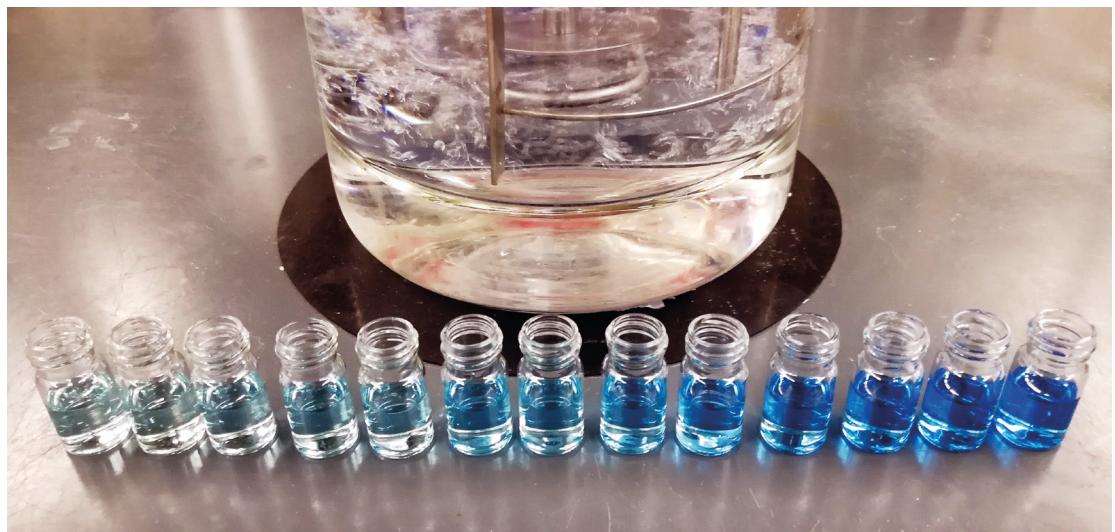


Martin Jekel | Frederik Zietzschmann (Hrsg.)

## TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs





Martin Jekel | Frederik Zietzschmann (Hrsg.)

**TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen  
Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen  
und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs**

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 02WRS1368,  
TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum  
Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen  
Wasserkreislaufs

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

### Projektpartner



**TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen  
Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen  
und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs**

**Herausgeber**

Martin Jekel  
Frederik Zietzschmann

**AutorInnen**

Frederik Zietzschmann  
Michael Stapf  
Alexander Sperlich  
Aki Sebastian Ruhl  
Ulf Miehe  
Regina Gnirß  
Martin Jekel

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de/> abrufbar.

**Universitätsverlag der TU Berlin, 2018**  
<http://verlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin  
Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133  
E-Mail: [publikationen@ub.tu-berlin.de](mailto:publikationen@ub.tu-berlin.de)

Alle Teile dieser Veröffentlichung – ausgenommen Zitate und anderweitig gekennzeichnete Teile – sind unter der CC-Lizenz CC BY lizenziert.

Lizenzvertrag: Creative Commons Namensnennung 4.0  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Umschlagfoto:  
Michael Stapf | CC BY 4.0

Druck: docupoint GmbH  
Satz/Layout: Frederik Zietzschiemann

**ISBN 978-3-7983-3034-4 (print)**  
**ISBN 978-3-7983-3035-1 (online)**

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repositorium  
der Technischen Universität Berlin:  
DOI 10.14279/depositonce-7524  
<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-7524>

## Zusammenfassung

Das Verbundprojekt „TestTools“ hat vielfältige Untersuchungen zur Verwendbarkeit unterschiedlicher Testmethoden hinsichtlich des Spurenstoffverhaltens in natürlichen und technischen Barrieren durchgeführt. Entsprechend der gewonnenen Ergebnisse können die folgenden knapp zusammengefassten Aussagen getätigten werden.

Zur Pulveraktivkohle-(PAK)-Dosierung im Labor sollten benetzte, entgaste Stammsuspensionen, die in Reinstwasser angesetzt werden, in Verbindung mit Laborpipetten verwendet werden; mit geringem Zusatzaufwand können dabei auch der PAK-Wasser- und -Aschegehalt bestimmt werden. Die Kontaktherstellung mit der Testflüssigkeit sollte auf eindimensionalen Horizontalschüttlern erfolgen. Der Surrogatparameter UV<sub>254nm</sub>-Absorption eignet sich in den meisten Fällen unabhängig von der PAK-Sorte zur Prognose der Spurenstoffentfernung. Die neuartige Initialisierung des Equivalent Background Compound Models (EBCM) mittels Wasserqualitätsparametern (z. B. DOC) wurde validiert. Methylorange eignet sich als definiertes Surrogat für Adsorptionskonkurrenz durch Hintergrundorganik. UV<sub>254</sub> eignet sich auch für kontinuierlich betriebene, großskalige Pilot- und Großanlagen zur Kontrolle und Überwachung der Spurenstoffentfernung. Eine Batchprozedur zur Vorhersage von Spurenstoffentfernungen auf PAK-Rezirkulations-Großanlagen wird vorgeschlagen.

Rapid small-scale column tests (RSSCTs) werden im Vergleich mit großskaligen Daten trotz einiger Einschränkungen als geeignete Methode für schnelle und verlässliche Tests mit granulierter Aktivkohle (GAK) bestätigt. Größere RSSCTs bringen weniger Einschränkungen aber einen deutlich höheren Aufwand mit sich. GAK-Batchtests sind nur bedingt geeignet. Integrale Durchbruchskurven unterliegen deutlich weniger Schwankungen als direkte („aktuelle“) Durchbruchskurven. Abgleiche zwischen den Durchbrüchen in verschiedenen Wässern können mittels Auftragungen über spezifische Durchsätze von bestimmten Wasserqualitätsparametern (aus der größenausschluss-chromatographischen Trennung des DOC) erreicht werden. Surrogatparameter wie UV<sub>254</sub> eignen sich nur bedingt zur Vorhersage, insbesondere bei stark adsorbierenden Spurenstoffen. Die Nützlichkeit künstlicher Surrogatparameter muss noch geklärt werden.

Ozon-Laborversuche im Batch bzw. Semi-Batch-Methoden liefern vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Spurenstoffelimination, haben jedoch unterschiedliche Vor- und Nachteile bei der praktischen Umsetzung. Der Feststoffeinfluss auf die ozon-induzierte Spurenstoffelimination ist gering und erst ab ca. 20 mg/L Trockensubstanz relevant. Temperatur und pH-Wert haben ebenfalls wenig bis keinen Einfluss; allerdings beeinflussen sie die ermittelten Ozonzerstörungsverläufe. Über die UV<sub>254</sub>-Absorption (SAK<sub>254</sub>) können gute Vorhersagen der Spurenstoffelimination getätigten werden. Die Bromatbildung fiel in Batch- und Semi-Batch-Versuchen teils unterschiedlich aus; die Bildung von Bromat oder NDMA wird gegenüber Pilot- oder großtechnischen Anlagen tendenziell überschätzt. Von 18 kommunalen Kläranlagen wurden die Eliminationen verschiedener Spurenstoffe bzw. des ΔSAK<sub>254</sub> bezüglich des spez. Ozoneintrags ermittelt, was für Referenzzwecke nutzbar ist. Interne OH-Radikaltracer waren in allen 18 untersuchten Kläranlagen anzutreffen, was zur Ermittlung der OH-Radikalexposition als auch zur Qualitätssicherung genutzt werden kann. Die Modellierung basierend auf Ozon- und OH-Radikalexposition führte zu teils deutlichen Überschätzungen der Spurenstoffelimination. Die Er-

gebnisse einer Umfrage zeigen eine überwiegend sehr gute Informationslage bei den Stakeholdern. Zur biologischen Nachbehandlung des ozonierten Klarlaufs wird von den befragten Personen der Einsatz von Filtersystemen, insbesondere solchen mit granulierter Aktivkohle, empfohlen.

Aufgrund der sehr komplexen Zusammenhänge in naturnahen biologischen Barrieren, wie beispielsweise der Uferfiltration oder der künstlichen Grundwasseranreicherung, sind schnelle Testmethoden nur bedingt aussagekräftig. Erkenntnisse der letzten Jahre deuten darauf hin, dass kleine Unterschiede in der Verfügbarkeit von Sauerstoff oder biologisch verfügbarem organischen Kohlenstoff bereits erhebliche Unterschiede in der Elimination bestimmter organischer Spurenstoffe haben. Neben den chemischen Parametern hat die Zusammensetzung der Mikrobiözönose einen entscheidenden Einfluss auf die Abbauleistung. Insgesamt eignen sich einfach durchzuführende Laborschnelltests daher nicht, die hohe Komplexität naturnaher Untergrundprozesse darzustellen. Lediglich eine gute Abbaubarkeit unter oxischen Verhältnissen lässt sich vergleichsweise gut anhand von Kleinsäulentests im Labormaßstab abbilden.

## Abstract

The joint project “TestTools” studied the applicability of various test methods for the behaviour of organic micro-pollutants in different natural and technological barriers. The following short summary gives an overview on the most relevant results.

Dosage of powdered activated carbon (PAC) in laboratory experiments should be conducted by using stock suspensions in pure water which have been subject to sufficient wetting and degassing, in combination with laboratory pipettes; during stock suspension preparation, the PAC water and ash contents can be determined with relatively little additional effort. Upon dosage, mixture should be accomplished with one-dimensional horizontal lab shakers. The surrogate parameter of  $UV_{254\text{nm}}$  absorption allows for predicting organic micro-pollutant removals independent of the PAC product in most cases. The novel initialization of the equivalent background compound model (EBCM) via water quality parameters (e. g. DOC) was validated. Methyl orange is suitable as a defined surrogate for the simulation of background organics adsorption competition.  $UV_{254}$  allows for monitoring and controlling continuously operated pilot/large-scale PAC plants. A lab batch procedure is recommended for projections of organic micro-pollutant removals on full-scale PAC re-circulation plants.

Rapid small-scale column tests (RSSCTs) could be confirmed as a suitable method for fast and reliable testing of granular activated carbon (GAC) by comparisons with large-scale data, despite some restrictions. Large RSSCTs reduce these restrictions but induce substantially increased efforts. GAC batch tests are only partly suitable. Integral breakthrough curves are subject to reduced fluctuations compared to direct (“current”) breakthrough curves. Depictions over specific throughputs of water quality parameters (from size exclusion chromatography of the DOC) allow for alignments of breakthrough curves obtained in different types of waters. Surrogate parameters such as  $UV_{254}$  are only little useful for breakthrough predictions of organic micro-pollutants (usefulness decreasing with increasing adsorbability). The usefulness of artificial surrogates should be further clarified.

Ozonation lab tests in batch and semi-batch setups produce comparable results regarding organic micro-pollutant eliminations, but they have different (dis)advantages with respect to practical implementation. The impacts of suspended solids on ozone-induced organic micro-pollutant eliminations are small and only relevant at concentrations greater 20 mg/L dry matter. The influences of temperature and pH are also small or non-existent; however, they affect the established ozone consumption profiles.  $UV_{254}$  allows for good predictions of organic micro-pollutant eliminations. Bromate formation was partly different in batch and semi-batch setups; bromate and NDMA formations are generally over-estimated compared to pilot or full-scale plants. The organic micro-pollutant and  $UV_{254}$  eliminations at 18 domestic wastewater treatment plants were determined; the established data can be used for reference applications. Internal OH radical tracers were found in all 18 effluents, which can be used for assessing the OH radical exposure as well as for quality control purposes. Ozone exposure-/OH radical exposure-based modelling led to partly noticeable over-estimations of organic micro-pollutant eliminations. The results of a survey demonstrated a predominantly very high knowledgeability on ozonation in relevant stakeholders. As post-treatment steps, the participants recommend filter systems, in particular granular activated carbon filters.

For natural/biological barriers like bank filtration or managed aquifer recharge, rapid laboratory test methods are only partly informative, because of the occurring complex processes in such systems. Recent findings highlight that even minor variations in oxygen availability or biologically available organic carbon can cause substantial differences of organic micro-pollutant eliminations. In addition to the chemical parameters, the composition of the micro-biocenosis has critical impacts on transformation rates. Overall, simple and rapid laboratory tests are not suitable for simulating highly complex underground processes. Only the transformation of substances which are well-degradable under oxic conditions can be reproduced relatively satisfactorily in small-scale lab columns.

## Symbol- & Abkürzungsverzeichnis

$\Delta$	Elimination (griech. „Delta“)
$\varnothing$	Durchmesser (einer Säule/eines Adsorberbettes)
ACS	Acesulfam
AFS	abfiltrierbare Stoffe
ATS	Amidotrizoesäure
BG	Bestimmungsgrenze
BTA	Benzotriazol
BV	Bettvolumen
BWB	Berliner Wasserbetriebe
BZF	Bezafibrat
c (auch C)	Konzentration
$c_0$ (auch $C_0$ )	Ausgangskonzentration
d	Durchmesser (Partikel)
CBZ	Carbamazepin
CD	constant diffusivity
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
D	Ozondosis
DCF	Diclofenac
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. dissolved organic carbon)
DW	Trinkwasser (engl. drinking water)
E	Ozoneintrag
EBCM	Equivalent Background Compound Model
EBCT	Leerbettverweilzeit (engl. empty bed contact time)
ESMR	elektrisches Steuern, Messen und Regeln
FAA	4-Formylaminoantipyrin
GAB	Gabapentin
GAK	Granulierte Aktivkohle
GPL	Gabapentin-Lactam
GW	Grundwasser
h	Höhe
HCl	Salzsäure
HPLC-MS/MS	Hochleistungsflüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektometrie
IOM	Iomeprol
IOP	lopromid
K	Reaktionskonstante
KA	Kläranlage
KWB	Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
LC-OCD	Flüssigchromatographie mit online-Detektion des organischen Kohlenstoffs (engl. liquid chromatography with online organic carbon detection)
m	Masse
M-	Massen- (z. B. in der Verwendung M-% als Massenprozent)

MBT	Methylbenzotriazol (üblicherweise als Summe aus 4- und 5-MBT angegeben)
MO	Methylorange
MS	Massenspektrometrie
MTP	Metoprolol
NaOH	Natronlauge
NH <sub>2</sub> Br	Monobromamin
NDMA	N-Nitrosodimethylamin
NMOR	N-Nitrosomorpholin
O <sub>3</sub>	Ozon
OH	Hydroxyl-(Radikal)
OP	Oxidationsnebenprodukt
OWA	Oberflächenwasseraufbereitungsanlage
PAK	Pulveraktivkohle
PARAFAC	Singulärwertzerlegung (engl. parallel factor analysis, allgemeiner auch engl. tensor rank decomposition)
PEP	engl. phosphorous elimination plant (s. OWA)
pCBA	para-Chlorbenzoësäure
pKa	Säurekonstante
PRI	Primidon
R	ideale Gaskonstante
R	Programmiersprache „R“
RSSCT	Rapid small-scale column test
SAK <sub>254</sub>	spektrale (UV-)Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm
SMX	Sulfamethoxazol
SUVA	spezifische UV-Absorption
t	Zeit
T	Temperatur
TP	Durchsatz (engl. Throughput; bei Festbettadsorbern)
TP	Transformationsprodukt (bei Oxidationsprozessen)
TUB	Technische Universität Berlin
UV	ultraviolet
UV <sub>254</sub>	UV-Absorption bei 254 nm
VAL	Valsartan
VLX	Venlafaxin
VSA	Valsartansäure
WWTP	Kläranlage (engl. wastewater treatment plant)
Z	Ozonzehrung

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
Abstract.....	3
Symbol- & Abkürzungsverzeichnis .....	5
Inhaltsverzeichnis.....	7
1 Einleitung .....	9
2 Pulveraktivkohle (PAK).....	11
2.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden.....	11
2.1.1 Herstellen der Stammsuspension.....	11
2.1.2 PAK-Dosierung .....	14
2.1.3 Versuchsdurchführung .....	15
2.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung unter realen Bedingungen (Labor).....	18
2.2.1 Surrogatparameter realer Proben.....	18
2.2.2 Modellierung .....	19
2.3 Surrogate zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz.....	21
2.4 PAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit.....	25
3 Granulierte Aktivkohle (GAK) .....	33
3.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden.....	33
3.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung .....	36
3.2.1 Surrogatparameter zur Durchbruchsvorhersage.....	36
3.2.2 Simulation realer GAK-Spurenstoffdurchbrüche .....	40
3.3 GAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit .....	43
4 Ozon .....	47
4.1 Reaktionsmechanismen der Ozonung.....	47
4.2 Durchführung einer Ozonung im Labormaßstab.....	50
4.2.1 Semi-Batch-Ozonung .....	51
4.2.2 Batch-Ozonung .....	52
4.2.3 Gegenüberstellung beider Ozonungsmethoden .....	53
4.3 Prüfung der Eignung von internen Substanzen als OH-Radikaltracer.....	53
4.4 Sensitivität der Spurenstoffelimination bei Durchführung einer Laborozonung .....	55
4.4.1 Ozonierungsmethode .....	55
4.4.2 Feststoffkonzentrationen .....	57
4.4.3 Wassertemperatur .....	58
4.4.4 pH-Wert:.....	58
4.5 Sensitivität der Ozonzehrung bei Durchführung einer Laborozonung .....	59
4.6 Repräsentativität von Einzelproben .....	61
4.7 Fazit der Voruntersuchungen zur Durchführung von Ozon-Laborversuchen .....	62
4.8 Ozon: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit .....	63
4.8.1 Validierung der Laborversuche.....	63
4.8.2 Anwendung der Laborversuche auf Kläräufe verschiedener Kläranlagen .....	65
4.8.3 Bildung von Oxidationsnebenprodukten .....	69
4.8.4 Umfrage Verwendung von ökotoxikologischen Testverfahren zur Bewertung der Eignung einer Ozonung auf Kläranlagen.....	72
4.8.5 Modellierung der Spurenstoffelimination.....	76
4.8.6 Web-Tool zur Auswertung der Laborversuche .....	78

5	Biologischer Abbau .....	81
6	Empfehlungen .....	87
6.1	Pulveraktivkohle (PAK) .....	87
6.1.1	Durchführung von Laborversuchen .....	87
6.1.2	Vorhersage der Spurenstoffentfernung (Labor) .....	88
6.1.3	Vorhersage der Spurenstoffentfernung (großskalig) .....	88
6.2	Granulierte Aktivkohle (GAK) .....	88
6.2.1	Durchführung von Laborversuchen .....	88
6.2.2	Vorhersage der Spurenstoffentfernung .....	89
6.3	Ozon .....	89
6.4	Biologischer Abbau .....	91
7	Literatur .....	93
8	Anhang .....	99
8.1	Beitrags-/Autorenzuordnung .....	99
8.2	Ozon: Reaktionskonstanten .....	101
8.3	Ozon: Grundbegriffe .....	102
8.4	Ozon: Messmethoden .....	103
8.5	Ozon: Verwendete Formeln .....	105
8.6	Ozon: Details zu den durchgeführten Laborversuchen .....	106
8.7	Ozon: Antworten der Ökotox-Umfrage .....	110

# 1 Einleitung

Das Verbundvorhaben „TestTools“ (Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs) hat zum Ziel, das Verhalten organischer Mikroschadstoffe („Spurenstoffe“) in natürlichen und technischen Systemen weitergehend zu untersuchen und zu beschreiben. Dafür werden verschiedenste Testmethoden in unterschiedlichen Skalen angewendet und hinsichtlich ihrer Fähigkeit, natürliche und technische Spurenstoff-Barrieren abzubilden oder zu simulieren, bewertet. Vor dem Hintergrund der immens hohen Anzahl verschiedener Spurenstoffe und der mannigfaltigen Testmethoden, die verfügbar oder denkbar sind, ist es von großer Bedeutung, verschiedene Testmethoden zu entwickeln, zu untersuchen und zu vergleichen, um die tauglichsten zu identifizieren.

