; Ivashechkin, 2006). Zum Beispiel adsorbieren hydrophobe Arzneimittel und solche mit positiv geladenen funktionellen Gruppen gut an die Partikel der Schlämme (Schrader, 2007a). Eine pH-Wert-Änderung innerhalb der verschiedenen Behandlungsstufen kann wiederum zu einer Rücklösung (Desorption) führen (Clara, 2004).

Adsorption wird durch Hydrophilie bestimmt, die wiederum mit Hilfe des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} abgeschätzt werden kann. Er ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes in den zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Zweiphasensystem) n-Octanol und Wasser im Gleichgewichtszustand und steigt mit zunehmender Fettlöslichkeit und sinkender Wasserlöslichkeit.

$$K_{OW} = \frac{C_{n\text{-Octanol}}}{C_{\text{Wasser}}} \quad \text{Gl. 6-1}$$

mit

$$C_{n\text{-Octanol}} [\text{mol/l}]$$
$$C_{\text{Wasser}} [\text{mol/l}].$$

In Abhängigkeit des verteilten Stoffes kann der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient Werte zwischen 10^{-3} und 10^{12} annehmen. Vereinfachend wird daher häufig der dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ genutzt (Mersmann, 2003). Stoffe mit Werten $\log K_{OW} < 3$ werden als hydrophil; Stoffe mit Werten $\log K_{OW} > 3$ als hydrophob bezeichnet (Ivashechkin, 2006).

Das material-bezogene Sorptionsverhalten eines Spurenstoffes kann mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben werden (RL-2001/59/EC, 2001). Siehe hierzu auch Kapitel 5.2.2, Gleichung Gl. 5-3. K_D ist vom Anteil der organischen Substanz im Schlamm abhängig und ist für jeden Schlamm unterschiedlich. Der auf den organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient

K_{OC} setzt deshalb den Verteilungskoeffizienten K_D in Beziehung zum Gehalt an organischem Kohlenstoff der Schlammprobe und gestattet Vergleiche zwischen unterschiedlichen (Spuren-) Stoffen (RL-2001/59/EC, 2001).

$$K_{OC} = K_D \cdot \frac{100}{\%OC} \quad [l/kg] \quad \text{Gl. 6-2}$$

mit

$\% OC$ Anteil an organischen Kohlenstoff in der Schlammprobe.

Mit Hilfe der Freundlich-Adsorptionsisothermen-Gleichung (s. Kapitel 5.2.2, Gleichung Gl. 5-1) kann der Einfluss der Spurenstoffkonzentration auf die Verteilung des Spurenstoffes zwischen der festen und der flüssigen Phase bewertet werden (RL-2001/59/EC, 2001; Ivashechkin, 2006).

Die mit dem Schlammfad aus dem Abwasser ausgetragenen Spurenstoffe (B_{SE}) können nach Ivashechkin (2006) mit Gl. 6-3 bestimmt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Schlämme einen nicht zu unterschätzenden Wasseranteil mit darin gelösten Spurenstoffen enthalten.

$$B_{SE} = Q_{SE} \cdot c + Q_{SE} \cdot c \cdot K_D \cdot TS_{SE} \quad [mg/d] \quad \text{Gl. 6-3}$$

mit

B_{SE} Austrag eines Spurenstoffes mit Feststoffen aus einer Behandlungsstufe [mg/d]

Q_{SE} Feststoffvolumenstrom aus der Behandlungsstufe [m³/d]

c gelöste Spurenstoffkonzentration im Ablauf der Behandlungsstufe [µg/l]

TS_{SE} Trockensubstanzgehalt des Feststoffstromes [g/l].