Insbesondere bei technischen Barrieren sind verschiedene Verfahren (Pulver- und granulierte Aktivkohle, Ozon) verfügbar, die auf unterschiedliche Weise getestet werden können (z. B. Labor- gegenüber Pilot-Skala, verschiedene Versuchsaufbauten etc.). Daher ist die systematische Gegenüberstellung der relevantesten Testmethoden, die in „TestTools“ angestrebt wird, für zukünftige Forschungsvorhaben und Praxisanwendungen im Bereich der prozesstechnischen Spurenstoff-Entfernung von besonderem Interesse. Aber auch die Abbildung natürlicher Barrieren wie der Untergrundpassage birgt eine enorme Vielfalt. Solche natürlichen Prozesse wurden bereits in vielen Studien untersucht, jedoch mangelt es bislang an systematischen Gegenüberstellungen verschiedener Testansätze. Des Weiteren ist bislang noch keine zufriedenstellende Identifikation der bestgeeigneten und robustesten Methoden erfolgt. Beispielsweise nutzen verschiedene Studien unterschiedliche Bodenmaterialien als Bewuchskörper für Mikroorganismen, was zur Ermittlung völlig inhomogener Abbauraten usw. führen kann.

Entsprechend der geschilderten Problematik multipler Testmöglichkeiten des Spurenstoffverhaltens in natürlichen und technischen Systemen wendet „TestTools“ die vielversprechendsten Testmethoden an, vergleicht und bewertet sie und gibt Empfehlungen hinsichtlich Anwendbarkeit der Methoden und Belastbarkeit der Ergebnisse. Dieser Abschlussbericht enthält vier Hauptkapitel zu den untersuchten Verfahren, an deren jeweiligem Ende sich eine Analyse hinsichtlich Anwendung, Validierung und Tauglichkeit befindet; das letzte Kapitel fasst die gewonnenen Ergebnisse in einer Liste an Empfehlungen zusammen:

- Kapitel 2 untersucht und beschreibt verschiedene Test- und Modellierungssysteme für Pulveraktivkohle,
- Kapitel 3 betrachtet die verschiedenen Testvarianten für granulierte Aktivkohle,
- Kapitel 4 stellt verfügbare Testmethoden für Ozon eingehend dar,
- Kapitel 5 befasst sich mit den Testvarianten zum biologischen Abbau,
- Kapitel 6 gibt abschließende Empfehlungen für Folgestudien und Anwender der in „TestTools“ untersuchten Testmethoden, aufbauend auf den gewonnenen Erfahrungen.

Eine Zuordnung der Beiträge zu den Autoren und Autorinnen kann dem Anhang 8.1 entnommen werden.



## **2 Pulveraktivkohle (PAK)**

Im Rahmen der „TestTools“-Versuche zu Pulveraktivkohle-(PAK)-Anwendungen wurde eine Vielzahl an Aspekten näher untersucht. Dazu zählten grundlegende Fragen zur Belastbarkeit und Reproduzierbarkeit der verwendeten Laborprozeduren, die allgemein als Methoden der Wahl in der Forschung verwendet werden, z. B. die PAK-Dosierung mittels Pipetten aus homogenisierten Stammsuspensionen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden dann weitergehende Untersuchungen zur Vorhersagbarkeit und Prognose der Leistung von PAK-Anwendungen durchgeführt. Hier spielten insbesondere die Entwicklung einfacher und reproduzierbar zu verwendender Testsysteme sowie Vorhersagetools für Planung und Praxis wesentliche Rollen.

### **2.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden**

Die Bewertung der Wiederholgenauigkeit oder Reproduzierbarkeit von Labormethoden ist ein essentieller Bestandteil der Laborpraxis, um Ergebnisse hinsichtlich ihrer Belastbarkeit und Verlässlichkeit beurteilen zu können. Dennoch gibt es im Falle von PAK-Anwendungen wenig belastbare Literatur hinsichtlich der Ungenauigkeiten vieler Faktoren, sodass viele Forschungsgruppen Methoden verwenden, deren Reproduzierbarkeit bislang nicht zufriedenstellend abgesichert wurde. „TestTools“ setzte sich unter anderem zum Ziel, hier Abhilfe zu verschaffen und z. B. verschiedene Methoden der Kontakt herstellung zwischen PAK und behandeltem Wasser hinsichtlich ihrer Effizienz gegenüberzustellen.

#### **2.1.1 Herstellen der Stammsuspension**

Typischerweise wird PAK mittels kleiner Volumina hochkonzentrierter Stammsuspensionen zu Laboransätzen (sogenannten Batches), die die zu untersuchende Testflüssigkeit enthalten, pipettiert, um dort die gewünschte PAK-Zielkonzentration einzustellen. Hierbei gilt es, möglichst homogene Stammsuspensionen zu verwenden, um beim Pipettieren die tatsächlich gewünschten Massen an PAK zu überführen. Ferner adsorbieren erhebliche Mengen an Gasen aus der Luft an trockene AK, wodurch das Suspensionsverhalten beeinflussen werden kann, z. B. durch Blasenbildung am AK-Kornrand. Da PAK vor der Herstellung von Stammsuspensionen im Labor üblicherweise getrocknet wird, ist faktisch die gesamte innere Oberfläche der zur Suspensionsherstellung verwendeten PAK mit Gasmolekülen belegt. Daher sollte vor Versuchen in flüssigen Phasen ausreichend Zeit für eine vollständige Befeuchtung des inneren Porensystems der PAK in Stammsuspensionen gewährleistet werden. Auch unerwünschte Aggregation/Flockenbildung von PAK-Partikeln innerhalb von Stammsuspensionen kann zu ungünstigen Effekten beim Dosieren führen.

Die Einflüsse unterschiedlicher Varianten der Herstellung von PAK-Stammsuspensionen auf die spätere Spurenstoffentfernung wurden anhand von Laborversuchen getestet. Hierbei wurden verschieden stark konzentrierte Stammsuspensionen, unterschiedliche Pipettenpositio-

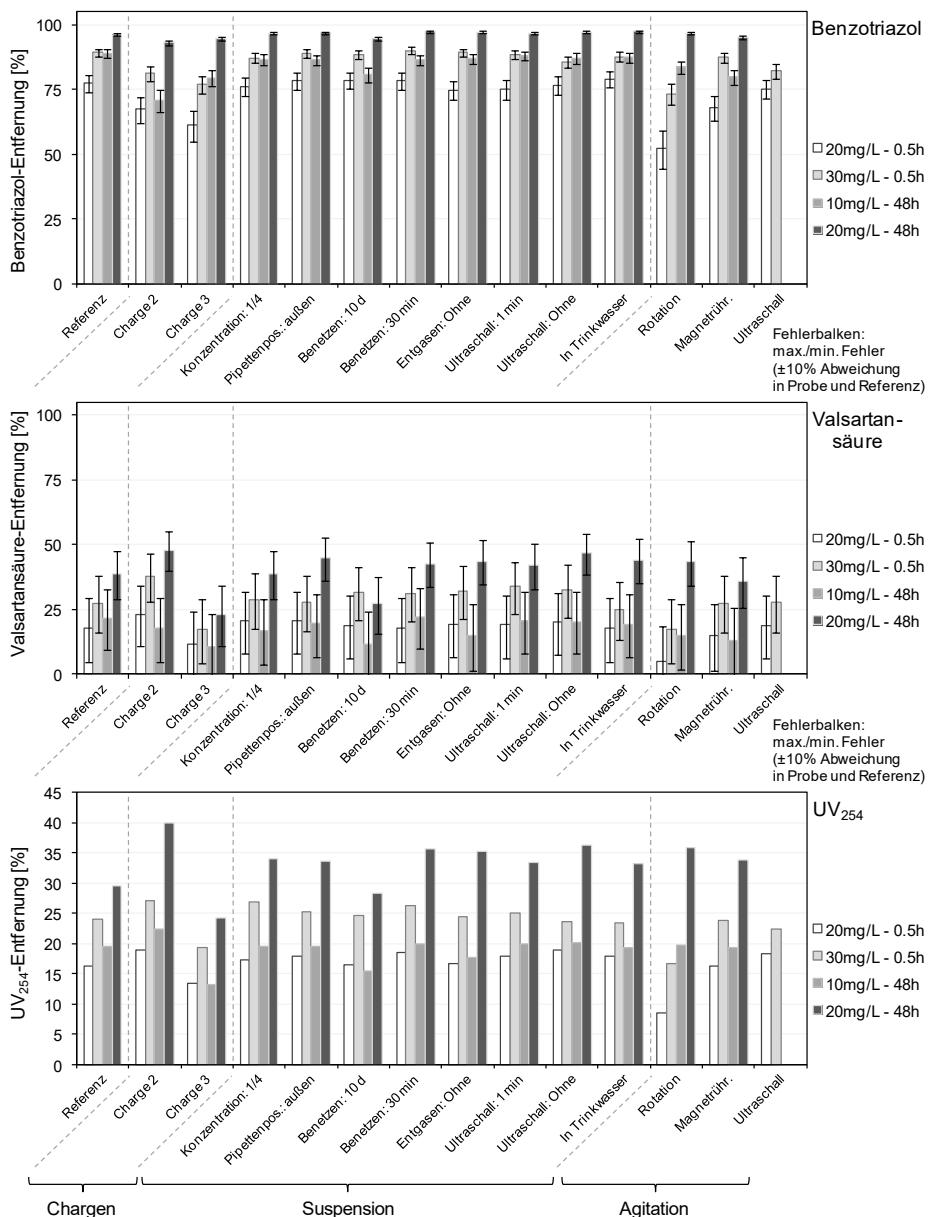
nen beim Abziehen der Stammsuspension, unterschiedlich lange Benetzungsduern, Entgasen/nicht Entgasen der Stammsuspension, unterschiedlich lange Ultraschalldauern, sowie Stammsuspensionen in ultrareinem Wasser gegenüber Trinkwasser mit einer Referenz-Stammsuspension vergleichen. Die Referenz wurde hergestellt, indem die PAK über Nacht bei 105°C getrocknet und danach über 1 h im Exsikkator abgekühlt wurde, woraufhin eine Suspension von 400 mg PAK in 100 mL Reinstwasser erzeugt wurde, welche für 5 min in ein Ultraschallbad mit gleichzeitig anliegendem Unterdruck gegeben wurde und anschließend über Nacht zur Benetzung der Poren ruhen gelassen wurde. Ebenfalls getestet wurden zwei weitere Chargen des unter demselben Namen (SAE Super) gehandelten Produkts (Hersteller: Norit/Cabot). Die Dosierung erfolgte aus den mit Magnetührern homogenisierten Stammsuspensionen mittels Eppendorf-Pipetten unter Verwendung der für die einzustellenden Zielkonzentrationen notwendigen Volumina in 250-mL-Schottflaschen, die 100 mL Kläranlagenablauf der Berliner Kläranlage Schönerlinde enthielten. Die PAK-Zielkonzentrationen waren 20 & 30 mg/L bei einer Adsorptionszeit von 30 min, sowie 10 & 20 mg/L bei einer Adsorptionszeit von 48 h.

Die mit den verschiedenen Stammsuspensionen erreichten Entfernungen von Benzotriazol, Valsartansäure und der UV-Absorption bei 254 nm ( $UV_{254}$ ) sind in Abbildung 1 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit den meisten Varianten der Stammsuspensionserzeugung relativ ähnliche Spurenstoffentfernungen erreicht werden. Tendenziell leicht schwächere Entfernungen als in der Referenz werden bei Verwendung einer Stammsuspension erreicht, deren PAK-Konzentration nur ¼ der Referenz-Konzentration beträgt (die letztlichen Ziel-Konzentrationen in den Ansätzen waren die gleichen, da größere Pipettervolumina verwendet wurden). Ebenfalls niedrigere Entfernungen, insbesondere bei 48 h Adsorptionszeit ergeben sich, wenn die Stammsuspension über einen vergleichsweise langen Zeitraum aufbewahrt wird („Benetzen: 10d“ in Abbildung 1).

Die ansonsten ähnlichen Leistungen bei unterschiedlichen Varianten der Stammsuspensionserzeugung deuten darauf hin, dass die getesteten Einflussfaktoren größtenteils untergeordnet sind. Dies ist der Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus verschiedenen Labors sicherlich teilweise zuträglich. Dennoch sei eine möglichst genaue Einhaltung von Protokollen zur Stammsuspensionserzeugung angeraten. Im Rahmen der hier durchgeföhrten Versuche wurde nur das Produkt „SAE Super“ untersucht. Inwiefern sich die hier getesteten Einflussfaktoren auf andere Produkte übertragen lassen, kann nicht abschließend geklärt werden. Wegen der langjährigen Erfahrung am Fachgebiet Wasserreinhaltung der Technischen Universität Berlin wird daher zur Herstellungsvariante der Referenz-Stammsuspension geraten. Dies garantiert eine konstante/vergleichbare Qualität (Verwendung von Reinstwasser), das Entfernen adsorbierter Gase (Unterdruck/Ultraschall), eine gute Verteilung der PAK-Partikel (Ultraschall) und eine ausreichende Benetzung der PAK-Poren (über Nacht zur Benetzung ruhen lassen).

Zwischen den drei getesteten Chargen treten vergleichsweise große Unterschiede auf. Während Charge 2 höhere Entfernungslleistungen bei Valsartansäure und  $UV_{254}$  erbringt als die Referenz, erweist sich Charge 3 durchweg als schwächer. Bei Benzotriazol liefert die Referenz die besten Leistungen. Dies ist von hoher allgemeiner Praxisrelevanz (insbesondere für Betreiber von Anlagen), da auf Grundlage der hier gezeigten Ergebnisse davon ausgegangen werden muss, dass jeweils neue Lieferungen (des gleichen Produkts) unterschiedliche Qualitäten aufweisen können. Demzufolge sollten regelmäßig Labortests zum Leistungsvergleich verschiedener Chargen durchgeführt werden und Rückstellproben angelegt werden, um eine kontinuierliche Leistungsüberwachung gewährleisten zu können. Derlei Versuche können

auch wesentlich sein, um etwaige Ansprüche gegenüber Aktivkohleherstellern in Fällen milderer Aktivkohlequalität geltend zu machen.



**Abbildung 1: Benzotriazol-, Valsartansäure- und UV<sub>254</sub>-Entfernung in Batch-Ansätzen bei 20 & 30 mg PAK/L (0,5 h) und 10 & 20 mg PAK/L (48 h) unter Verwendung verschiedener PAK-Stammsuspensionen bei der Dosierung; PAK: SAE Super (Fa. Norit); Fehlerbalken: Maximale/minimale Abweichung bei ±10 % (Spurenstoffe) bzw. ±2 % (UV<sub>254</sub>) Messfehler in Ausgangs- und PAK-behandeltem Testwasser; man beachte die unterschiedlichen y-Achsenskalierungen.**

### 2.1.2 PAK-Dosierung

Die präzise und korrekte Dosierung von PAK in Ansätze spielt eine fundamentale Rolle bei der Durchführung von Batch-Versuchen zur Adsorption. So können z. B. Leistungsvergleiche verschiedener AKs nur vorgenommen werden, wenn vorausgesetzt ist, dass vergleichbare PAK-Konzentrationen mittels PAK-Dosierung einstellbar sind. Grundsätzlich kann PAK sowohl trocken als auch suspendiert vorliegend zu Ansätzen gegeben werden. Allerdings hat die Trockenzugabe den wesentlichen Nachteil, dass sehr kleine Mengen an AK eingewogen werden müssen, um übliche PAK-Konzentrationen in gängigen Ansatzvolumina einzustellen; z. B. 1 mg bei einem Ansatzvolumen von 100 mL und einer PAK-Zielkonzentration von 10 mg/L. Daher hat sich die Dosierung mittels hochkonzentrierter PAK-Stammsuspensionen weitgehend durchgesetzt. Diese Vorgehensweise hat zudem den Vorteil, dass der PAK Zeit zur Benetzung gegeben werden kann, wodurch der Stofftransport im Korninneren erst ermöglicht wird. Dies erhöht die Vergleichbarkeit/Reproduzierbarkeit von Batch-Versuchen, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Benetzung bei verschiedenen AKs/Chargen unterschiedlich schnell verläuft.

Zur Herstellung von PAK-Stammsuspensionen wird üblicherweise vorgegangen, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Bei der Dosierung aus homogenisierten/gerührten PAK-Stammsuspensionen werden generell Laborpipetten im Volumenbereich 0,1–10 mL verwendet. Kleinere Pipettievolumina haben den Vorteil, dass durch ihre Zugabe eine geringere Verdünnung des untersuchten Wassers stattfindet. Allerdings ergeben sich üblicherweise bei niedrigen Pipettievolumina größere Fehler durch Ungenauigkeiten. Diese Effekte sollten im Projekt „Test-Tools“ näher untersucht werden, um einerseits Fehler bei der Versuchsdurchführung besser abschätzen zu können und andererseits den bestgeeigneten Pipettievolumenbereich zu identifizieren. Hierbei wurden zwei Aspekte untersucht. Zum einen wurde mittels einer Feinwaage wiederholt die mit einem Pipettenhub übertragene Masse an Stammsuspension ermittelt. Zum anderen wurde durch Trocknung dieser übertragenen Stammsuspension die darin enthaltene Masse an PAK gemessen. Die Wiederholung des Pipettievorgangs war einerseits nötig um zu prüfen, wie reproduzierbar die verwendete Pipette die gewünschten Volumina bereitstellt und andererseits um PAK-Massen zu erreichen, die sich im Messbereich der verwendeten Feinwaage befinden.