6.2.2 Biologischer Abbau

In der biologischen Reinigungsstufe erfolgt der biologische Abbau organischer Verbindungen durch Mikroorganismen im belebten Schlamm. Die organische Substanz wird dabei mittels spezifischer Enzyme aufgespaltet und anschließend im Stoffwechsel der Mikroorganismen abgebaut bzw. umgesetzt. Es ist zwischen dem Energie- und dem Baustoffwechsel zu unterscheiden. Beim Energiestoffwechsel wird ein Teil des aufgenommenen Stoffes unter Sauerstoffverbrauch und Energiegewinn entweder vollständig zu anorganischen Grundstoffen wie Kohlenstoffdioxid und Wasser mineralisiert oder zu stabilen, nicht weiter abbaubaren Verbindungen transformiert. Der andere Teil der organischen Substanz wird im so genannten Baustoffwechsel in Biomasse umgewandelt (Bever et al., 1993).

Der enzymabhängige Abbau eines Substrates kann mit Hilfe der nachfolgenden Michaelis-Menten-Gleichung (Gl. 6-4) beschrieben werden und ist in Abb. 51 dargestellt.

$$v = \frac{dC}{dt} = v_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_M} \quad [\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{d})] \quad \text{Gl. 6-4}$$

mit

- v Substratumsatzrate bzw. Abbaugeschwindigkeit [$\text{mg}/\text{l} \cdot \text{d}$]
- C Substratkonzentration im Bioreaktor [mg/l]
- v_{\max} maximale Substratumsatzrate bzw. Abbaugeschwindigkeit [$\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{d})$]
- S gelöste Substratkonzentration im Bioreaktor [mg/l]
- K_M Michaelis-Konstante (Substratkonzentration S bei halbmaximalem Umsatz) [mg/l].

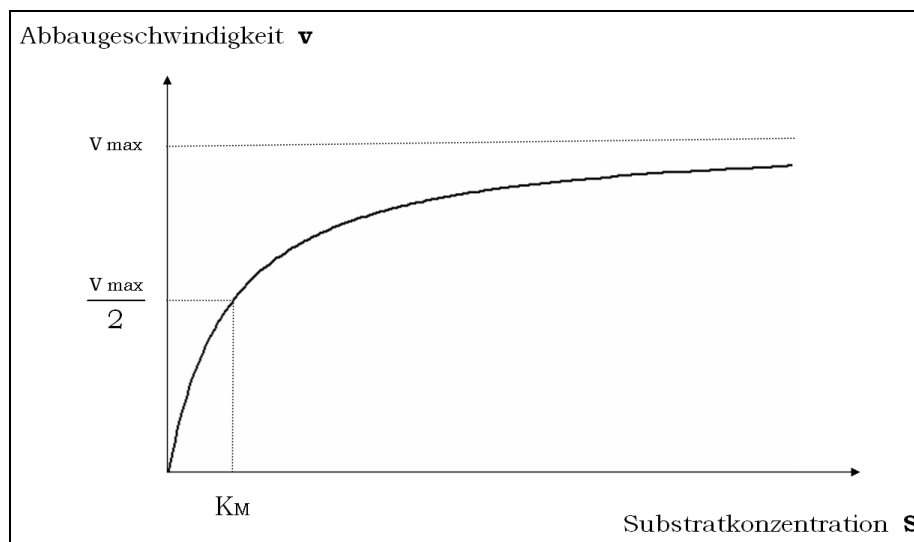


Abb. 51: Graphische Darstellung der Michaelis-Menten-Gleichung.

Abb. 51 zeigt den Verlauf der Abbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit der Substratkonzentration. Es wird deutlich, dass die Umsatzrate solange ansteigt, bis eine bestimmte Substratkonzentration und somit eine maximale Umsatzrate erreicht ist. Bei weiterer Erhöhung der Substratkonzentration würde dem Verlauf des Graphen zufolge kein weiteres Substrat abgebaut und stattdessen nicht verwertbares Substrat angereichert werden. Der biologische Abbau eines Substrates ist somit konzentrationsabhängig und folgt einer Sättigungskurve.