Die im Durchschnitt pro Pipettenhub bei bestimmten Volumina übertragene Masse an PAK-Stammsuspension ( $c_{PAK} = 2 \text{ g/L}$ ) ist in Abbildung 2 (links) dargestellt. Um die Genauigkeit der verwendeten Pipette (Eppendorf 100–1000  $\mu\text{L}$ ) zu ermitteln, ist ein Schwankungsbereich von  $\pm 3$  Standardabweichungen eingezeichnet, welcher  $>99,7\%$  der Daten enthält (Normalverteilung vorausgesetzt); ebenso gegeben sind die jeweils vorgenommenen Wiederholungen des Pipettievorgangs ( $n$ ). Es zeigt sich, dass die verwendete Pipette die angestrebten Zielvolumina mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht. Teils ergaben sich minimale Abweichungen hin zu erhöhten Massen. Diese waren jedoch reproduzierbar und deuten dementsprechend darauf hin, dass die Pipette nicht perfekt justiert war. Die hohe Wiederholgenauigkeit zeigt, dass bei einer genau justierten Pipette sowohl eine sehr hohe Richtigkeit als auch eine hohe Präzision der Ergebnisse erreicht werden können. Bei sehr geringen Pipettievolumina im Bereich von 100  $\mu\text{L}$  zeigen sich vergleichsweise höhere Schwankungen. Insgesamt zeigen diese Daten auf eine hohe Reproduzierbarkeit von Volumendosierungen mittels der verwendeten Eppendorf-Pipetten.

Die entsprechend Abbildung 2 (links) mittels Pipettieren übertragenen PAK-Massen (gewogen nach Trocknung) sind über den errechneten PAK-Massen in Abbildung 2 (Mitte) dargestellt

(die oben beschriebene minimal fehlerhafte Pipettenjustierung wurde heraus gerechnet). Größtenteils zeigen sich gute Übereinstimmungen, jedoch ergeben sich leicht erhöhte PAK-Massen für sehr geringe und sehr hohe Pipettievolumina (Datenpunkte oben rechts). Entsprechend der Abweichungen in Abbildung 2 (Mitte) sind die prozentualen PAK-Massenabweichungen bei den untersuchten Pipettievolumina in Abbildung 2 (rechts) aufgeführt. In nahezu allen Fällen ergeben sich Abweichungen deutlich unter 5 %, was ein äußerst zufriedenstellendes Ergebnis darstellt: In der Literatur wird – soweit überhaupt auf potenzielle Pipettiergenauigkeiten bei der PAK-Dosierung aus Stammsuspensionen eingegangen wird – von Fehlern im Bereich  $\pm 10\%$  ausgegangen (Zietzschmann et al. 2015b; Zietzschmann et al. 2016a). Die Daten in Abbildung 2 deuten auf eine sehr zufriedenstellende Reproduzierbarkeit und Genauigkeit bei der PAK-Dosierung mittels Pipetten hin. Die PAK-Massenabweichungen im Pipettievolumenbereich zwischen 250–1000  $\mu\text{L}$  sind  $< 5\%$ .

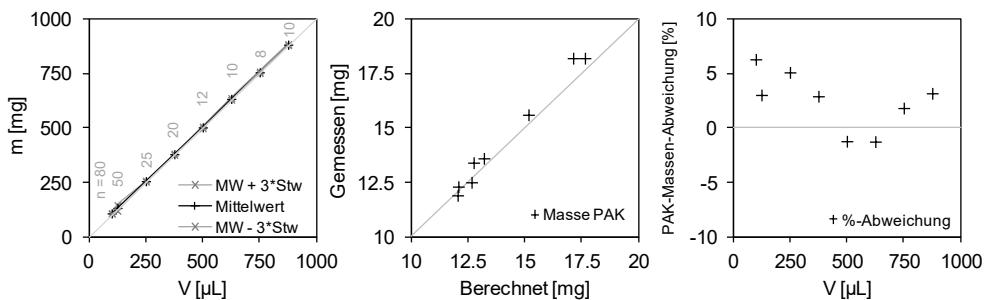
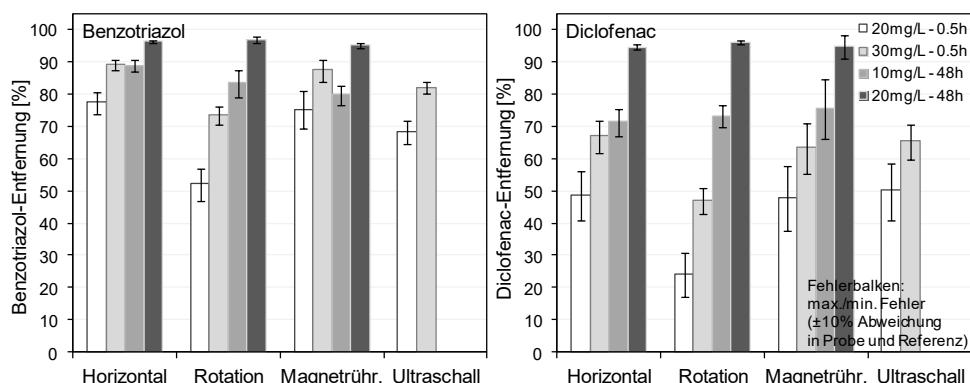


Abbildung 2: Links – durchschnittliche Masse pro Pipettenhub über Pipettievolumen mit Schwankungsbereich ( $\pm 3$  Standardabweichungen) und Anzahl (n) an durchgeföhrten Pipettievorgängen; Mitte – gemessene PAK-Masse nach Trocknung über berechneter PAK-Masse (Justierungsfehler der Pipette herausgerechnet); rechts – prozentuale PAK-Massenabweichung (entsprechend mittlerer Grafik) über Pipettievolumen.

### 2.1.3 Versuchsdurchführung

Hinsichtlich der Durchführung ist bei PAK-Batchversuchen vor allem die Art des Energieeintrags in die PAK-Suspension bzw. der Kontakt herstellung zwischen Testflüssigkeit und PAK von vorrangiger Bedeutung. Die Intensität des Kontakts ist maßgeblich für den äußeren Antransport der zu adsorbierenden Substanzen (Adsorptive) an die Aktivkohlekörper und für den äußeren Transport der Adsorptive durch den die Körner umgebenden Flüssigkeitsfilm. Je intensiverer Kontakt hergestellt wird, desto geringer werden die äußeren Transportwiderstände. Dies führt im Idealfall dazu, dass der äußere Stofftransport gegenüber dem inneren Stofftransport, welcher von außen nicht beeinflussbar ist, nicht mehr ins Gewicht fällt. Entsprechend dieser Überlegungen sind die äußeren Transportwiderstände sowohl im Labor als auch in der Praxis möglichst zu minimieren – im ersten Fall, weil es zu einer höheren Vergleichbarkeit verschiedener Laborversuche führt, im zweiten Fall, weil es den Prozess beschleunigen kann. Hinsichtlich der konkreten Versuchsdurchführung im Labor bedeutet dies, dass unterschiedliche Laborschüttler, Rührer etc. gegeneinander abgewogen werden müssen, weil die Geräte zu unterschiedlich intensivem Kontakt zwischen Fest- und Flüssigphase führen können.

Im Rahmen von „TestTools“ wurden einige Arten der Durchmischung miteinander verglichen, um Rückschlüsse auf die bestgeeignete Methodik zu ermöglichen und um etwaige Unterschiede verschiedener Techniken abschätzen zu können. Die Benzotriazol- und Diclofenac-Entfernungen bei vier PAK-Dosis/Zeit-Kombinationen in Ablauf der Berliner Kläranlage Schönerlinde unter Verwendung verschiedener Mischtechniken sind in Abbildung 3 dargestellt. Im Fall von Benzotriazol erweist sich der eindimensionale horizontale Großschüttler mit einem Hub von gut 10 cm und einer Frequenz von ca. 120 /s als bestgeeignet gegenüber einem zweidimensionalen Rotationsschüttler mit ca. 5 cm Rotationsradius und einer Frequenz von ca. 180 /min, einem Magnetrührer mit Rührfisch bei einer Frequenz von max. 1000/min und einem Ultraschallbad. Bei Diclofenac fallen die Unterschiede zwischen Horizontalschüttler, Magnetrührer und Ultraschall geringer aus. Diesen Ergebnissen zufolge wird eine vergleichsweise gute Minimierung der äußeren Stofftransportwiderstände mit eindimensionalen Horizontalschüttlern erreicht. Vermutlich liegt dies daran, dass gegenüber den anderen Mischungsvarianten eine besonders hohe Turbulenz erzeugt wird, weil die Testflüssigkeit/-Suspension in kurzen Abständen mit relativ viel Kraft auf die Gefäßinnenwand geschleudert wird. Im Gegensatz dazu ist die Art des Kontakts bei einer rotierenden Durchmischung weniger abrupt und daher womöglich weniger effizient.



**Abbildung 3: Benzotriazol- und Diclofenac-Entfernungen bei 20 & 30 mg PAK/L und 30 min Adsorptionszeit bzw. 10 & 20 mg PAK/L und 48 h Adsorptionszeit bei verschiedenen Durchmischungsvarianten (Ultraschall: Nur 30 min getestet); PAK: SAE Super (Fa. Norit); Fehlerbalken: Maximale/minimale Abweichung bei  $\pm 10\%$  Messfehler in Ausgangs- und PAK-behandeltem Testwasser (Kläranlagenablauf).**

Um die Tauglichkeit des favorisierten eindimensionalen Horizontalschüttlers auch mit extrem hohen Laborröhrgeschwindigkeiten zu vergleichen, wurden zusätzlich Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierbei wurden die auf dem Schüttler erzielten Entfernungsleistungen denen in Bechergläsern, die mit Statoren versehen waren und mit Blattrührern durchmischt wurden, gegenübergestellt. Die mit den Blattrührern/Statoren erzielten Durchmischungen waren so hoch, dass das Auftreten von Kavitation (auf Dauer) nicht mehr ausgeschlossen werden konnte. Derartig hohe Durchmischungsraten sind daher in Praxisanwendungen von PAK nicht erreichbar. Die bei verschiedenen Röhrgeschwindigkeiten mit dem Blattrührer/Stator-Aufbau

und mit dem eindimensionalen Horizontalschüttler gemessenen Entfernungen von Benzotriazol, Carbamazepin und UV<sub>254</sub> aus Kläranlagenablauf, bei einer PAK-Dosis von 20 mg/L und Kontaktzeiten von 10 und 30 min sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Schüttler erreicht Entfernungen, die denen im Rührer bei den höchsten eingestellten Rührgeschwindigkeiten nahekommen. Für Benzotriazol liegen die Schüttler-Entfernungen zwischen denen im Rührer bei 100–200 rpm, für Carbamazepin bei 200–300 rpm und für UV<sub>254</sub> bei >400 rpm. Diesen Ergebnissen zufolge ist davon auszugehen, dass der eindimensionale Horizontalschüttler die bestgeeignete Durchmischungsvariante für PAK-Laborversuche darstellt. Dabei ist insbesondere von Vorteil, dass Schüttler üblicherweise mit einer vergleichsweise hohen Zahl an Ansätzen bestückt werden können. Verglichen damit ist der Aufwand bei Rührversuchen wesentlich höher, da typischerweise jeder Rührer einzeln mit Strom versorgt werden, eingestellt, ausgeschaltet werden muss usw.

Die vergleichsweise sehr gute Durchmischung des eindimensionalen Horizontalschüttlers ist sehr wahrscheinlich auf die hohe Turbulenz zurückzuführen, die bei der ruckartigen Hin- und Her-Bewegung erzeugt wird. Hierbei wird die Flüssigkeit im Ansatzgefäß mit hoher Wucht und weitgehend ungeordnet an die innere Gefäßwand geschleudert. Der komplette Bewegungsablauf findet mit einer Frequenz von ca. 2/s statt, sodass die Flüssigkeit ca. vier Mal pro Sekunde auf eine Gefäßwand geschleudert wird. Im Vergleich dazu ist die Art der Bewegung bei Rotations-Laborschüttlern relativ geordnet und folgt einer kontinuierlichen Drehbewegung innerhalb des Gefäßes an der inneren Gefäßwand entlang. Die durch Rührer eingetragene Turbulenz liefert ähnlich gute Ergebnisse wie der eindimensionale Laborschüttler, verursacht jedoch einen deutlich höheren Aufwand. Entweder ist eine Positionierung jedes einzelnen Ansatzes auf einem Magnetrührer und Hinzugabe von Magnetfischen erforderlich oder jeder einzelne Ansatz muss mit einem Blattrührer versehen werden; die zusätzliche Verwendung von Statoren erhöht den Aufwand weiter.

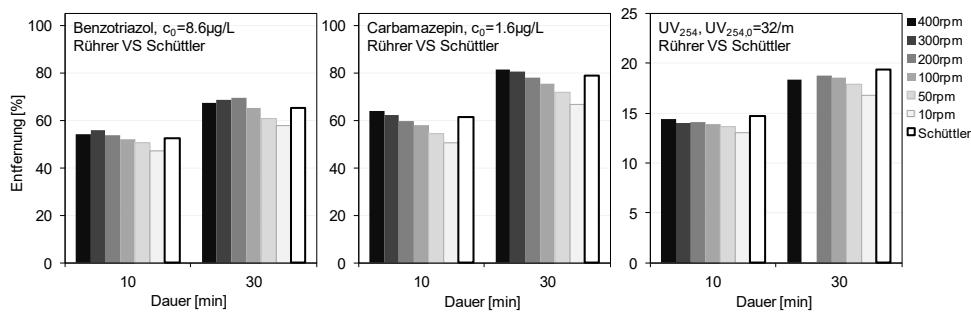


Abbildung 4: Benzotriazol-, Carbamazepin- und UV<sub>254</sub>-Entfernungen aus Ablauf der Kläranlage Schönerlinde bei einer Dosierung von 20 mg PAK/L (SAE Super, Norit) und Adsorptionszeiten von 10 und 30 min bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten (Blattrührer im Becherglas mit Statoren, rpm: Rotationen pro Minute) im Vergleich zum eindimensionalen Horizontalschüttler; (UV<sub>254</sub>/30 min/300 rpm: Kontamination der Probe).

## 2.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung unter realen Bedingungen (Labor)

Die Prognose der PAK-induzierten Spurenstoffentfernung unter verschiedenen Bedingungen im Labor ist ein wesentliches Feld der Adsorptionsforschung. Da das Labor die Herstellung äußerst definierter Bedingungen ermöglicht, können hier grundlegende Ansätze zur Vorhersage/Prognose der Spurenstoffentfernung getestet werden und Modellansätze entwickelt werden. Üblicherweise können derartige Ansätze in den seltensten Fällen direkt in größeren Skalen (Pilot- oder Vollskala) angewendet/getestet werden, da hier zu viele Einflussfaktoren wirken, welche teils großen, schwer zu kontrollierenden Schwankungen unterliegen. Daher erlauben diese Skalen nur selten direkt Rückschlüsse auf Modellvorstellungen oder mechanistische Ansätze. Hingegen erlaubt die deutlich größere Genauigkeit des Labors eine wesentlich schnellere, einfachere, eindeutigere und reproduzierbarere Beantwortung dieser grundlegenden Forschungsfragen. Demzufolge markieren Laboranwendungen einen unentbehrlichen Schritt von der Theorie zur Anwendung.

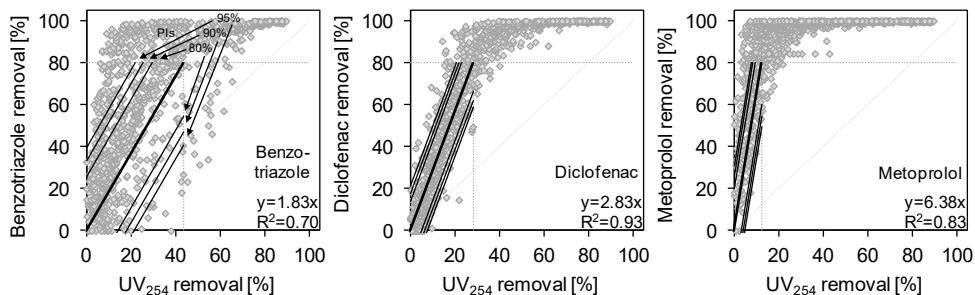
### 2.2.1 Surrogatparameter realer Proben

Hinsichtlich der Vorhersage der Spurenstoffentfernung mittels PAK wurden in der jüngeren Vergangenheit teilweise bereits Fortschritte erzielt, so z. B. in den Vorgänger-Projekten AS-KURIS und IST4R. Insbesondere die weitgehend einfache Vorhersage über den Surrogatparameter UV-Absorption bei 254 nm ( $UV_{254}$ ) hat sich als sehr praxistauglich erwiesen (Altmann et al. 2014; Zietzschmann et al. 2014b; Zietzschmann et al. 2014a; Altmann et al. 2016). Die Ermittlung von AK-induzierten Spurenstoffentfernungen über die gleichzeitige Entfernung des Surrogatparameters  $UV_{254}$  liegt in der in weiten Teilen ähnlichen Adsorption von Spurenstoffen einerseits und  $UV_{254}$  andererseits. Diese Ähnlichkeit ist zu großen Teilen darin begründet, dass der Summenparameter  $UV_{254}$  eine Vielzahl an Substanzen umfasst, denen auf chemischer Ebene  $\pi$ -Doppelbindungen und/oder aromatische Systeme gemein sind – Eigenschaften, die auch vielen der konkret untersuchten Spurenstoffe zu eigen sind. Folglich haben viele der untersuchten Spurenstoffe eine ähnliche Affinität zur AK-Oberfläche wie ein Großteil der in  $UV_{254}$  zusammengefassten Substanzen. Im Rahmen weiterer Versuche in „TestTools“ und mittels Kombination der erzeugten Daten mit Datensätzen aus ASKURIS konnten hier weitere Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Entfernung der Spurenstoffe Benzotriazol, Diclofenac und Metoprolol aus Kläranlagenablauf in insgesamt 1013 Labor-Ansätzen sind über den korrespondierenden  $UV_{254}$ -Entfernungen in Abbildung 5 aufgetragen. Dabei wurde eine Vielzahl an Versuchsparametern variiert: Die Aktivkohlesorte, die Aktivkohledosis, die Adsorptionszeit, die Herkunft der untersuchten Kläranlagenabläufe und die Ausgangskonzentration der Spurenstoffe. Die Daten befinden sich teils in relativ engen Korridoren, was zeigt, dass die genannten Versuchsparameter nur einen geringen Einfluss auf die Zusammenhänge zwischen Spurenstoff- und  $UV_{254}$ -Entfernung haben. Die Streuung der Daten ist im Falle von Benzotriazol deutlich höher als für Diclofenac und Metoprolol. Dies führt zu dem Schluss, dass  $UV_{254}$  als Surrogatparameter in Abhängigkeit des jeweils betrachteten Spurenstoffs unterschiedlich dienlich ist.

Ein Grund für die schlechte Eignung für Benzotriazol ist sehr wahrscheinlich die kleine Molekülgöße dieses Spurenstoffs – ähnliche Beobachtungen konnten auch für andere vergleichsweise kleine Spurenstoffe wie Methylbenzotriazol gemacht werden. Offenbar verhalten sich diese kleinen Spurenstoffe teils anders als die in  $UV_{254}$  zusammengefassten organischen Ver-

bindungen – und dies in Abhängigkeit der verwendeten Aktivkohle. Messungen zum Poren- system und vor allem der Größe der Poren verschiedener Aktivkohlen zeigen, dass makroporöse Systeme schlechter geeignet sind, kleine Zielmoleküle zu entfernen. Hingegen erreichen mikroporöse Aktivkohlen, die oft aus Kokosnusschalen hergestellt werden, hier wesentlich bessere Entfernung (Zietzschmann et al. 2014a). Es liegt nahe, dass sich kleine Adsorptive bevorzugt in den Mikroporen dieser Aktivkohlen anlagern und damit kaum noch Konkurrenz- effekte durch andere, größere Adsorptive ausgesetzt sind. Hierzu passen auch Beobachtun- gen zum Desorptionsverhalten sehr gut, die belegen, dass mikroporöse Aktivkohlen deutlich weniger zur Wieder-Abgabe von einmal angelagerten Spurenstoffen neigen (Aschermann et al. 2018).



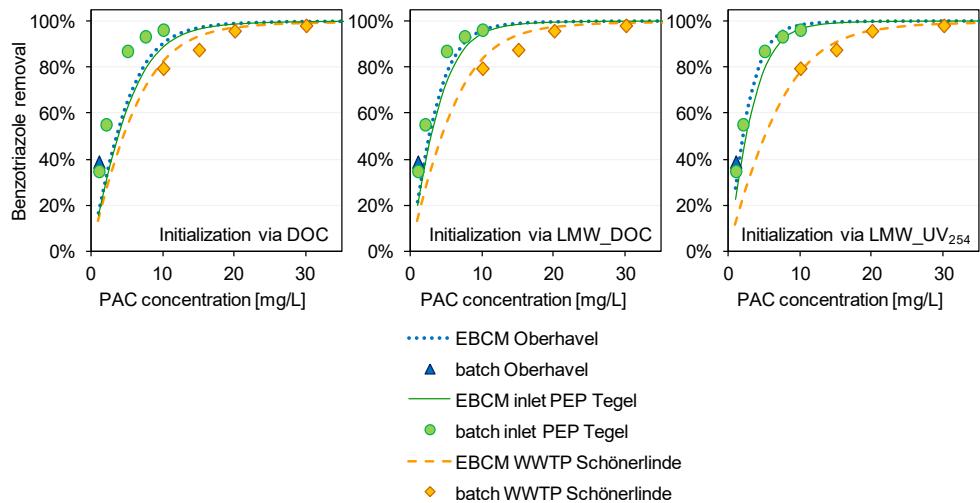
**Abbildung 5: Entfernung von Benzotriazol (links), Diclofenac (Mitte) und Metoprolol (rechts) über UV<sub>254</sub>- Entfernung in diversen Labor-Ansätzen (n=1013), mit linearen Regressionen (<80 % Spurenstoffentfer- nung) und 80, 90, 95 %-Vorhersageintervallen (Pls, nach Zietzschmann et al. in Vorbereitung).**

## 2.2.2 Modellierung

In „TestTools“ wurden Modellierungs-Ansätze zur PAK-assoziierten Adsorptionskonkurrenz in Kläranlagenabläufen, die im Vorgänger-Projekt „ASKURIS“ etabliert wurden, weiterentwickelt und erweitert getestet. Insbesondere wurde der kürzlich entwickelte Ansatz weiterverfolgt, das sogenannte Equivalent Background Compound Modell (EBCM, Najm et al. 1991) mittels Parametern wie dem DOC eines Wassers oder mittels DOC bzw. UV<sub>254</sub> entsprechender Fraktionen der Hintergrundorganik eines Wassers zu initialisieren. Die Idee dabei ist, besonders konkurrenzfähige Stoffe der Hintergrundorganik im EBCM konkret zu berücksichtigen, indem zwischen dem primären EBCM-Eingangsparameter (die Konzentration der EBC) und der niedermolekularen Hintergrundorganik ein linearer Zusammenhang hergestellt wird (Zietzschmann et al. 2016a). Die niedermolekularen Verbindungen der Hintergrundorganik wurden als besonders starke Konkurrenten bei der Adsorption von Mikroverunreinigungen an Aktivkohle identifiziert (z. B. Zietzschmann et al. 2014c; Zietzschmann et al. 2014d).

Der genannte Ansatz wurde am Standort Berlin anhand verschiedener Wässer getestet, zu denen Oberhavelwasser, Zulauf der Oberflächenwasseraufbereitungsanlage (OWA) Tegel sowie Ablauf der Kläranlage Schönerlinde gehörten (vgl. Pohl 2017). Dabei wurde ein experi- menteller Datensatz zur Adsorption verschiedener Spurenstoffe an die PAK Pulserb WP 235 (Chemviron Carbon) aus Zulauf der OWA Tegel herangezogen, um den Zusammenhang zwi- schen EBCM-Konzentration und Wassercharakteristika herzustellen (Pohl 2017). Daraufhin

konnte über die Charakteristika anderer Wässer das EBCM für diese Wässer initialisiert werden und zur Modellierung verwendet werden. Ein Vergleich von Modellierungsergebnissen bei verschiedenen Varianten der EBCM-Initialisierung mit entsprechenden experimentellen Daten ist für die Entfernung des Mikroschadstoffs Benzotriazol in verschiedenen Wässern in Abbildung 6 gezeigt. Dabei liefert die Initialisierung mittels der UV<sub>254</sub>-Absorption der niedermolekularen Hintergrundorganik die beste Übereinstimmung mit den im Labor ermittelten Messwerten.



**Abbildung 6:** Gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) Benzotriazol-Entferungen in verschiedenen Wässern bei EBCM-Initialisierung mittels des DOC (links), des niedermolekularen DOC (Mitte) und der niedermolekularen UV<sub>254</sub>-Absorption (rechts) von OWA-Zulauf; LMW: low molecular weight, PEP: Phosphorous elimination plant (OWA), WWTP: Kläranlage (nach Pohl 2017).

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hintergrundorganik können auch zwischen verschiedenen Proben desselben Standorts schwanken. Dies wird deutlich an den vergleichsweise schlecht passenden Modellierungsergebnissen bei Initialisierung über den DOC für den Zulauf zur OWA Tegel („inlet PEP Tegel“, Abbildung 6 links). Zunächst wäre zu erwarten, dass auch diese Variante der Initialisierung gute Ergebnisse liefern würde, da das Modell mit einer Probe desselben Standorts kalibriert wurde. Jedoch variiert die Zusammensetzung des OWA-Zulaufs je nach Jahreszeit, da im Frühjahr/Sommer Oberhavelwasser zur Verdünnung des in den Tegeler See geleiteten OWA-Wassers verwendet wird. Im hier vorliegenden Fall wurde das Modell mit einer OWA-Zulaufprobe aus dem Herbst 2016 kalibriert, als bereits keine Verdünnung mit Oberhavelwasser mehr vorlag. Damit waren vergleichsweise hohe Anteile an niedermolekularer Hintergrundorganik im OWA-Zulauf enthalten (ca. 37 %). Im Gegensatz dazu wurde das Modell an einem Datensatz aus dem Frühjahr 2017 getestet, als der OWA-Zulauf wieder mit Oberhavelwasser verdünnt wurde, wodurch der Anteil an niedermolekularer Hintergrundorganik nur knapp 26 % betrug. Die UV<sub>254</sub>-Absorption der niedermolekularen Hintergrundorganik in der zweiten Probe betrug weniger als die Hälfte im Vergleich zur ersten Probe (Pohl 2017). Diese unterschiedlichen Zusammensetzungen/Eigenschaften können bei

Kalibrierung/Initialisierung über den DOC nicht berücksichtigt werden. Somit überschätzt das per DOC kalibrierte und initialisierte Modell die Konkurrenz im Falle der im Frühjahr genommenen Probe. Eine Berücksichtigung der variablen Zusammensetzungen/Eigenschaften hingegen führt zu den sehr gut passenden Modellierungsergebnissen in Abbildung 6 (rechts).

## 2.3 Surrogate zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz

Die organische Hintergrundmatrix realer Wässern enthält unzählige zum großen Teil unbekannte Verbindungen und weist damit eine komplexe heterogene Zusammensetzung auf. Diese organischen Hintergrundverbindungen verursachen, wie weiter oben bereits angedeutet, in der Regel eine erhebliche Konkurrenz gegen die Adsorption organischer Mikroverunreinigungen an Aktivkohle. Die Heterogenität hat zur Folge, dass Zusammenhänge zwischen dem Adsorptionsverhalten eines Stoffes und Wasserparametern – wie z. B. der Gesamtheit der gelösten organischen Hintergrundverbindungen (ausgedrückt über den gelösten organischen Kohlenstoff, DOC) – nicht unbedingt zwischen verschiedenen Wässern bzw. Standorten übertragbar sind. Daher wurde in einer Versuchsreihe innerhalb „TestTools“ untersucht, inwiefern bekannte, leicht zu messende Einzelstoffe die o. g. Adsorptionskonkurrenz in verschiedenen Wässern (hier v. a. Kläranlagenablauf) simulieren können. Dabei wurden verschiedene solcher Simulationsstoffe getestet, wie anhand eines Beispiels in Abbildung 7 dargestellt ist (Dittmar et al. 2017). Es zeigt sich, dass die Konkurrenzstoffe Nitrobenzol und Methylorange bei steigender Konzentration eine schlechter werdende Spurenstoff-Entfernung zur Folge haben. Dieser Effekt ist bei PEG 600 und PEG 2000 deutlich schwächer ausgeprägt, was deren Eignung als Stoffe zur Konkurrenz-Simulation schmälert. Im Vergleich von Methylorange und Nitrobenzol zeigt sich, dass nur Methylorange eine gleichermaßen starke Konkurrenz für beide Spurenstoffe verursacht: Der Konkurrenzeffekt von Nitrobenzol gegen Carbamazepin ist äußerst gering. Entsprechend dieser Beobachtungen wurde Methylorange für weitere Versuche ausgewählt.

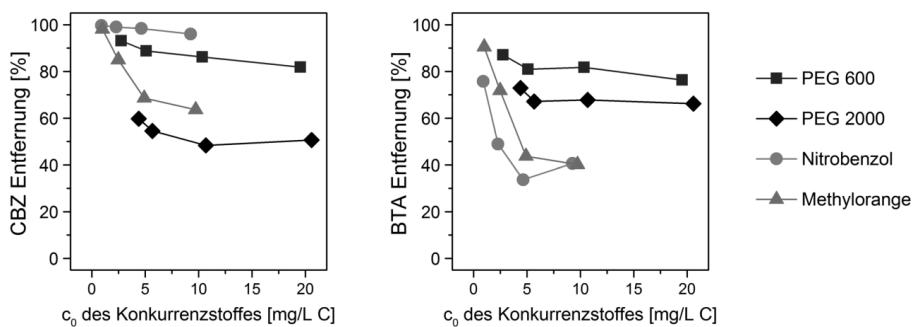


Abbildung 7: Entfernungen von Carbamazepin (CBZ, links) und Benzotriazol (BTA, rechts) in Gegenwart variabler Konzentrationen verschiedener Konkurrenzstoffe;  $c_0,_{\text{CBZ}}$ ,  $c_0,_{\text{BTA}}$ : 5 µg/L, 48 h Kontaktzeit, 10 mg/L PAK; PAK: SAE Super (aus Dittmar et al. 2017).

Anhand des als Indikator für gut bis sehr gut adsorbierbare Mikroverunreinigungen vielfach verwendeten Carbamazepins (Jekel et al. 2015; Swiss Confederation 2016) wurde getestet, ob Methylorange die Konkurrenzsituation in verschiedenen Kläranlagenabläufen simulieren kann. Es wurde eine vergleichsweise aufwändige Versuchsmatrix aufgestellt, innerhalb derer variable Carbamazepin- und Methylorange-Konzentrationen, unterschiedliche Kläranlagenabläufe sowie verschiedene Pulveraktivkohle-Produkte untersucht wurden. Mittels der variablen Konzentrationen an Zieladsorptiv (Carbamazepin) und Konkurrenzstoff (Methylorange) in Kombination mit realen Daten der Carbamazepin-Adsorption in Kläranlagenablauf konnte ein empirisches Modell entwickelt werden (Dittmar et al. 2018). Das Modell wurde initialisiert, indem vier Parameter iterativ an experimentelle Daten (Carbamazepin-Adsorption im Zweistoff-Konkurrenzsystem mit Methylorange) angepasst wurden (Anpassung für jede Adsorptionszeit separat). Mittels der damit bekannten Parameter können nunmehr für die Variablen „Carbamazepin-Konzentration“ und „Methylorange-Konzentration“ Isothermen modelliert werden (für die beiden getesteten Adsorptionszeiten 0.5 & 48 h). Entsprechend werden bei gegebener Carbamazepin-Konzentration für unterschiedliche Methylorange-Konzentrationen unterschiedliche Carbamazepin-Isothermen modelliert. Folglich kann iterativ nach Methylorange-Konzentration gesucht werden, bei denen die modellierten Carbamazepin-Isothermen real gemessenen Carbamazepin-Isothermen (z. B. in Kläranlagenablauf) möglichst ähneln. Dies ist für sechs Kläranlagenabläufe und die Adsorptionszeiten 0.5 und 48 h in Abbildung 8 dargestellt. Entsprechend Abbildung 8 kann das Modell in den meisten Fällen die real beobachtete Konkurrenz sehr gut replizieren (nur bei 3 von 60 Datenpunkten wird eine Abweichung >10 % beobachtet).

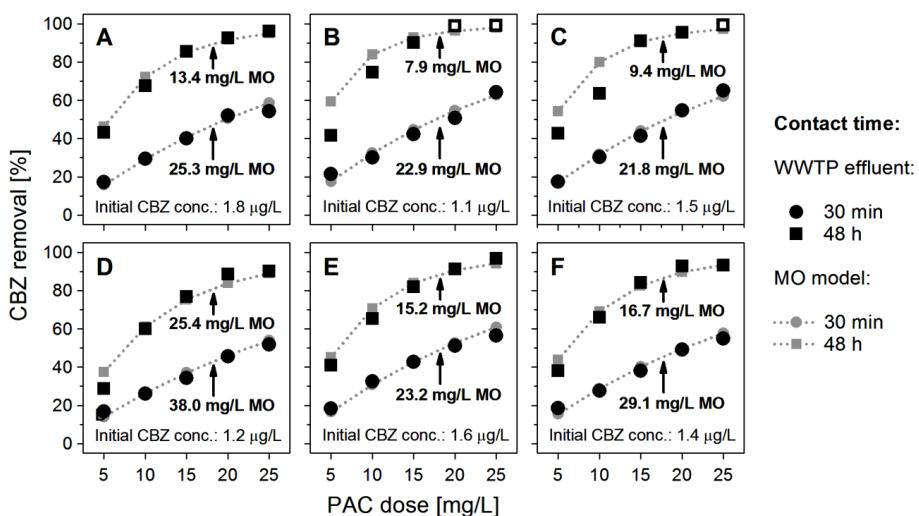


Abbildung 8: Gemessene Carbamazepin-Entfernung über PAK-Dosis in den Kläranlagenabläufen A-F (von links-oben nach rechts-unten) als schwarze Datenpunkte und errechnete Carbamazepin-Entfernung in den jeweils fiktiv errechneten Methylorange-Lösungen (Konzentrationen jeweils angegeben) als graue Datenpunkte/gestrichelte Linien, für die Adsorptionszeiten 0.5 & 48 h; leere Symbole: Carbamazepin-Messwert <Bestimmungsgrenze (aus Dittmar et al. 2018).

Allerdings werden für die verschiedenen untersuchten Kläranlagenabläufe und für die zwei Adsorptionszeiten unterschiedliche Konzentrationen an Methylorange zur Abbildung der jeweils real beobachteten Konkurrenz benötigt. Im Falle der Adsorptionszeiten ist dies naheliegend: Für kürzere Adsorptionszeiten muss der Konkurrenzstoff Methylorange neben der direkten Konkurrenz des organischen Hintergrunds um Adsorptionsplätze auch kinetische Effekte porenerblockender Anteile der organischen Kläranlagenablauf-Hintergrundmatrix abbilden. Die unterschiedlichen ermittelten Methylorange-Konzentrationen in den sechs Kläranlagenabläufen (jeweils für 0.5 oder 48 h) können teils auf unterschiedlich starke Konkurrenz durch die Hintergrundmatrix zurückgeführt werden. Jedoch konnte kein Zusammenhang zwischen den in der Anpassungsrechnung ermittelten Methylorange-Konzentrationen und dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) oder der UV-Absorption bei 254 nm ( $UV_{254}$ ) der getesteten Kläranlagenabläufe gefunden werden (Dittmar et al. 2018). Dies liegt zum einen daran, dass die getesteten Kläranlagenabläufe größtenteils sehr ähnliche DOC- und  $UV_{254}$ -Werte aufwiesen, was den Korrelationsbereich schmal ausfallen lässt und daher etwaige Effekte schwer erkennbar macht. Ein weiterer Grund ist, dass Methylorange im Zweistoffsysteem mit Carbamazepin zwar Konkurrenzeffekte wie in Kläranlagenablauf simulieren kann, aber dafür wird neben einer passenden Methylorange-Konzentration auch eine passende Carbamazepin-Konzentration vom Modell verlangt. Letztere ist jedoch auf die Konzentration des jeweiligen Kläranlagenablaufs festgelegt. Hier sollten weitere Versuche folgen, die einerseits weitere Wässer (z. B. mit deutlich geringeren DOC- und  $UV_{254}$ -Werten) und andererseits variable Carbamazepin-Konzentrationen innerhalb jeweils eines Kläranlagenablaufs testen und die Einflüsse auf die in der Anpassungsrechnung ermittelten Methylorange-Konzentrationen prüfen.

Das Modellsystem wurde daraufhin verwendet, um Methylorange-Testlösungen (eine pro Adsorptionszeit), die die Adsorptionskonkurrenz in Kläranlagenablauf A aus Abbildung 8 simulieren, herzustellen. In diesen Testlösungen wurde dann die Carbamazepin-Adsorption an verschiedene PAK untersucht und mit der Carbamazepin-Adsorption im Kläranlagenablauf A verglichen, um die Validität des Systems zu prüfen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt (aus Dittmar et al. 2018). Die beiden Testlösungen mit 24.3 mg/L (0.5 h) und 13.4 mg/L (48 h) Methylorange spiegeln die jeweils im Kläranlagenablauf beobachtete Adsorptionskonkurrenz gegen Carbamazepin großteils sehr gut wider. Lediglich bei 5 von 50 Datenpunkten liegt die Abweichung zwischen Entfernung in Kläranlagenablauf und in Methylorange-Lösung leicht oberhalb von 10 Prozentpunkten. Dementsprechend gilt die per Methylorange simulierte Adsorptionskonkurrenz durch Hintergrundorganik nicht nur für die zunächst getestete PAK (vgl. Abbildung 8) sondern auch für weitere Produkte. Dabei ist insbesondere hervorzuheben, dass die PAK teils stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, was für eine breite Anwendbarkeit des Testsystems spricht (vgl. Dittmar et al. 2018).