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Spurenstoffe kommen im kommunalen Abwasser in Konzentrationen von nur wenigen ng/l bis $\mu\text{g}/\text{l}$ vor. Von einem mikrobiellen Wachstum durch Abbau allein dieser Stoffe kann demzufolge nicht ausgegangen werden (Siegrist, 2003; Clara, 2004; Ivashechkin, 2006; Schrader, 2007a). Vielmehr erfolgt der Abbau im Beisein eines Primärsubstrates. Hier können zwei mögliche Abbauewege unterschieden werden. Während beim Mischsubstratwachstum neben dem Primärsubstrat auch der Spurenstoff von den Bakterien als Kohlenstoff-

und Energiequelle genutzt und vollständig mineralisiert wird, wird beim so genannten Kometabolismus der Spurenstoff nur teilweise abgebaut, ohne dabei als Energiestoffquelle genutzt zu werden (Siegrist 2003).

Im Bereich sehr niedriger Substratkonzentrationen lässt sich die Michaelis-Menten-Gleichung auf eine Funktion erster Ordnung reduzieren (siehe Abb. 51) (Bever et al., 1993; Siegrist, 2003; Clara, 2004; Ternes and Joss, 2006; Ivashechkin, 2006; Schrader, 2007).

Für $S \ll K_M$ (vgl. Gl. 6-4) kann näherungsweise K_M geschrieben werden (Bever et al., 1993). Durch Einsetzen in Gl.6-4 folgt Gl.6-5

$$v = \frac{dC}{dt} = v_{\max} \cdot \frac{S}{K_M} \quad [\text{ng}/(\text{l} \cdot \text{d})] \quad \text{Gl. 6-5}$$

Der Quotient aus v_{\max} und K_M wird nachfolgend zu der allgemeinen Reaktionskonstante k zusammengefasst (Ternes and Joss, 2004):

$$v = \frac{dC}{dt} = k \cdot S \quad [\text{ng}/(\text{l} \cdot \text{d})] \quad \text{Gl. 6-6}$$

Verschiedene Untersuchungen (u. a. Ternes and Joss, 2006) zeigten weiterhin, dass der Abbau organischer Spurenstoffe von der Höhe des Schlammalters und somit indirekt von der Biomassekonzentration im Reaktor abhängt. Bei steigendem Schlammalter kann sich demnach eine vielfältigere Biozönose entwickeln, welche zu einem verbesserten Abbau der Spurenstoffe beitragen kann. Diese Zusammenhänge werden nachfolgend in Gl.6-7 durch die spezifische Umsatzrate k_{bio} und die anlagenspezifische Trockensubstratkonzentration im Belebungsbecken (TS_{BB}) berücksichtigt.

Die allgemeine Reaktionskonstante k aus Gl.6-6 wird deshalb in Gl.6-7 durch „ $k_{bio} \cdot TS_{BB}$ “ ersetzt (Ternes and Joss, 2006; Clara, 2004; Ivashechkin, 2006; Schrader, 2007):

$$v_s = \frac{dC_s}{dt} = k_{bio} \cdot TS_{BB} \cdot S_s \quad \left[\frac{\text{ng}}{\text{l} \cdot \text{d}} \right] \quad \text{Gl. 6-7}$$

mit

- v_s Umsatzrate des Spurenstoffes $[\text{ng}/(\text{L} \cdot \text{d})]$
- C_s Konzentration des Spurenstoffes im Bioreaktor $[\text{ng}/\text{l}]$
- k_{bio} spezifische Umsatzkonstante des Kosubstrates $[\text{L}/(\text{gTS} \cdot \text{d})]$
- TS_{BB} Trockensubstratkonzentration im Belebungsbecken $[\text{g}/\text{l}]$
- S_s gelöste Konzentration des Spurenstoffes im Bioreaktor $[\text{ng}/\text{l}]$.

Ivashechkin (2006) beschreibt in seiner Dissertation die biologisch abgebaute Fracht eines Spurenstoffes in Abhängigkeit der Anlagenkonfiguration.