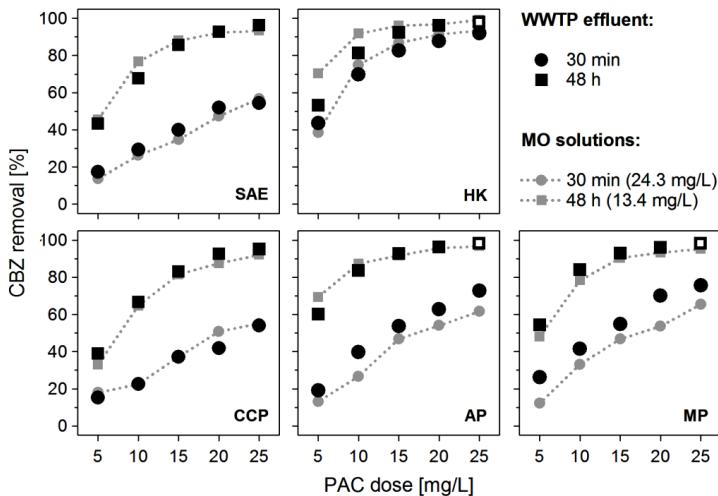


Abbildung 9: Carbamazepin-Entfernung in Kläranlagenablauf A (vgl. Abbildung 8) nach 0.5 & 48 h und in der korrespondierenden Simulationsflüssigkeit mit Methylorange für fünf PAK; leere Symbole: Carbamazepin-Messwert <Bestimmungsgrenze (aus Dittmar et al. 2018).

Des Weiteren kann die Carbamazepin-Entfernung im getesteten Kläranlagenablauf A über die Methylorange-Entfernung in den entsprechenden Simulations-Lösungen (24.3 mg/L Methylorange für 0.5 h, 13.4 mg/L für 48 h) prognostiziert werden, wie in Abbildung 10 gezeigt ist. Bei 0.5 h ergeben sich teils größere Abweichungen als bei 48 h. Dies ist zum Teil der extrem schnellen Carbamazepin-Adsorption an die PAK „HK 950“ in Kläranlagenablauf geschuldet. Verglichen mit den anderen PAK adsorbiert sie auch das Methylorange am schnellsten – die Datenpunkte für diese PAK liegen am weitesten rechts im Diagramm – jedoch offensichtlich nicht so schnell wie das Carbamazepin in Kläranlagenablauf. Ein Vergleich zwischen den 0.5 h- und 48 h-Korrelationen zeigt, dass die PAK „HK 950“ nach 48 h ungefähr durchschnittliche Carbamazepin- und Methylorange-Entfernung erreicht (diese jedoch sehr schnell). Dieser etwas besondere Fall der PAK „HK 950“ ist sehr wahrscheinlich in ihrer stark ausgeprägten Makroporosität begründet, die insbesondere bei kurzen Kontaktzeiten den Konkurrenzeffekten der Kläranlagenablauf-Hintergrundorganik entgegenwirkt (Dittmar et al. 2018). Auch frühere Untersuchungen an dieser PAK deuten auf eine ausgeprägte Makroporosität hin (Zietzschnemann et al. 2014a). Hinzu kommen Oberflächeneigenschaften dieser PAK, die die Adsorption des bei pH 7 negativ geladenen Methyloranges teils behindern können, wie die auffällig negative Oberflächenladung und der saure Charakter der Oberflächengruppen (Dittmar et al. 2018). Die Zusammenhänge in Abbildung 10 zeigen, dass Methylorange nicht nur zur Simulation der durch Hintergrundorganik verursachten Konkurrenz herangezogen werden kann. Es kann ferner auch als Surrogatparameter für die Carbamazepin-Entfernung in Kläranlagenablauf verwendet werden. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund bemerkenswert, dass die in Abbildung 10 gezeigten Entfernungswerte von Carbamazepin und Methylorange in zwei verschiedenen Wässern (Kläranlagenablauf und künstliche Methylorange-Lösung) aufgenommen wurden.

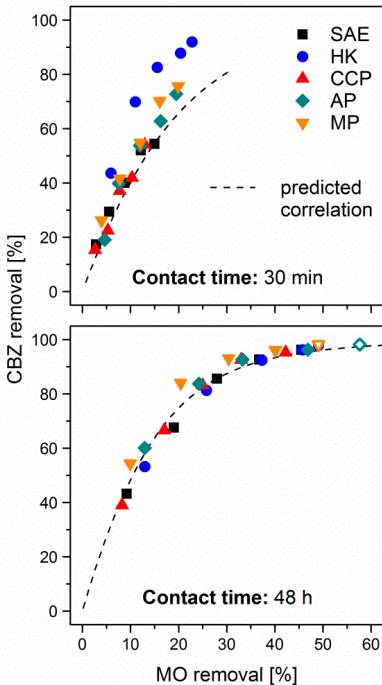


Abbildung 10: Carbamazepin-Entfernungen in Kläranlagenablauf A über Methylorange-Entfernung in den entsprechenden Methylorange-Lösungen bei den eingesetzten PAK und den Kontaktzeiten 0.5 h (oben) und 48 h (unten), sowie per Modell vorhergesagte Korrelation (gestrichelte Linie); leere Symbole: Carbamazepin-Messwert <Bestimmungsgrenze (aus Dittmar et al. 2018).

## 2.4 PAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit

### Vergleich nachgeschalteter Rezirkulationssysteme (Baden-Württemberg)

Einer der wichtigsten Aspekte bei der Planung von PAK-Anlagen ist die Abschätzung der zu erwartenden Leistung hinsichtlich der Entfernung von Spurenstoffen. Da dies logischerweise möglichst vor dem Bau und der eigentlichen Inbetriebnahme erfolgen soll, benötigen Planer und Praktiker Testmethoden zur Leistungsprognose. Jedoch ist die Vorhersage von Anlagenleistungen mittels Labortests alles andere als trivial, wegen der typischerweise auf PAK-Pilot- oder vollskaligen Anlagen verwendeten Verfahrensvariante der PAK-Mehrachverwendung.

Bei der Mehrfachverwendung der PAK auf größerskaligem Niveau wird die PAK nach der Abtrennung vom behandelten Kläranlagenablauf wieder in den Zulauf der PAK-Stufe gepumpt, um erneut mit unbehandeltem Kläranlagenablauf in Kontakt zu kommen. Dabei wird mittlerweile oft auf eine ergänzte Adsorptionsstufe mit anschließender Filtration zurückgegriffen, welche nach der konventionellen biologischen Reinigungsstufe installiert werden (Metzger 2010). Demnach wird die PAK länger im System gehalten, wodurch ihre Adsorptionskapazität besser ausgeschöpft werden kann. Die dabei stattfindende Anreicherung von PAK unterschiedlichen

Alters im System verläuft über mehrere Wochen bis Monate und ist daher im Labor kaum nachzubilden. Im Vorfeld von „TestTools“ wurden vergleichsweise aufwändige Labortests entwickelt (Zietzschatzmann et al. 2015a) und ihre praktische Anwendbarkeit am Beispiel einer Berliner Pilotanlage getestet (Meinel et al. 2016). Wegen des relativ hohen Aufwands sind diese Tests jedoch für die meisten Praktiker und Betreiber wenig attraktiv für die Abschätzung der Leistung ihrer Anlagen.

„TestTools“ setzte daher einen wesentlichen Fokus auf vereinfachte Labor-Versuche zur Abbildung der Leistung von PAK-Anlagen. Dabei wurde eine vergleichsweise hohe Zahl an sich in Betrieb befindenden PAK-Anlagen unterschiedlicher Größe in Baden-Württemberg beprobt (Anlagenzuläufe und -abläufe, vgl. Abbildung 11) und die jeweiligen Anlagenleistungen bei der Spurenstoffentfernung ermittelt. Mit Teilen derselben Zulaufproben und Proben der während der Probenahme verwendeten Anlagen-PAK wurden desweiteren Laborversuche durchgeführt. Hierbei wurden Vielfache der jeweiligen Anlagen-PAK-Dosis im Labor verwendet und mit unterschiedlichen fixen Kontaktzeiten kombiniert. Die in diesen Batch-Versuchen gemessenen Spurenstoffentfernnungen wurden dann mit den jeweiligen Anlagenleistungen verglichen. Die primäre Frage war, ob für eine Mehrzahl von Standorten dieselbe Labor-Kombination aus Vielfachem der Anlagen-PAK-Dosis und Adsorptionszeit die jeweilige Anlagenleistung widerspiegeln zu vermag.

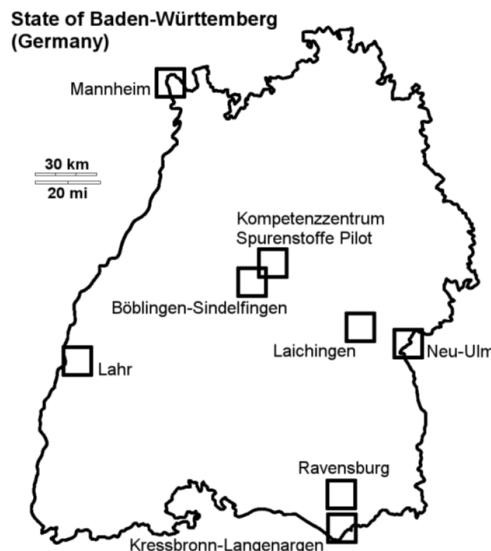
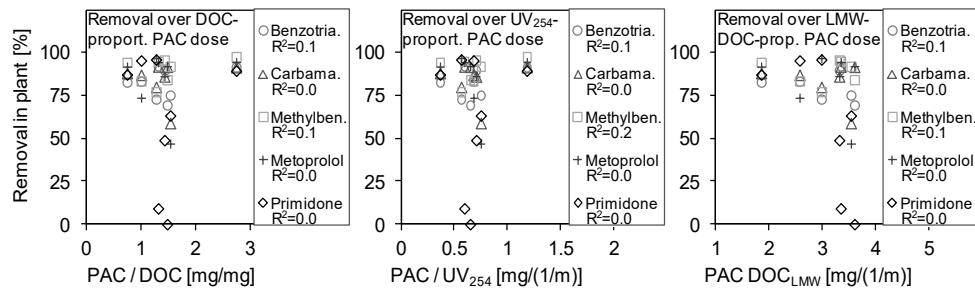


Abbildung 11: Untersuchte vollskalige PAK-Rezirkulationsanlagen (Kompetenzzentrum Spurenstoffe: Pilotskala) in Baden-Württemberg (aus Zietzschatzmann et al. 2019).

Zunächst wurde der von einigen Studien vorgeschlagene Ansatz getestet, absolute PAK-Dosen der Anlagen verschiedener Standorte auf die jeweiligen DOC-Werte zu beziehen (DOC-spezifische PAK-Dosis), um eine höhere Vergleichbarkeit zu erreichen (z. B. Altmann et al. 2014). Hintergrund dieses Ansatzes ist, dass die Konzentration konkurrenzfähiger organischer

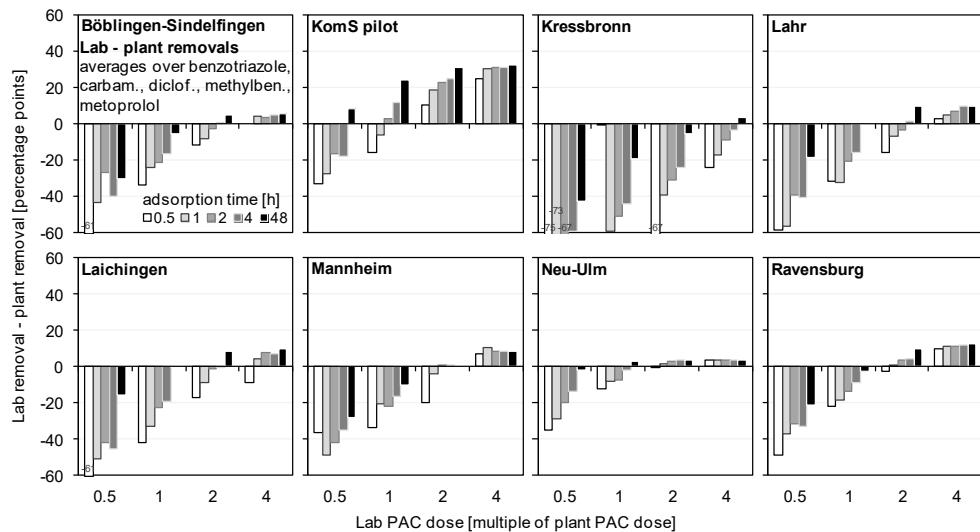
Hintergrundverbindungen tendenziell mit dem DOC von Kläranlagenabläufen zusammenhängt. Daher muss für ein bestimmtes Spurenstoff-Entfernungsziel üblicherweise mehr PAK dosiert werden in Fällen, in denen der DOC höher ist. Jedoch berücksichtigt dieser Ansatz nicht den wesentlichen Aspekt, dass auf den Anlagen an unterschiedlichen Standorten meist verschiedene PAK-Produkte oder zumindest verschiedene Chargen des gleichen PAK-Produkts verwendet werden. Dementsprechend kann eine leistungsfähige PAK bei gleicher DOC-spezifischer PAK-Dosis logischerweise durchaus höhere Spurenstoffentfernung erreichen als eine leistungsschwache PAK. Die Entfernungsleistungen der hier untersuchten Anlagen hinsichtlich der Spurenstoffe Benzotriazol, Carbamazepin, Methylbenzotriazol, Metoprolol und Primidon sind gegen verschiedene proportionale PAK-Dosen (DOC-, UV<sub>254</sub>- und DOC<sub>niedermolekular</sub>) aufgetragen in Abbildung 12. Entsprechend der unterschiedlich leistungsstarken PAK-Produkte der verschiedenen Standorte und weiterer möglicher Einflussfaktoren (unterschiedliche Wasserzusammensetzung, variable mikrobielle Transformation) ergeben sich keine Zusammenhänge – DOC- (UV<sub>254</sub>, ...) proportionale PAK-Dosen an verschiedenen Standorten hängen demzufolge nicht direkt mit den Spurenstoffentfernung zusammen (Zietzschmann et al. 2019).



**Abbildung 12:** Spurenstoff-Entfernung in PAK-Anlagen an acht Standorten über den jeweiligen DOC- (links), UV<sub>254</sub>- (Mitte) und DOC<sub>niedermolekular</sub>- (rechts) spezifischen PAK-Dosen, mit substanzzspezifischen Bestimmtheitsmaßen ( $R^2$ ) aus linearen Regressionen (aus Zietzschmann et al. 2019).

Infolge der geringen Eignung der diskutierten proportionalen PAK-Dosen wurden die in den durchgeföhrten Labortests ermittelten Spurenstoffentfernung mit denen auf den Anlagen verglichen. Für die durchschnittliche Entfernung der Spurenstoffe Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Methylbenzotriazol und Metoprolol sind die Differenzen zwischen Labor- und Anlagenentfernung für die getesteten Labor-Kombinationen an den acht Standorten in Abbildung 13 gezeigt (aus Zietzschmann et al. 2019). Für die Standorte Böblingen-Sindelfingen, Lahr, Laichingen, Mannheim, Neu-Ulm und Ravensburg bilden ähnliche Laborkombinationen die jeweilige Anlagenleistung vergleichsweise gut ab. So variieren die gezeigten Entferndifferenzen bei Verwendung der doppelten Anlagen-PAK-Dosis und Adsorptionszeiten von zwei oder vier Stunden nur marginal um Null. Demzufolge bilden diese Labor-Kombinationen die Leistungen dieser sechs Anlagen gut bis sehr gut ab. Allerdings sind die Differenzen für den Standort „KomS Pilot“ bei diesen Labor-Kombinationen deutlich über null (der Labortest überschätzt die Anlagenleistung) und in Kressbronn deutlich unter null (der Labortest unterschätzt die Anlagenleistung). Diesen Ergebnissen zufolge kann die Mehrzahl der Anlagen mit

den genannten Labor-Kombinationen abgebildet werden, jedoch muss mit einer gewissen Variabilität gerechnet werden (Zietzschmann et al. 2019).



**Abbildung 13:** Unterschiede zwischen Labor- und Anlagen-Spurenstoffentfernung bei variabler Labor-PAK-Dosis (als Vielfaches der jeweiligen Anlagen-PAK-Dosis) und Labor-Adsorptionszeit, gemittelt über die gut adsorbierenden Spurenstoffe Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Methylbenzotriazol und Metoprolol an den acht untersuchten Standorten (aus Zietzschmann et al. 2019).

Um die beobachteten Abweichungen an zwei der acht getesteten Standorte in Baden-Württemberg besser beurteilen zu können, wurden die gewonnenen Daten auch mit anderen Studien, die weitgehend passende Daten bereitstellen, verglichen. Allerdings untersuchen die meisten anderen Studien nicht alle der hier beobachteten Spurenstoffe, so dass nicht gleichmäßig viele Daten verfügbar sind. Eine Gegenüberstellung der hier ermittelten Daten mit denen anderer Studien ist für die Spurenstoffe Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol in Abbildung 14 gezeigt (MKULNV 2011; Margot et al. 2013; Mailler et al. 2015; Mailler et al. 2016; Karelid et al. 2017). Vor allem für Labor-PAK-Dosen, die das Doppelte oder Vierfache der jeweiligen Anlagen-PAK-Dosis betragen, ergeben sich größtenteils gute Übereinstimmungen. Teils stärkere Unterschiede treten bei niedrigen Labor-PAK-Dosen und kurzen Adsorptionszeiten auf; die Schwankungen sind bei Diclofenac höher als bei den anderen Spurenstoffen. Dies ist vermutlich auf die teilweise mikrobielle Abbaubarkeit von Diclofenac zurückzuführen (Filter et al. 2017), die standortspezifisch unterschiedlich sein kann. Abschließend belegt Abbildung 14, dass der Ansatz, Vielfache der an einem Standort geplanten/verwendeten Anlagen-PAK-Dosis im Labor mit fixen Adsorptionszeiten zu kombinieren, vielversprechend ist. Betreiber, Praktiker und Wissenschaftler können so schnell und einfach hinreichend gute Abschätzungen der zu erwartenden Spurenstoffentfernung ermitteln. Mit einer in Zukunft wahrscheinlich weiter zunehmenden Zahl an in Betrieb befindlichen PAK-Anlagen sollte der hier konzeptionierte Versuchsanansatz an weiteren Standorten getestet werden.