Für die spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante eines Spurenstoffes k_{bio} ergibt sich somit nach Integration der Gl.6-7 und unter Berücksichtigung von Gl.6-8 für einen Batch- oder Pfropfenströmungsreaktor Gl.6-9.

$$C_s = S_s + S_s \cdot K_D \cdot TS_{BB} \quad \text{Gl. 6-8}$$

$$k_{bio} = \frac{\ln(S_{s0} - S_{si}) \cdot (1 + K_D \cdot TS_{BB})}{(TS_{BB} \cdot t_R)} \quad [1/(gTS \cdot d)] \quad \text{Gl. 6-9}$$

mit

S_{s0} Konzentration des Spurenstoffes im Bioreaktor am Anfang der Inkubation [$\mu\text{g/l}$]

S_{si} Konzentration des Spurenstoffes im Bioreaktor nach der Inkubation [$\mu\text{g/l}$]

t_R Durchflusszeit bzw. Inkubationszeit im Bioreaktor [d]

Die biologisch abgebaute Fracht eines Spurenstoffes B_{BE} in einem Batchreaktor, so wie es der SBR ist, lässt sich dann nach Gl.6-10 berechnen.

$$B_{BE} = \frac{V \cdot S_{s0} \cdot (1 - e^{-k_{bio} \cdot t_R})}{t_R} \quad [\text{mg/d}] \quad \text{Gl. 6-10}$$

mit

V Reaktorvolumen [m^3].

Da in einem ideal durchmischten kontinuierlich betriebenen Reaktor die Konzentration eines Spurenstoffes konstant bleibt (es gilt: $dC_s = S_{s0} - S_{si}$), stellt sich hier die spezifische Umsatzkonstante nach Gl.6-7 wie folgt dar (Gl.6-11):

$$k_{bio} = \frac{(S_{s0} - S_{si})}{(S_s \cdot TS_{BB} \cdot t_R)} \quad [1/(gTS \cdot d)] \quad \text{Gl. 6-11}$$

Die durch den biologischen Abbau reduzierte Spurenstofffracht in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor lässt sich dann nach Gl.6-12 bestimmen.

$$B_{BE} = Q_{ZU} \cdot S_s \cdot k_{bio} \cdot q_{\text{ÜS}} \cdot t_{TS} \quad [\text{mg/d}] \quad \text{Gl. 6-12}$$

mit

Q_{ZU} Zulaufvolumenstrom [m^3/d]

$q_{\text{ÜS}}$ spezifische Überschussschlammproduktion [kg/m^3]

t_{TS} Schlammalter [d]

6.3 Fazit und Ausblick

Die derzeitigen Kenntnisse zur Abbau- bzw. Adsorptionskinetik organischer Spurenstoffe lassen keine exakte Nachbildung des Verhaltens organischer Spurenstoffe während der Klärwerkspassage zu. Beispielsweise können keine konkreten Aussagen darüber getroffen werden, welchen Einfluss die Denitrifikation bzw. die Nitrifikation hat und wie sich der Spurenstoffabbau auf die autotrophen und heterotrophen Organismen im belebten Schlamm verteilt (Fahlenkamp et al., 2006). Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Abgrenzung zwischen dem biologischen Abbau und der Adsorption am belebten Schlamm, da mögliche Desorptionsprozesse nur schwer vorhersehbar sind. Ferner ist der Einfluss von Mitfallreaktionen – in diesem Forschungsvorhaben durch die Bildung von Calcit – schwer quantifizierbar.

Da der Einfluss der Temperatur auf die Elimination durch das Forschungsvorhaben bestätigt wurde, müsste die Abbaukinetik um den Einflussfaktor Temperatur erweitert werden. Darüber hinaus wäre es für ein zukünftiges Modell notwendig, das Transformationsverhalten der einzelnen Spurenstoffe zu beschreiben. Denn nur durch die Berücksichtigung möglicher Metabolite kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob organische Spurenstoffe vollständig abgebaut oder nur in andere, möglicherweise noch gefährlichere Stoffe umgewandelt werden. Hierzu wären jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