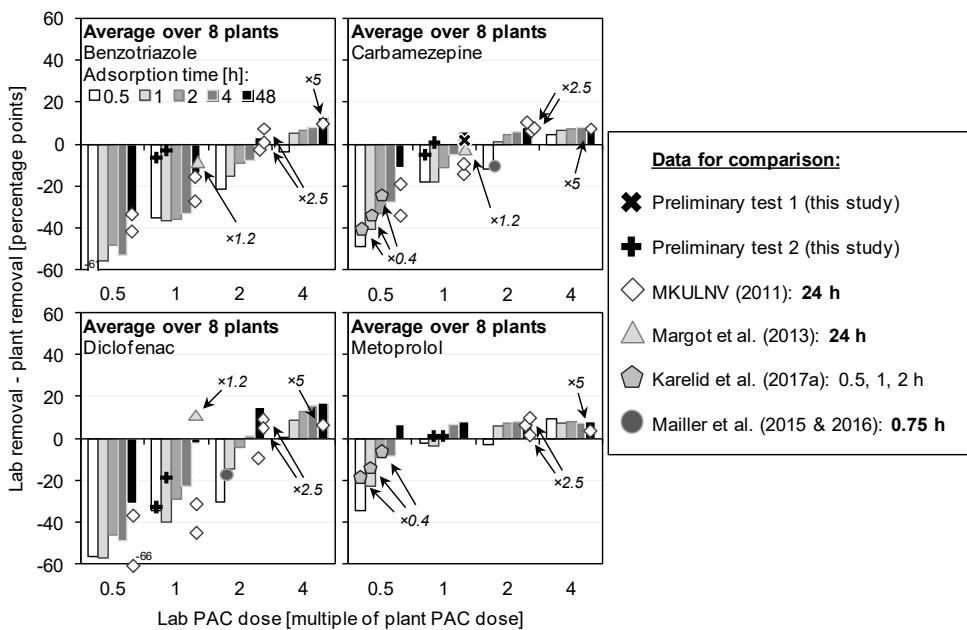
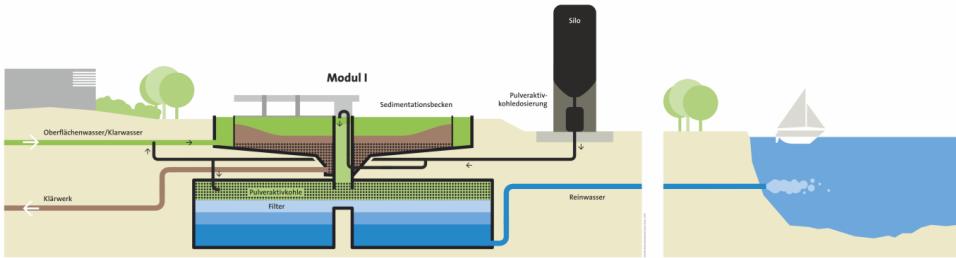


Abbildung 14: Durchschnittliche Labor-Anlagen-Entfernungsdifferenzen für Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol in den acht getesteten Standorten (bei den verschiedenen Labor-PAK-Dosis-Vielfachen und Adsorptionszeiten, als Säulen – Legende s. Benzotriazol-Graph links oben) in Gegenüberstellung mit vergleichbaren Daten aus anderen Studien (als Symbole – Legende s. Kasten rechts); Pfeile zeigen auf Daten mit leicht abweichenden Dosis-Vielfachen; abweichende Adsorptionszeiten fett in Legende markiert (aus Zietzschmann et al. 2019).

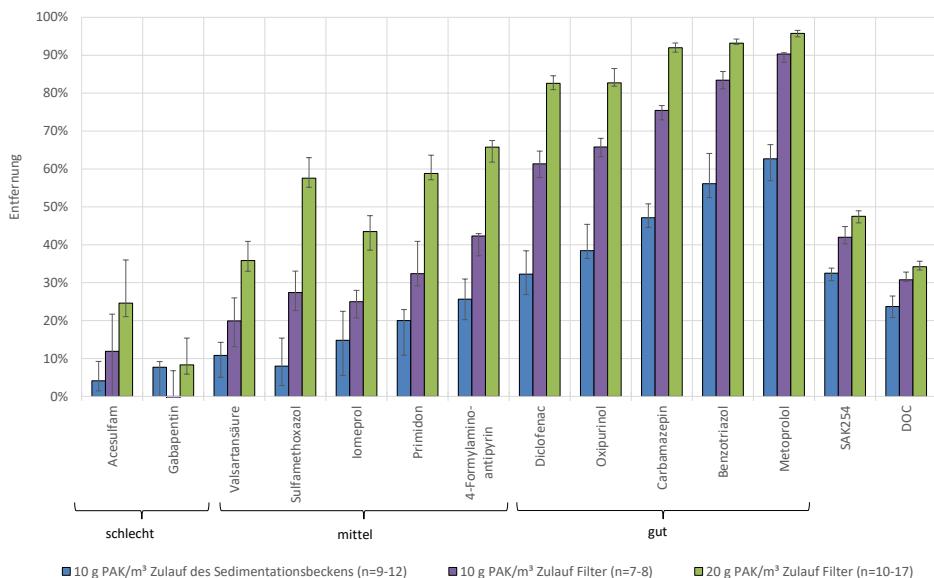
### Dosierung in Sedimentation oder vor Filtration (Berlin)

Neben der Untersuchung der vollskaligen Pulveraktivkohleanlagen mit Rezirkulationsverfahren in Baden-Württemberg, erfolgten analoge Untersuchungen an der Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel in Berlin. Diese der Phosphorenfernung dienende weitergehende Reinigungsstufe (zweistufige Flockung, Sedimentation und Zweischichtfiltration) wurde um eine Pulveraktivkohledosierung erweitert, um auch Spurenstoffe zu entfernen (Sperlich et al. 2017a). Im Unterschied zu den oben beschriebenen Pulveraktivkohleanlagen, bei denen nach einer biologischen Reinigungsstufe eine separate Adsorptionsstufe mit Sedimentation und anschließender Filtration angeordnet ist und eine gezielte Rückführung der beladenen Aktivkohle erfolgt, kann die Pulveraktivkohle in der OWA Tegel entweder in die existierende Sedimentation oder vor die Filtration dosiert werden (Abbildung 15). Eine Teilrückführung erfolgt insbesondere bei Dosierung vor die Filtration, da das Filterspülwasser in den Zulauf der Anlage zurückgeführt wird.



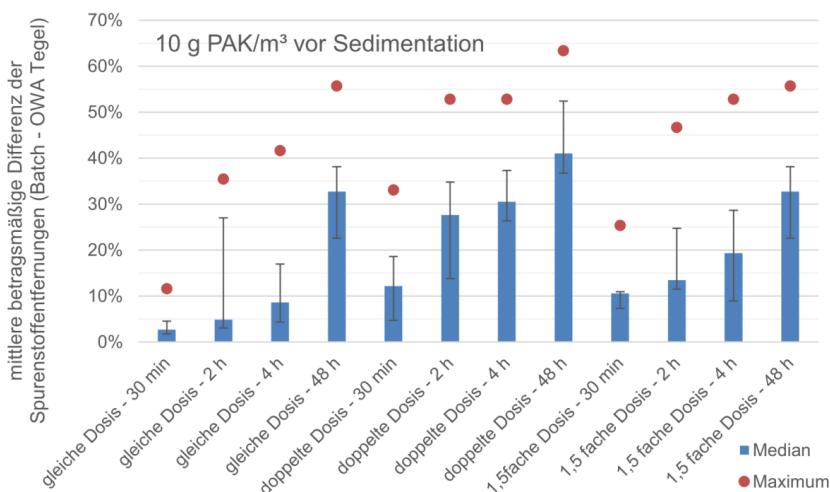
**Abbildung 15:** Schematische Darstellung der Dosierung von Pulveraktivkohle in ein Modul der OWA Tegel (Sperlich et al. 2017a).

Im Folgenden sind auszugsweise Ergebnisse zur Spurenstoffentfernung durch Pulveraktivkohledosierung in der OWA Tegel zusammengefasst, die im Detail in (Sperlich et al. 2017a) veröffentlicht sind. In Abbildung 16 ist die stoffspezifisch unterschiedliche Entfernung ausgewählter Spurenstoffe und der organischen Summenparameter SAK<sub>254</sub> und DOC bei Dosierung von 10–20 g/m<sup>3</sup> Pulveraktivkohle in die Sedimentation bzw. vor die Filtration dargestellt. Die Ergebnisse des großtechnischen Versuches bestätigen die vorangegangenen Pilotuntersuchungen (Altmann et al. 2015b).



**Abbildung 16:** Entfernung von 12 ausgewählten anthropogenen Spurenstoffen und der organischen Summenparameter SAK<sub>254</sub> und DOC bei Dosierung von 10–20 g/m<sup>3</sup> Pulveraktivkohle in die Sedimentation bzw. vor die Filtration (Sperlich et al. 2017a).

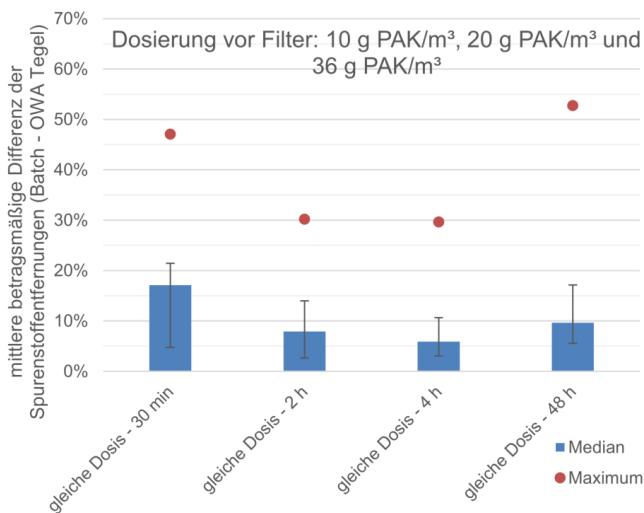
Bezüglich der Dosierstellen in der OWA Tegel fällt auf, dass bei der Pulveraktivkohledosierung direkt vor die Filtration deutlich höhere Entfernung erreicht werden als bei der Zugabe vor die Sedimentation, was durch die unterschiedlichen Kontaktzeiten von Aktivkohle und Wasser begründet werden kann. Bei Dosierung vor die Sedimentation beträgt die hydraulische Aufenthaltszeit im Sedimentationsbecken ca. 30 min. Die sedimentierte Pulveraktivkohle wird mit dem Flockungsschlamm dem Prozess entzogen und nicht zurückgeführt. Im Unterschied zu den schon besprochenen separaten Adsorptionsstufen in Baden-Württemberg werden die Ergebnisse der Großanlage daher am besten von Laborversuchen mit gleicher Aktivkohledosis und 30 Minuten Labor-Adsorptionszeit abgebildet (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Mittlere betragmäßige Abweichung der Entfernungsleitung in Labortests und Großanlage bei Dosierung vor die Sedimentation der OWA Tegel in Bezug auf neun ausgewählte Spurenstoffe in Prozentpunkten. Balken stellen Medianwerte dar, Fehlerbalken das 1. und 3. Quartil, Maximum die Abweichung für den Spurenstoff mit der jeweils größten Abweichung (Pohl 2017).

Die deutlich bessere Spurenstoffentfernung bei der Dosierung vor die Filter der OWA Tegel ist dadurch zu begründen, dass trotz der geringeren hydraulischen Verweilzeit im Filter von ca. 20 Minuten, die direkt in den Überstau dosierte Pulveraktivkohle mit zunehmender Filterlaufzeit im Filterbett eingelagert wird, so dass die mittlere Kontaktzeit hier 8–9 Stunden beträgt. Das bestätigt die Untersuchungen der Direktdosierung von Pulveraktivkohle in den Filterüberstau von (Altmann et al. 2015a), in denen eine Zunahme der Spurenstoffentfernung mit zunehmender Filterlaufzeit gezeigt wurde. Gleichzeitig lässt sich die Spurenstoffentfernung in der OWA Tegel in den Versuchsphasen, in denen vor die Filter dosiert wurde, am besten durch Labor-Tests mit einer Kontaktzeit von 4 h abbilden (Abbildung 18), allerdings schwanken die Ergebnisse z. T. recht stark. Insgesamt lässt sich die Spurenstoffentfernung bei Pulveraktivkohledosierung vor die Filter mit Batchversuchen nicht so gut wiedergeben wie bei Dosierung in das Sedimentationsbecken. Das ist durch die in der untersuchten Anlage stattfindende Teilrezirkulation der Aktivkohle bedingt, da das Filterspülwasser in den Anlagenzulauf zurückgeführt wird. Dabei sind die tatsächlich zurückgeführte Menge und die restlich verfügbare Adsorptionska-

pazität jedoch nicht exakt bestimmbar. Im Gegensatz zur gezielten Rezirkulation der Pulveraktivkohle in einer Adsorptionsstufe kommt es bei der Integration der Pulveraktivkohledosierung in diese existierende Anlage (Retrofit) durch die vor konzipierte Rückführung von Filterspülwasser in den Zulauf der Anlage zu einer ungezielten Rezirkulation von beladener Aktivkohle, die aber noch nutzbare Kapazität aufweist und die Spurenstoffentfernung verbessert. Weitere wichtige Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen in der OWA Tegel umfassen den Rückhalt der Pulveraktivkohle und von suspendierten Feststoffen, die Phosphorenentfernung und betrieblichen Aspekte, waren aber nicht Gegenstand vertiefter Untersuchungen zur Vorhersage der Ergebnisse mittels Laborversuchen (Sperlich et al. 2017a).



**Abbildung 18: Mittlere betragsmäßige Abweichung der Entfernungsleitung in Labortests und Großanlage bei Dosierung vor die Filter der OWA Tegel in Bezug auf neun ausgewählte Spurenstoffe in Prozentpunkten. Balken stellen Medianwerte dar, Fehlerbalken das 1. und 3. Quartil, Maximum die Abweichung für den Spurenstoff mit der jeweils größten Abweichung (Pohl 2017).**

### 3 Granulierte Aktivkohle (GAK)

#### 3.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden

Dem Testen von GAK im Labor wohnen einige Besonderheiten inne, die Versuchsaufbau und -ablauf verglichen mit PAK-Anwendungen teils deutlich verkomplizieren. Dies wird primär von den um mehrere Größenordnungen höheren Durchmessern von GAK-Körnern verursacht, welche erheblich längere Zeitspannen zur Beladung erforderlich machen. Generell sind die Diffusionskoeffizienten von gelöst vorliegenden Stoffen in der Festphase (hier: Aktivkohle) sehr gering im Vergleich zu Flüssigphasen-Diffusionskoeffizienten. Dementsprechend stellt die Diffusion im Aktivkohlekorn den langsamsten Teilschritt in adsorptiven Systemen dar. Folglich können kleinere Körner (z. B. PAK) deutlich schneller beladen werden als größere Körner (z. B. GAK). So kann die Kapazität von PAK-Körnern üblicherweise bereits nach 24 h nahezu vollständig erschöpft werden. Demgegenüber stehen Monate bis zu Jahren bei GAK-Körnern.

Um GAK-Anwendungen dennoch in handhabbaren Zeitskalen untersuchen zu können, wurden mehrere Ansätze entwickelt. Der wohl am weitesten verbreitete Ansatz verwendet sogenannte Rapid small-scale column tests (RSSCTs), bei denen die GAK definiert zerkleinert wird, wodurch Versuchsgröße, -Laufzeit und -Aufwand erheblich reduziert werden (Crittenden et al. 1986; Crittenden et al. 1991). Im Rahmen von „TestTools“ wurden verschiedene Ansätze zur Testung von GAK verwendet und teilweise miteinander verglichen. Hierbei kamen RSSCTs, labor-skalige GAK-Säulen, differenzielle Kreislaufreaktoren sowie Batch-Versuche mit gespicktem Berliner Trinkwasser zum Einsatz. Daneben wurde auch die Wiederholgenauigkeit des RSSCT-Konzepts getestet.

Die mit verschiedenen großen GAK-Fraktionen erreichten Entfernung einiger Spurenstoffe in Batch-Ansätzen unter Verwendung unterschiedlicher Art der Kontaktierung sind in Abbildung 19 über der Versuchszeit aufgetragen (Freihardt et al. 2017). Die kleine Fraktion (<63 mm, a) erreicht entsprechend der oben angestellten Überlegungen deutlich schneller nahezu vollständige Entfernung als die große Fraktion (>560 mm, b). Des Weiteren erreicht die magnetische Durchmischung im Falle der großen Fraktion höhere Entfernung und dies deutlich schneller. Allerdings verursacht die magnetische Durchmischung eine kontinuierliche Zerkleinerung der GAK-Partikel, wie Partikelgrößenmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen (vgl. Abbildung 20). Demzufolge eignen sich Batchversuche nur bedingt zur Untersuchung von GAK, weil entweder der äußere Stofftransport nicht ausreichend hoch ist (horizontaler Rührschüttler) oder die Partikelintegrität nicht über den gesamten Versuchszeitraum gewährleistet werden kann (Magnetrührer). Die hier gezeigten Ergebnisse zur Durchmischung auf dem Rotationsschüttler bestätigen die Beobachtungen zur Kontaktierung bei PAK-Anwendungen (vgl. 2.1.3).

Entsprechend der geringen Eignung von Batch-Versuchen wurden weitere Varianten zur Testung von GAK untersucht. Dabei erreichen differenzielle Kreislaufreaktoren mit kleinen GAK-Partikeln (63–90 µm) bei stark adsorbierbaren Spurenstoffen ähnliche Entfernungsraten wie der Rotationsschüttler in Abbildung 19; bei Sulfamethoxazol liegen sie jedoch darunter (Freihardt et al. 2017, Daten hier nicht gezeigt). Vermutlich ist die Durchmischung im Batch günstiger, da die GAK-Partikel dort kontinuierlich mit der Adsorptionslösung in Kontakt stehen, während sie im differenziellen Kreislaufreaktor immobilisiert vorliegen. In letzterem hängt die

Durchmischung ausschließlich vom Durchsatz durch das differenzielle Filterelement ab, welcher bedingt durch die verfügbare Pumpleistung nicht beliebig hoch gewählt werden kann. Die Durchmischungsunterschiede fallen bei gut adsorbierbaren Spurenstoffen weniger ins Gewicht: Die Aktivkohle wirkt als so starke Senke, dass der Gradient im die Aktivkohlekörner umgebenden Film von untergeordneter Bedeutung ist. Ein schlechterer Transport an das Korn hat zwar eine größere Filmdicke und damit einen geringeren Gradienten zur Folge, dies wirkt sich aber nicht auf die Adsorption selbst aus.

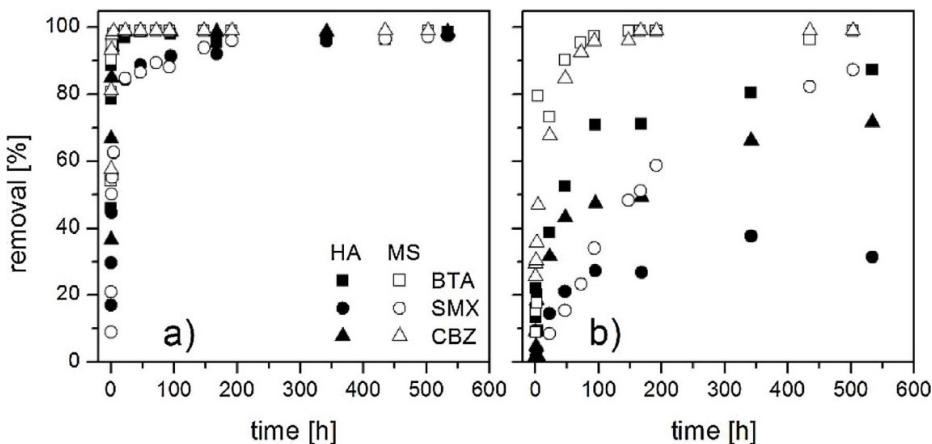


Abbildung 19: Benzotriazol- (BTA), Sulfamethoxazol- (SMX) und Carbamazepin- (CBZ) Entferungen in horizontal (rotierend) geschüttelten („HA“) und magnetisch gerührten („MS“) Batch-Ansätzen mit (a) GAK <63 µm und (b) GAK >560 mm (aus Freihardt et al. 2017).

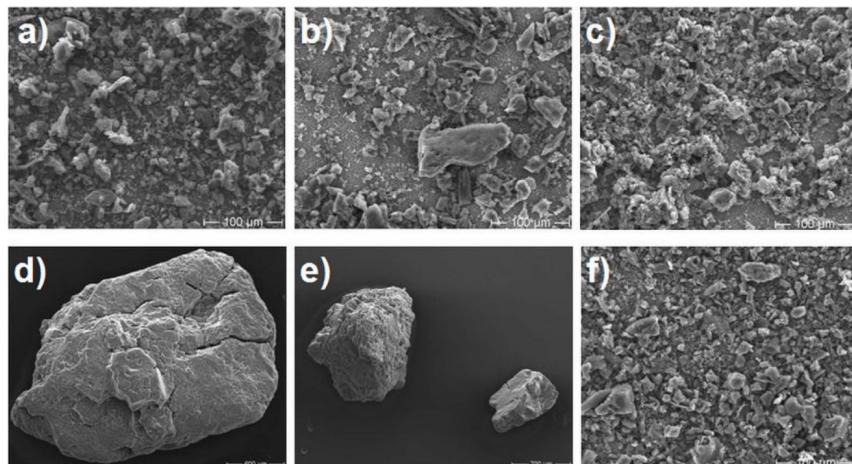


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zweier GAK-Größenfraktionen (<63 µm – a, b, c und >560 µm – d, e, f) im Ausgangszustand (a, d), nach Rotationsschütteln (b, e) und nach magnetischem Rühren (c, f, aus Freihardt et al. 2017)

Bei größeren GAK-Faktionen (200–560 µm) zeigen die differentiellen Kreislaufreaktoren teils bessere Leistungen als der Rotationsschüttler. Demzufolge liegt hier ein günstigerer äußerer Stofftransport vor als im Batch auf dem Rotationsschüttler (Freihardt et al. 2017). Wegen ihrer Größe sammeln sich diese Körner im Rotationsschüttler leichter am Boden der Batch-Gefäße, was dem Stofftransport hinderlich gegenübersteht. Die Unterschiede zwischen den differentiellen Kreislaufreaktoren mit verschiedenen GAK-Faktionen könnten auch dadurch begründet sein, dass sich im Filterbett mit der kleineren Fraktion teils Kurzschlusströmungen ausgebildet haben könnten. Dies ist insofern denkbar, als die Filtergeschwindigkeiten vergleichsweise hoch waren (50 m/h), was in Kombination mit einer geringen GAK-Partikelgröße und dem sehr kurzen Filterbett leicht zu unterschiedlich gut durchströmten Filterbereichen geführt haben könnte. Diesen Überlegungen zufolge sind auch differentielle Kreislaufreaktoren nur bedingt geeignet, um GAK hinreichend zu untersuchen.

Die Durchbrüche (als Durchsatz-bezogene Entwicklung der Entfernung) von Benzotriazol, Sulfamethoxazol und Carbamazepin in zwei verschiedenen skalierten Laboradsorbern mit gleicher Leerbettverweilzeit und unveränderter GAK sind in Abbildung 21 dargestellt (Freihardt et al. 2017). Die Durchbrüche sind zwischen den beiden Skalierungen unterschiedlich, bei Benzotriazol um ca. 10–20 %, bei Carbamazepin und Sulfamethoxazol sind die Unterschiede weniger ausgeprägt. Dabei erreicht der länger dimensionierte Adsorber bessere Entfernungseffekte. Folglich hat die Dimensionierung hier einen merklichen Einfluss auf das Ergebnis hinsichtlich der bei bestimmten Durchsätzen erreichbaren Entfernungseffekte. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei der Testung von GAK verschiedene Adsorberdimensionierungen nicht beliebig miteinander verglichen werden können. Insbesondere für die Übertragbarkeit verschiedener Studien wäre dies aber durchaus erstrebenswert. Wahrscheinliche Gründe für die hier auftretenden Unterschiede sind die vergleichsweise kurze Leerbettverweilzeit von 1,5 min, die unterhalb praxisorientierter Leerbettverweilzeiten liegt (5–15 min in der Trinkwasseraufbereitung) sowie die relativ geringe Filtergeschwindigkeit von 0,74 m/h beim „kurzen“ Adsorber („Wide column“).

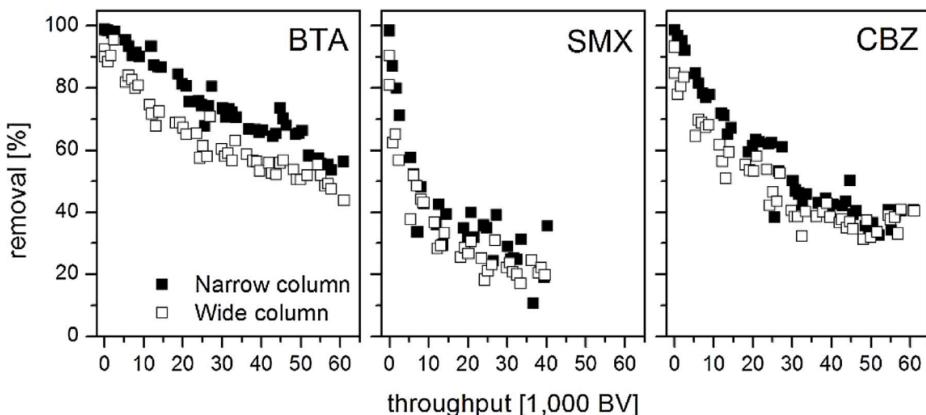


Abbildung 21: Benzotriazol-, Sulfamethoxazol- und Carbamazepin-Entfernungen über dem Durchsatz zweier verschieden dimensionierter labor-skaliger GAK-Filter, „Narrow column“ mit 11,4 cm Betthöhe, 15,3 mm Ø sowie „Wide column“ mit 2,0 cm Betthöhe & 37,0 mm Ø, Leerbettverweiltzeit in beiden Fällen 1,5 min (aus Freihardt et al. 2017).

Ersteres könnte eine unzureichend ausgebildete Massenübergangszone zur Folge haben; diese bewegt sich üblicherweise erst ab bestimmten Bettlängen mit einem konstanten Muster durch das Filterbett hindurch (Sontheimer et al. 1988). Zweitertes hat weniger turbulente Strömungsbedingungen zur Folge (üblicherweise ausgedrückt mittels der Reynoldszahl). Dies könnte zu einem verschlechterten Stofftransport an die GAK-Körner geführt haben, was auch die von 100 % verschiedenen Startentfernungen nahelegen. Diese können dadurch verursacht werden, dass der Stofftransport an die GAK-Körner so gering ist, dass einige Spurenstoffmoleküle den Filterablauf erreichen, ohne in Kontakt mit dem granulierten Filtermedium gekommen zu sein. Das Festbett ist zu Beginn des Filterlaufs noch vollständig unbeladen und stellt demzufolge eine hervorragende Senke für die zu entfernenden Spurenstoffe dar. Dementsprechend werden selbst vergleichsweise schlecht entfernbare Stoffe zumindest für eine kurze Zeit vollständig adsorbiert, sofern ein ausreichender Transport an das als Senke fungierende Filtermedium heran gewährleistet ist (Worch 2012).

## 3.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung

Die Vorhersage von Spurenstoffdurchbrüchen in GAK-Adsorbern, die unterschiedlichen Betriebsbedingungen unterliegen (Standort/Wasserzusammensetzung, Adsorber-Dimensionierung, Betriebsweise ...) gestaltet sich wegen der vielen gleichzeitig wirkenden Einflüsse schwierig. So konnten bislang in großskaligen Anlagen keine zufriedenstellenden Zusammenhänge zwischen verschiedenen Kenngrößen wie Kontaktzeit, Korngröße, DOC-Konzentration einerseits und den Durchbruchszeitpunkten verschiedener Spurenstoffe andererseits herausgearbeitet werden (Benstoem et al. 2017). Jedoch ist bekannt, dass beispielsweise längere Kontaktzeiten (unter definierten Bedingungen z. B. im Labor gut zu untersuchen) einen positiven Einfluss auf den Durchbruchs-Zeitpunkt haben können (Zietzschmann et al. 2014c; Freihardt et al. 2017). Um sich von der reinen Betriebsparameter-basierten Einschätzung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen zu entfernen, wurde in neueren Forschungsarbeiten zu PAK auf Surrogatparameter zurückgegriffen, die eine realitätsnähere Abschätzung erlauben sollen (vgl. z. B. 2.2.1). Dieses Konzept wurde innerhalb von „TestTools“ auch auf eine Anwendbarkeit bei GAK-Prozessen getestet.

### 3.2.1 Surrogatparameter zur Durchbruchsvorhersage

Surrogatparameter stellen eine einfache und schnelle Variante zur Vorhersage von Spurenstoffentfernungen in Aktivkohle-Anwendungen dar (vgl. 2.2.1, Abbildung 5). Surrogatparameter sind üblicherweise häufig verwendete, gängige Parameter zur Wassercharakterisierung, die günstigerweise mit überschaubarem Aufwand und idealerweise auch online messbar sind. Bei der Verwendung dieses Konzepts bei GAK-Adsorbern muss jedoch beachtet werden, dass die Adsorptionsprozesse teilweise versetzt in verschiedenen Zonen des Adsorbers stattfinden und nicht zeitgleich wie bei PAK-Anwendungen. Als Surrogate können ferner auch künstlich zu einem Wasser hinzugegebene Stoffe dienen, deren Durchbruchsverhalten Rückschlüsse auf das Durchbruchsverhalten von Spurenstoffen erlaubt. „TestTools“ umfasste hierzu einige grundlegende Versuche.

Jüngere Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass bei PAK-Anwendungen die Spurenstoffentfernungen mit der Entfernung von Summenparametern wie der UV-Absorption bei 254 nm

(UV<sub>254</sub>) korrelieren (Altmann et al. 2014; Zietzschmann et al. 2014a; Zietzschmann et al. 2014b; Altmann et al. 2016). Analoge Zusammenhänge existieren auch bei GAK-Anwendungen, wobei der Fluoreszenz gewisse Vorteile gegenüber UV<sub>254</sub> eingeräumt wurden (Anumol et al. 2015; Sgroi et al. 2018). Allerdings ist die Messung der Fluoreszenz mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden, was die praktische Anwendung (z. B. online auf einer Anlage) im Allgemeinen zu kompliziert macht. Die Versuche in „TestTools“ konnten ebenfalls Zusammenhänge zwischen der Spurenstoffentfernung in GAK-Filters und der UV<sub>254</sub>-Entfernung belegen. Exemplarisch ist der Durchbruch von Diclofenac bei verschiedenen Durchsätzen den entsprechenden Durchbruchswerten von UV<sub>254</sub> in Abbildung 22 gegenüber aufgetragen. Der weitgehend lineare Zusammenhang in Abbildung 22 zeigt, dass anhand der relativen Ablaufwerte des einfach zu messenden Parameters UV<sub>254</sub> die relative Ablaufkonzentration von Diclofenac abgeschätzt werden kann.

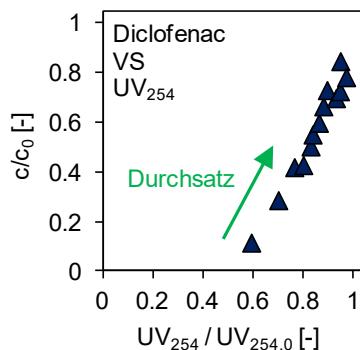


Abbildung 22: Diclofenac-Durchbruch über UV<sub>254</sub>-Durchbruch (relative Ablaufkonzentrationen/-werte je-weils korrespondierender Durchsätze) in Kläranlagenablauf in einem Kleinsäulenversuch (Dimensionierung: vgl. 0, GAK: Jacobi Aquasorb 5000).

Allerdings schwankt der Zusammenhang im Bereich höherer Durchsätze (höherer c/c<sub>0</sub>-Werte), was zulasten der Genauigkeit geht. Außerdem erreicht der UV<sub>254</sub>-Durchbruch schneller Werte nahe 1, wohingegen die relative Ablaufkonzentration des Spurenstoffs einen noch unvollständigen Durchbruch zeigt. Dementsprechend können relative Ablaufkonzentrationen von Diclofenac im Bereich >0.8 mittels UV<sub>254</sub> nicht mehr abgeleitet werden. Diese Problematik ist vor allem für Spurenstoffe relevant, die wesentlich besser adsorbieren als UV<sub>254</sub>. Der Durchbruch solcher Spurenstoffe ist gegenüber dem von UV<sub>254</sub> so stark verzögert, dass teils keine sinnvolle Vorhersage möglich ist. Dies trifft beispielsweise auf Benzotriazol, Carbamazepin und Methylbenzotriazol zu. Besonders schlecht eignet sich der Ansatz auch für Trinkwässer, da die UV<sub>254</sub>-aktiven Substanzen solcher Wässer oft vergleichsweise mäßig bis schlecht adsorbierbar sind. Daher brechen sie sehr schnell durch GAK-Adsorber durch, wohingegen die Spurenstoffe in diesen Wässern vergleichsweise gut adsorbieren und dementsprechend noch spätere Durchbrüche aufweisen als beispielsweise der Kläranlagenablauf in Abbildung 22 (vgl. hierzu auch Abbildung 26). Abhilfe kann hierbei die sogenannte Singulärwertzerlegung (allgemeiner engl. tensor rank decomposition, auch „PARAFAC“) von Fluoreszenz-Exzitations-

Emissions-Matrices verschaffen (Sgroi et al. 2018). Allerdings ist dies mit vergleichsweise hohem mathematischem Aufwand verbunden und online bislang nicht durchgeführt worden.

Um der im vorigen Abschnitt beschriebenen Problematik entgegenzutreten, wurden in „Test-Tools“ Versuche mit künstlichen Surrogatadsorptiven, die realen Wässern wie Trinkwasser oder Kläranlagenablauf zugegeben wurden, durchgeführt. Die zu testenden Stoffe mussten eine Reihe an Anforderungen erfüllen, um ein Erreichen der Zielstellung zu ermöglichen:

- Ausreichende Löslichkeit in Wasser
- Photometrisch gute Detektierbarkeit (UV-vis-Bereich)
- Gute Adsorption an Aktivkohle (in Analogie zu gut adsorbierenden Spurenstoffen)
- Tendenziell ähnliche Moleküleigenschaften (Molekülgröße, Aromatizität, ...) wie die Spurenstoffe
- Geringe Giftigkeit

Von wesentlicher Bedeutung ist neben diesen Eigenschaften selbstverständlich auch, dass die Zugabe des künstlichen Surrogatstoffs nicht die Adsorption der Spurenstoffe beeinträchtigt. Demzufolge sollten die Durchbrüche der Spurenstoffe in Gegenwart des jeweiligen Surrogatstoffs nicht anders verlaufen als in dessen Abwesenheit. Dieser Gesichtspunkt wurde sowohl in Versuchen mit Kläranlagenablauf (Surrogat: Fluorescein) und mit Trinkwasser (verschiedene Farbstoffe) getestet. Die dabei eingesetzten Konzentrationen der Surrogatstoffe waren aufgrund deren günstiger spektraler Absorptionseigenschaften dermaßen gering, dass keinerlei Beeinträchtigung der Spurenstoffadsorption beobachtet werden konnte. Zur Kontrolle wurden bei den durchgeföhrten RSSCT-Versuchen immer auch Referenz-Tests ohne den jeweils untersuchten Surrogatstoff mitgeführt.

Zunächst wurde in diesem Rahmen der weitläufig als hydro(geo)logischer Tracer eingesetzte Stoff Fluorescein in Kläranlagenablauf gelöst und hinsichtlich der oben genannten Vorhersageeigenschaften beurteilt. Gemäß seiner sehr guten Löslichkeit und der vergleichsweise extrem guten Nachweisbarkeit per photometrischer Messung erfüllt dieser Stoff zwei der wesentlichen Anforderungen aus obiger Liste; auch die Giftigkeit ist sehr gering. Eine strukturelle Ähnlichkeit zu vielen Spurenstoffen ist ebenfalls gegeben (aromatische Gruppen, polare Gruppen), allerdings weist Fluorescein mit 332 g/mol ein leicht größeres Molekulargewicht auf als viele der hier untersuchten Spurenstoffe. Des Weiteren ist der Stoff bei neutralen pH-Werten in wässriger Phase an der ihm eigenen Carbonsäuregruppe negativ geladen, was ihn ebenfalls von den meisten der hier untersuchten Spurenstoffe unterscheidet. Die RSSCT-Durchbrüche einiger Spurenstoffe sowie des per spektraler Absorption bei 489 nm gemessenen Fluoresceins, das in eine Probe Berliner Kläranlagenablauf gespikt wurde, sind in Abbildung 23 dargestellt. Das Fluorescein bricht ähnlich schnell durch den GAK-Adsorber durch wie das sehr schlecht adsorbierbare Sulfamethoxazol oder der spektrale Summenparameter UV<sub>254</sub>. Bereits bei einem Durchsatz <10000 Bettvolumen beträgt die relative Ablaufkonzentration >0,8. Hingegen erreicht sie bei den gut adsorbierbaren Spurenstoffen Carbamazepin und Benzotriazol erst Werte von 0,2 bzw. ~0. Demzufolge ist Fluorescein als Surrogatstoff für die Durchbruchsvorhersage gut adsorbierbarer Spurenstoffe schlecht geeignet, da sich die Durchbrüche zu wenig überlagern.

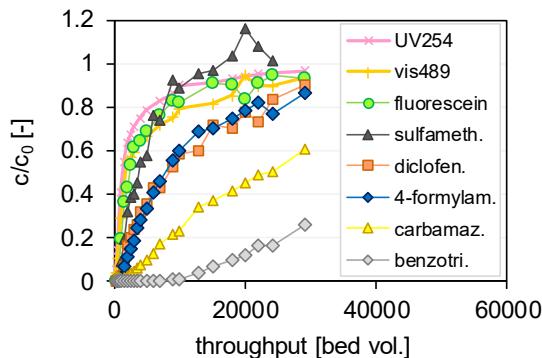


Abbildung 23: Relative Ablaufkonzentrationen verschiedener Spurenstoffe sowie der spektralen Absorption bei 254 nm und 489 nm und des daraus berechneten Fluoresceins in einem RSSCT mit Berliner Kläranlagenablauf ( $c_0$ , Spurenstoffe: 0,3 – 6,5 µg/L, DOC≈10,5 mg/L, GAK: Jacobi Aquasorb 5000).