7 Zusammenfassung

Bei den im Rahmen dieses IGF-Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen lag das Hauptziel darin, durch den parallelen Betrieb eines Referenzreaktors (RR) und eines Versuchsreaktors (VR) herauszustellen, wie sich die gezielte Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Chemismus mit Kalkhydrat im Versuchsreaktor gegenüber dem unbeeinflussten Referenzreaktor auf die Abscheidung bzw. auf den Abbau von organischen Spurenstoffen auswirkt. Anlass für einen verbesserten Rückhalt gaben die Untersuchungsergebnisse des ersten IGF-Forschungsvorhabens Nr. 14226 N „Einfluss der Säurekapazität auf die Abbauleistung biologischer Abwasserreinigungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Systems“, in dem ein verbesserter Stickstoff- und CSB-Abbau durch die Stärkung der Säurekapazität in Weichwassergebieten festgestellt wurde. Je nach Differenz zwischen der Säurekapazität im Referenz- und Versuchsreaktor, wurden relative Abbaugeschwindigkeitsdifferenzen für Ammoniumstickstoff im Bereich von 30 % bis 90 % gefunden. Die Nitratstickstoffbildung bzw. der –abbau erfolgte im gezielt mit Säurekapazität gestützten Versuchsreaktor um bis zu 60 % schneller. Das kalkaggressive Verhalten des Abwassers im Referenzreaktor zeigte zusätzlich, dass schon nach 1,5-jährigem Versuchsbetrieb im ungekalkten Referenzreaktor deutliche Spuren von Betonkorrosion auftraten. Im mikroskopischen Bild beider Reaktoren zeigten sich deutliche Unterschiede bei der Besiedlung der Biozöosen im Bereich der sogenannten Konsumenten (Bakterienfresser). Im Versuchsreaktor konnte diesbezüglich über den gesamten Versuchszeitraum eine deutlich höhere biologische Aktivität nachgewiesen werden.

In diesem Vorhaben wurde erstmalig untersucht, ob durch gezielte Beeinflussung des Kalk-Kohlensäuresystems der Belebtschlammbiozönose Einfluss auf die Rückhaltung von organischen Schadstoffen (Arzneimittel und weitere endokrin wirksame Stoffe) genommen werden kann.

Die LC-MS/MS Analysenmethoden konnten für die, in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss, getroffene Substanzauswahl erfolgreich adaptiert und durch die Einführung einer automatischen Probenvorbereitung wesentlich vereinfacht werden. Hierdurch wurde es im Rahmen des Forschungsvorhabens möglich eine große Anzahl an Wasserproben zu untersuchen.

Die Experimente wurden bewusst mit realen Kläranlagenzuläufen der Kläranlage Viechtach ohne zusätzliche Dotierung von Einzelkomponenten durchgeführt. Hierdurch bedingte Schwankungen und häufig im Bereich der Nachweisgrenze vorkommende niedrige Spurenstoffkonzentrationen haben dazu geführt, dass eine sinnvolle Gesamtauswertung nicht für alle Stoffe durchgeführt werden konnte. Zur Bewertung der Versuchsergebnisse wurden Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac und Metoprolol verwendet.

Die Ergebnisse beider Reaktoren zeigen, dass im Belebungsverfahren Spurenstoffe wie Clarithromycin und Metoprolol deutlich reduziert werden können. Generell konnten bei allen analysierten Spurenstoffen die höchsten Eliminationsraten bei höheren Schlammaltern und höheren Temperaturen festgestellt werden. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass durch die gezielte Einstellung der Säurekapazität für bestimmte Makrolidantibiotika und Betablocker ein verbesserter Rückhalt erzielt werden konnte. Bei Metoprolol fand eine bis zu 30 %ige Verbesserung, bei Clarithromycin eine bis zu 40 %ige Verbesserung statt. Für andere untersuchte Spurenstoffe, wie z. B. Diclofenac, konnte durch Stützung der Säurekapazität keine Verbesserung der Elimination festgestellt werden.

Die Auswertung der adsorbierten Spurenstoffanteile an den Klärschlamm als auch die Ermittlung der Adsorptionskinetiken zeigten, dass durch die gezielte Einstellung der Säurekapazität im Langzeiteffekt keine adsorptiven Effekte sondern der reale biologische Abbau bestimmter Pharmaka (z. B. Metoprolol, Clarithromycin) zur Verbesserung der Eliminationsleistung führt.

Die derzeitigen Kenntnisse zur Abbau- bzw. Adsorptionskinetik organischer Spurenstoffe lassen keine exakte Nachbildung des Verhaltens organischer Spurenstoffe während der Klärwerkspassage zu. Beispielsweise können keine konkreten Aussagen darüber getroffen werden, welchen Einfluss die Denitrifikation bzw. die Nitrifikation hat und wie sich der Spurenstoffabbau auf die autotrophen und heterotrophen Organismen im belebten Schlamm verteilt (Fahlenkamp et al., 2006). Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Abgrenzung zwischen dem biologischen Abbau und der Adsorption an den belebten Schlamm, da mögliche Desorptionsprozesse nur schwer vorhersehbar sind. Ferner ist der Einfluss von Mitfallreaktionen, in diesem Forschungsvorhaben durch die Bildung von Calcit, schwer quantifizierbar.

Da der Einfluss der Temperatur auf die Elimination durch das Forschungsvorhaben bestätigt wurde, müsste die Abbaukinetik um den Einflussfaktor Temperatur erweitert werden. Darüber hinaus

wäre es für ein zukünftiges Modell notwendig, das Transformationsverhalten der einzelnen Spurenstoffe zu beschreiben.

Wie nach Auswertung der Ergebnisse des vorausgegangenen Forschungsvorhabens zu vermuten war, konnte der positive Einfluss der Kalkhydratzugabe auf den Klärprozess bestätigt werden. Mit den erstmalig ermittelten Daten können konventionelle Kläranlagen in Weichwassergebieten im Hinblick auf die Verbesserung der Eliminationsleistung bestimmter Pharmaka optimiert werden, so dass ein Teil der Spurenstoffe zurückgehalten werden kann.

Das Forschungsvorhaben wurde erfolgreich durchgeführt.

8 Literatur

Abegglen, C. (2009): Spurenstoffe eliminieren: Kläranlagentechnik. In: Eawag News 67d/Juni 2009. S. 25-27

Abwasserverordnung – AbwV (2004): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer mit Stand vom 22.06.2004.

Andresen, J. A. et al. (2007). "Emerging pollutants in the north sea in comparison to Lake Ontario, Canada, data." Environmental Toxicology and Chemistry **26(6)**: 1081-1089.

Bester, K. (2004). "Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and AHTN) in a typical German sewage treatment plant" Chemosphere, **57**: 863–870.

Bester, K. (2005). "Polycyclic musks in the Ruhr catchment area--transport, discharges of waste water, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone." J Environ Monit **7(1)**: 43-51.

Bester, K. (2008). "Personal Care Products in the Environment", Willey-VCH, Weinheim.

Bever et al. (1993): Weitergehende Abwasserreinigung. 2.Aufl., Oldenbourg Verlag, München.

Bremer et al. (2006): Einsatz von Ozon bei der Abwasserreinigung; 39. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Aachen.

Carballa, M. et al. (2005). "Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment." Water Res **39(19)**: 4790-4796.

Carballa, M. et al. (2007). "Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs)." Environ Sci Technol **41(3)**: 884-90.

Carballa, M. et al. (2008). "Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge." Water Res **42(1-2)**: 287-95.

Clara, M. (2004): Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung – Dissertation. Institut für Wassergüte und Abfalltechnik, Bd.19. Wien.

DWA (2007): Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. Hennef, www.dwa.de, 2010.

DWA (2008): Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf, Abwasser und Abfall e. V. Hennef, www.dwa.de, 2010.

Eikelboom, D.H. and van Buijsen, H.J.J. (1999): Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung. 4. Aufl., F. Hirthammer Verlag, München.

- EU-WRRL (2000):** Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.200, S. 1)
- Fahlenkamp, H. et al. (2006):** Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen – Teil 2. Dortmund. www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm. 2009
- Fahlenkamp, H. et al. (2008):** Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben ; Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen – Phase 3. Dortmund. www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm. 2009
- Feldmann, D. (2005):** Modellberechnungen zum Verhalten und Verbleib von Arzneimittelrückständen im Krankenhausabwasser und Beurteilungsmöglichkeiten ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials – Dissertation. Fakultät III-Prozesswissenschaften, TU-Berlin. http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2005/1059/pdf/feldmann_dirk.pdf, 2009
- Fent, K., et al. (2006)** “Ecotoxicology of human pharmaceuticals.” *Aquat Toxicol*, 2006. **76**: 122-159.
- Friedrich, H. (2005):** Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. In: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung – Perspektiven, Neuentwicklungen und Betriebserfahrungen im In- und Ausland. Begleitbuch zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.
- Göbel, A. et al. (2005).** "Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge." *Journal of Chromatography A* **1085**(2): 179-189.
- Göbel, A. et al. (2007).** "Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies." *Sci Total Environ* **372**(2-3): 361-71.
- Golet, E. M. et al. (2003).** "Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil." *Environ Sci Technol* **37**(15): 3243-9.
- Günder, B. (2001):** Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserbehandlung. In: Kommunale Kläranlagen – Bemessung, Erweiterung, Optimierung und Kosten. 2. Aufl., Expert Verlag, Esslingen
- Günther et al. (2009):** Vorlesungsskript „Abwasserableitung und Abwasserreinigung“, Institut für Wasserwesen an der Universität der Bundeswehr München, unveröffentlicht.
- Hollender, J. et al. (2009):** Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environ Sci Technol*. **43**(20):7862-7869.

- Ivashechkin, P. (2006):** Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser – Dissertation. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 205. Aachen.
- Joss, A. et al. (2005).** "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment." Water Res **39**(14): 3139-52.
- Joss, A. et al. (2006).** "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme." Water Res **40**(8): 1686-96.
- Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. (2008).** "Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants?" Water Sci Technol **57**(2): 251-255.
- Metzger, S. et al. (2009):** Spurenstoffentnahme durch Adsorption in kommunalen Kläranlagen. Korresp. Abwasser Abfall, **56**: 610-618.
- Kloepfer, A. et al. (2005).** "Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants." Environ Sci Technol **39**(10): 3792-8.
- Knepper, T.P. et al. (2004):** Removal of persistent polar pollutants through improved treatment of wastewater effluents (P-THREE). Water Sci Technol. **50**(5):195-202.
- Kopp J. (2006):** „Verminderung des Suspensaabtriebs im Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Göttingen durch Einsatz von Kalkhydrat“ In: KA-Abwasser,Abfall 9/2006
- Kümmerer, K. (2003).** "Significance of antibiotics in the environment." J Antimicrob Chemother **52**(1): 5-7.
- Kümmerer, K. (2008).** „Pharmaceuticals in the Environment – Sources, Fate, Effects and Risks.“ 3rd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Laenge, R., et al (2001)** "Effects of the synthetic estrogen 17 alphaethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*)". Environ Toxicol Chem, 2001. **20**(6): 1216-1227.
- Löffler, D. et al. (2005).** "Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems." Environ Sci Technol **39**(14): 5209-18.
- Löffler, D. and T. A. Ternes (2003).** "Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry." J Chromatogr A **1021**(1-2): 133-44.
- Long, C. et al. (2009):** Removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous phase using spherical microporous carbon prepared from waste polymeric exchanger. In: Water Science & Technology, Nr. 6, S. 1607-1614.
- Mersmann, P. (2003):** Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und – ungesättigten Zone – Dissertation. Institut für Angewandte Geowissenschaften, TU Berlin.

- Metcalfe, C.D., et al. (2001):** Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*).” Environ Toxicol Chem, 2001. **20**(2):297-308.
- Monteiro, S.C and Boxall, A.B. (2010):** Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. Rev Environ Contam Toxicol. 202:53-154.
- o. A. (2009):** Vom Segen für den Menschen zum Fluch für Umwelt? In: Der Laubfrosch Ausgabe 46/September 2009
- Oaks, J.L., et al. (2004)** “Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan.” *Nature*, 2004. **427**(6975): 630-633.
- Pawlowski, S. et al. (2003).** "Combined in situ and in vitro assessment of the estrogenic activity of sewage and surface water samples." Toxicol Sci **75**(1): 57-65.
- Perez, S. and D. Barcelo (2007).** "Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment." Anal Bioanal Chem **387**(4): 1235-46.
- Reemtsma, T. and Jekel, M. (2006).** “Organic Pollutants in the Water Cycle – Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds.” Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Reemtsma, T. et al. (2006).** "Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective." Environ Sci Technol **40**(17): 5451-8.
- Risebrough, R. (2004)** “Conservation biology: fatal medicine for vultures.” *Nature*, 2004. **427**(6975): 596-598.
- RL-2001/59/EC (2001):** Richtlinie zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung mit Stand vom 06.08.2001
- Rosenwinkel (2009):** Vorlesungsskript „Abwassertechnik Teil 1: Abwasserbehandlung“, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz-Universität Hannover, unveröffentlicht
- Santos, L.H. et al. (2010):** Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J Hazard Mater*. **175**(1-3):45-95.
- Saure H and Weber N.(2005):** „Kalk und Dolomit machen Kläranlagen fit“ in: Umwelt Magazin 7/2005
- Schrader, C. (2007a):** Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser – Dissertation. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Bd. 190. Stuttgart.

Schrader, C. (2007b): Membrantechnik, Ozonung und Aktivkohle zur Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Bd. 54, S. 99-116.

Shultz, S. et al. (2004) "Diclofenac poisoning is widespread in declining vulture populations across the Indian subcontinent." *Proc Biol Sci*, 2004. **271 Suppl 6:** S458-460.

Siegrist, H. (2003): Mikroverunreinigungen – Abwasserentsorgung vor neuen Anforderungen. In: *Eawag news* 57, S.7-10

Schönherr, F. et al. (2007): Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr.14226 N „Einfluss der Säurekapazität auf die Abbauleistung biologischer Abwasserreinigungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Systems“, Köln.

Schönherr, F. (2009): Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlensäuresystems – Dissertation. Institut für Wasserwesen an der Universität der Bundeswehr München, München.

Stanzel T. (2007): „Charakterisierung des Verbleibs und des Verhaltens ausgewählter Pharmakarückstände bei der Phosphor-Rückgewinnung aus Abwässern mittels P-RoC-Verfahren – In: *GWF* 5/2007

Ternes, T. and Joss, A. (2006). "Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances – The challenge of micropollutants in urban water management." IWA Publishing, London, New York

Ternes, T. (2007). "The occurrence of micropollutants in the aquatic environment: a new challenge for water management." *Water Sci Technol* **55**(12): 327-32.

Ternes, T. A. et al. (2007). "Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances." *Chemosphere* **66**(5): 894-904.

Ternes, T. A. et al. (2004). "A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge." *Water Res* **38**(19): 4075-84.

Ternes, T. et al. (o. J.): Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf: das aktuelle Beispiel der Arzneistoffe – Konzeptpapier der Arbeitsgruppe „Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf“, unveröffentlicht

Trachsel, M. (2008): Konsensplattform „Hormonaktive Stoffe in Abwasser und Gewässern“-Schlussdokument

Track, T. and Kreysa, G. (2003). „Spurenstoffe in Gewässern – Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen.“ Wiley-VCH Verlag, Weinheim

van Aerle, R. et al.(2002) "Window of sensitivity for the estrogenic effects of ethinylestradiol in early life-stages of fathead minnow, *Pimephales promelas*. *Ecotoxicology*, 2002. **11**(6): 423-434.

von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation." Water Res **37**(7): 1443-67.

Wecker A. and Weber N. (2007): „Das Kalk - Kohlensäure – System“ Optimierung von biologischen Kläranlagen. In: wwt 3/07

Weber N. (2001): „Einsatz von Kalk auf biologischen Kläranlagen“ In: wwt/awt 5/2001

Wick, A., Joss, A., et al. (2009) „Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment“. Water Res **43** (2009): 1060-1074.