In weiteren Versuchen wurde auch der Farbstoff Methylenblau als Surrogatstoff getestet. Diese Versuche fanden in Trinkwasser statt, wo gegenüber Kläranlagenablauf ein deutlich verzögter Durchbruch gut adsorbierbarer Spurenstoffe auftritt (vgl. auch Abbildung 26). Im Rahmen dieser Versuche wurden neben dem Methylenblau-Durchbruch auch die Durchbrüche der Summenparameter DOC, UV<sub>254</sub>- und vis436 (spektrale Absorption bei 436 nm) sowie der totalen Fluoreszenz (beruhend auf sogenannten spektralen Exzitations-Emissions-Matrizes) als Surrogat getestet. Beispielsweise sind die relativen Ablaufkonzentrationen von 5-Methylbenzotriazol, die bei bestimmten Durchsätzen ermittelt wurden, gegen die bei diesen Durchsätzen gemessenen relativen Ablaufkonzentrationen der genannten Surrogatparameter Abbildung 24 aufgetragen. Der Durchbruch des sehr gut adsorbierbaren Spurenstoffs Methylenbenzotriazol beginnt erst bei Durchsätzen, bei denen die Summenparameter (DOC, UV<sub>254</sub>, vis<sub>436</sub>, Fluoreszenz) bereits zu >90 % durchgebrochen sind (dabei sind die in Abbildung 24 nicht dargestellten tatsächlichen Durchsätze hier irrelevant).

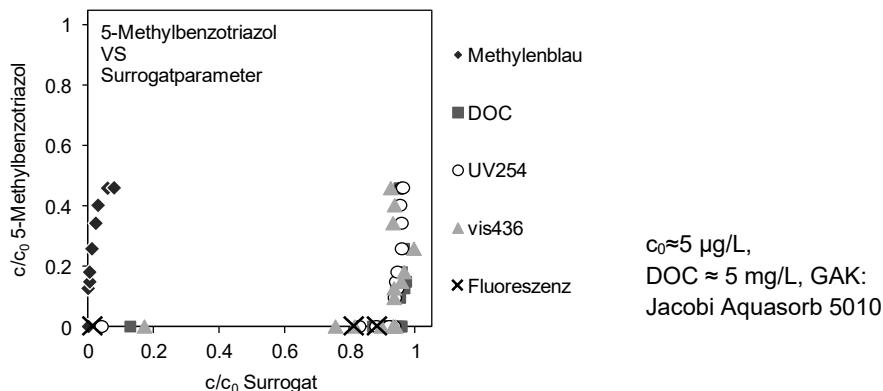


Abbildung 24: Relative Ablaufkonzentration von 5-Methylbenzotriazol gegen die korrespondierenden Werte verschiedener Surrogatparameter in einem Trinkwasser-RSSCT.

Demzufolge eignen diese Parameter sich nicht als Surrogate für die Durchbruchsvorhersage gut adsorbierbarer Spurenstoffe, wie es ähnlich schon oben zu Abbildung 23 diskutiert wurde. Im starken Gegensatz dazu erweist sich das künstlich zum Test-Trinkwasser hinzugegebene Methylenblau als extrem stark adsorbierbar. Dieser Stoff beginnt erst durchzubrechen, wenn bereits >20 % 5-Methylbenzotriazol durchgebrochen sind. Ferner erfolgt der Durchbruch sehr langsam – auch bei 5-Methylbenzotriazol-Durchbrüchen von knapp 50 % liegt Methylenblau erst zu knapp 10 % durchgebrochen vor. Diese Beobachtungen legen nahe, dass Methylenblau zu gut adsorbiert, um die erwünschte Durchbruchsvorhersage sehr gut adsorbierbarer Spurenstoffe zu erlauben. Soll beispielsweise ein 10 %-iger 5-Methylbenzotriazol-Durchbruch vorhergesagt werden, ist dies mittels Methylenblau nicht möglich, da der Stoff zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Ablauf des GAK-Adsorbers nachzuweisen ist. Die extrem starke Adsorption von Methylenblau ist sehr wahrscheinlich auf dessen hohe Aromatizität in Verbindung mit einer positiven Ladung verbunden, was äußerst gute Wechselwirkungsmöglichkeiten mit den üblicherweise negativ geladenen Aktivkohleoberflächen erlaubt. Entsprechend den hier gemachten Beobachtungen sind weitere Forschungsarbeiten nötig, um künstliche Surrogatadsorptive zu identifizieren, deren Eigenschaften hinsichtlich obiger Liste ausgewogen genug sind, um einen Durchbruch gut adsorbierbarer Spurenstoffe zufriedenstellend abzubilden.

### 3.2.2 Simulation realer GAK-Spurenstoffdurchbrüche

In Kleinsäulenversuchen mit granulierter Aktivkohle (GAK), sogenannten *Rapid Small Scale Column Tests* (RSSCTs), wurden Spurenstoffdurchbrüche unter realen und künstlichen Bedingungen verglichen. Dabei wurden die RSSCT-Dimensionierungen möglichst konstant gelassen, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Insbesondere wurde getestet, ob sich die Spurenstoffdurchbrüche in den realen Wassermatrizes Trinkwasser und Kläranlagenablauf simulieren lassen. Dazu wurde Organik-freies vollentsalztes Wasser einerseits mit verschiedenen Spurenstoffen gespickt und andererseits mit verschiedenen organischen Konkurrenzadsorptiven versetzt. Letztere sollten die Konkurrenz natürlicher organischer Verbindungen gegenüber den Spurenstoffen unter realen Bedingungen nachbilden. Es kam eine Reihe an Konkurrenzadsorptiven zum Einsatz, darunter Polyethylenglykole verschiedenen Molekulargewichts, Farbstoffe wie Methylorange, Phthalate und künstliche Huminate.

Die Durchbruchskurven von Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Abwesenheit bzw. in Gegenwart verschieden hoher Konzentrationen an Methylorange und Huminat in vollentsalztem Wasser sind in Abbildung 25 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Methylorange-Konzentration von 3,5 mg/L auf 7 mg/L eine deutliche Verfrühung der Durchbrüche zur Folge hat. So liegt beispielsweise die dimensionslose Carbamezepin-Ablaufkonzentration (Ablaufkonzentration dividiert durch Zulaufkonzentration) bei einem Durchsatz von 10000 Bettvolumen im Falle der niedrigeren Methylorange-Konzentration von 3,5 mg/L bei ca. 0,05 und bei der höheren Methylorange-Konzentration von 7 mg/L bei ca. 0,7. Ein Vergleich mit Literaturdaten (Zietzschmann et al. 2016b) bei identischer RSSCT-Dimensionierung (und gleiche GAK: Jacobi Aquasorb 5010) belegt, dass die Anwesenheit von Methylorange Durchbrüche der Spurenstoffe hervorruft, wie sie ähnlich in realen Wässern beobachtet werden (z. B. Berliner Trinkwasser oder Kläranlagenablauf der Kläranlage Berlin Ruhleben vgl. Abbildung 26). Allerdings erfolgen die Durchbrüche in Gegenwart des Methyloranges teils zu früh (Benzotriazol, Carbamazepin) und teils zu spät (Sulfamethoxazol).

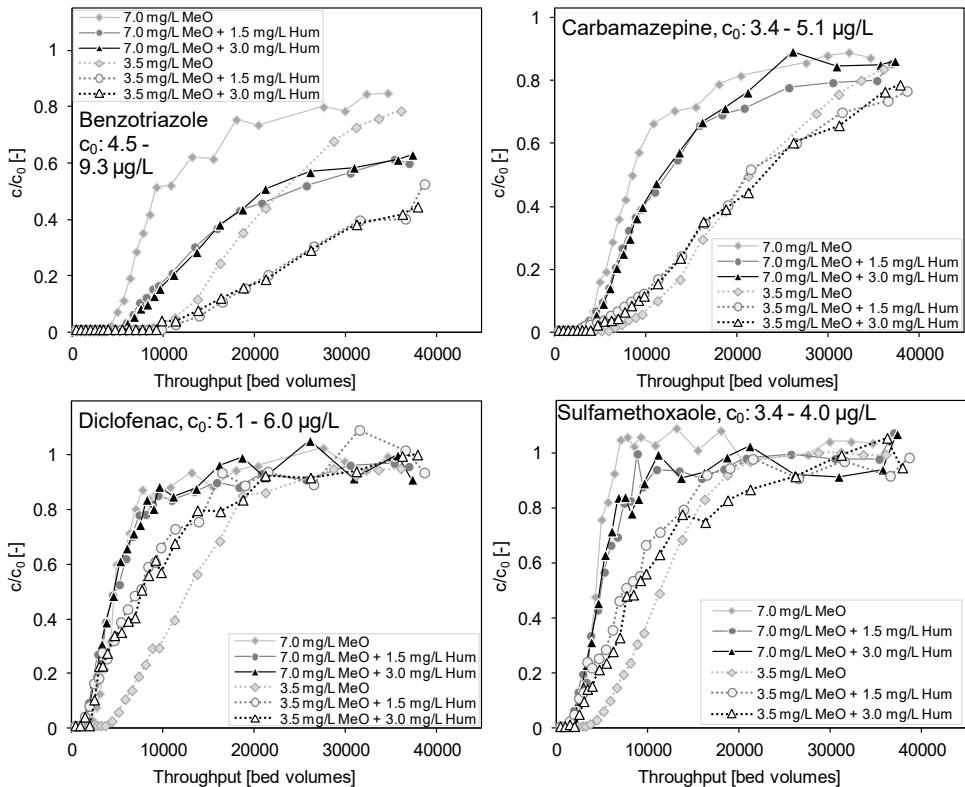


Abbildung 25: Benzotriazol-, Carbamazepin-, Diclofenac- und Sulfamethoxazol-Durchbrüche in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Methylorange (MeO) und Natrium-Huminat (Hum) in vollentsalztem Spurenstoff-gespiktem Wasser; man beachte die unterschiedliche y-Achsenkalierung.

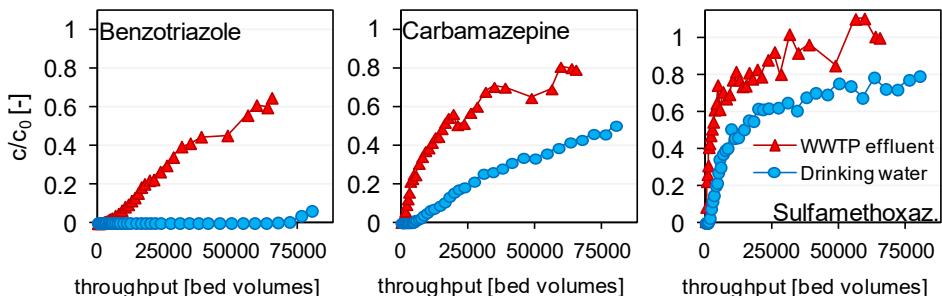


Abbildung 26: Benzotriazol-, Carbamazepin- und Sulfamethoxazol-Durchbrüche in Trinkwasser und Kläranlagenablauf in RSSCTs gleicher Dimensionierung wie in Abbildung 25;  $c_0=0.4-9.5 \mu\text{g/L}$  (aus Zietzschmann et al. 2016b).

Dementsprechend ist es nicht möglich, eine Methylorange-Konzentration zu definieren, bei der alle Spurenstoff-Durchbrüche denen in Trinkwasser (oder denen in Kläranlagenablauf) folgen. Die gegenüber Trinkwasser/Kläranlagenablauf deutlich verfrühten Benzotriazol-Durchbrüche in Gegenwart von Methylorange legen nahe, dass die durch Methylorange erwirkte Konkurrenz für diesen Spurenstoff die reale Konkurrenz überschätzt – zumindest, wenn Methylorange-Konzentrationen eingesetzt werden, die nötig sind, um für die restlichen Spurenstoffe realitätsnahe Durchbruchskurven zu erreichen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich dadurch begründet, dass die Hintergrundorganik realer Wässer auf kleine Adsorptive wie Benzotriazol geringere Konkurrenz ausübt als auf größere Stoffe.

Dennoch kann anhand der Daten belegt werden, dass Methylorange als künstlicher Konkurrent dazu geeignet ist, reale Durchbruchskurven für bestimmte Spurenstoffe zu simulieren, wenn für jeden Spurenstoff jeweils geeignete Konzentrationen verwendet werden. Allerdings würde dies einen vergleichsweise hohen Aufwand bedeuten und das Ziel sollte sein, eine einzige künstliche Lösung herzustellen, in der die Durchbrüche mehrerer Spurenstoffe denen in einem bestimmten realen Wasser ähneln. Eine mechanistische Betrachtung legt nahe, dass Methylorange aufgrund ähnlicher Stoffeigenschaften (Aromatizität, Molekülgöße) mit den Spurenstoffen vornehmlich direkt um Adsorptionsplätze auf der inneren Aktivkohleoberfläche konkurriert. Entsprechend werden Verblockungseffekte (z. B. Corwin & Summers 2010), wie sie bei Anwendung granulierter Aktivkohle oft eine Rolle spielen, durch diesen Konkurrenzstoff womöglich nicht ausreichend simuliert. Dieser Überlegung folgend bietet es sich an, künstlichen Konkurrenzsystemen zusätzlich Substanzen wie Huminstoffe zur Simulation von Porenverblockungseffekten hinzuzufügen.

Die Zugabe von Huminat als weiterem Konkurrenten erhöht die Komplexität des Systems (Abbildung 25). In diesen Fällen konkurrieren die Spurenstoffe nicht nur mit dem ca. 1000-fach höher konzentrierten Methylorange sondern auch mit dem Huminat, welches wiederum auch mit dem Methylorange konkurriert. Dabei überwiegt im Falle von Benzotriazol und Carbamazepin der zweitgenannte Effekt (Konkurrenz zwischen Methylorange und Huminat), da hier die Durchbrüche bei Anwesenheit von Huminat später erfolgen als bei dessen Abwesenheit. Entsprechend verringert Huminat die Methylorange-Konkurrenzeffekte auf diese beiden Spurenstoffe – vermutlich auch begünstigt durch die negative Ladung von Methylorange und Huminat, welche sich gegenseitig durch Ladungseffekte behindern können. (Benzotriazol und Carbamazepin sind um pH=7 neutral.) Die Durchbrüche von Diclofenac und Sulfamethoxazol hingegen erfolgen bei Anwesenheit von Huminat früher als bei dessen Abwesenheit (im Falle der niedrigeren Methylorange-Konzentration). Auch hier könnten die Ladungen der konkurrierenden Stoffe eine Rolle spielen, da sowohl Diclofenac als auch Sulfamethoxazol im pH-Bereich um 7 negativ geladen sind. Interessant ist, dass die Durchbruchsverschiebungen offensichtlich abhängig von der Methylorange-Konzentration sind: Deutliche Effekte treten bei Diclofenac und Sulfamethoxazol nur bei der niedrigeren Methylorange-Konzentration auf, bei Carbamazepin hingegen bei der höheren; bei Benzotriazol sind die Effekte in beiden Konzentrationsfällen deutlich sichtbar.

Entgegen der Effekte variabler Methylorange-Konzentrationen rufen unterschiedliche Huminat-Konzentrationen keinerlei nennenswerte Verschiebungen der Durchbrüche hervor. Offenbar existiert hier ein Konzentrations-Schwellenwert oberhalb dessen kaum noch Veränderungen des Spurenstoff-Durchbruchs erfolgen. Die Zugabe von Huminat zum künstlichen Konkurrenzsystem bewirkt eine Verschiebung der Spurenstoffdurchbrüche hin zu denen realer Wässer (vgl. Abbildung 26): Für Benzotriazol und Carbamazepin verringert sich die Konkurrenzüberschätzung bei alleiniger Anwesenheit von Methylorange als einzigen Konkurrenten; für

Diclofenac und Sulfamethoxazol hingegen zeigt sich ein ähnlicher Konkurrenzeffekt, wie er durch Methylorange hervorgerufen wird. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bestimmte Kombinationen aus geeigneten Methylorange- und Huminat-Konzentrationen existieren könnten, bei denen realitätsnahe Konkurrenzeffekte zu erwarten sind. Insbesondere der vergleichsweise späte Durchbruch von Benzotriazol in realen Wässern könnte dies jedoch erschweren. Weitere Forschungsarbeiten sind nötig, um den vielversprechenden Ansatz, Kombinationen aus Methylorange und Huminat zur Durchbruchssimulation zu verwenden, detaillierter zu untersuchen.

### 3.3 GAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit

Zur Überprüfung der Aussagekraft von RSSCTs verschiedener Größe wurden die entsprechenden Daten denen von realen Durchbrüchen in einer Pilotanlage gegenübergestellt. Die Pilotanlage wurde von den Berliner Wasserbetrieben (BWB) im Wasserwerk Tegel betrieben und mit Trinkwasser beschickt. Ein weiterer Pilotadsorber wurde mit unbelüftetem Grundwasser, aus dem das Trinkwasser gewonnen wird, betrieben. Dies ermöglichte die Untersuchung der Auswirkungen anorganischer Bestandteile, die dem unbelüfteten Grundwasser noch nicht entzogen sind, auf die Adsorption von Spurenstoffen an GAK auf Pilotskala (Sperlich et al. 2017b). Des Weiteren wurde die Kontaktzeit im Trinkwasser-Pilotadsorber variiert, indem ein zweiter baugleicher Adsorber dem ersten Trinkwasser-Adsorber nachgeschaltet wurde. Die Leerbettkontaktzeit (empty bed contact time, EBCT) betrug jeweils 15 min.

Die relativen Ablaufkonzentrationen von Carbamazepin und Valsartansäure in drei Pilotadsorbern auf dem Wasserwerk Tegel sind in Abbildung 27 gezeigt (aus Sperlich et al. 2017b). Davor filtrieren zwei Säulen Trinkwasser (Wasser nach Durchlaufen der üblichen Aufbereitungsschritte) bei unterschiedlicher Kontaktzeit/EBCT mit der GAK (15 & 30 min). Die dritte Durchbruchskurve zeigt die Werte des mit unbelüftetem Grundwasser betriebenen Adsorbers. Die Spurenstoff-Durchbrüche erfolgen im Grundwasser-Adsorber deutlich früher als im Trinkwasser-Adsorber mit gleicher EBCT. Demzufolge verschlechtert die Bildung von Fällungsprodukten im Grundwasser-Adsorber die Adsorption von Spurenstoffen, da dies naheliegenderweise zu erhöhten Stofftransportwiderständen führen kann. Andererseits begünstigt die Belüftung des Trinkwassers mikrobielle Aktivität im Filterbett, was zu einer zusätzlichen Entfernung führen kann, wie im Falle von Valsartansäure nach einer gewissen Einlaufzeit (~10000 Bettvolumen, BV) gut anhand der abflachenden Durchbruchskurve erkennbar ist (Sperlich et al. 2017b).

Den Durchbruchskurven der Pilotadsorber in Abbildung 27 sind Kurven aus einem Trinkwasser-RSSCT mit Berliner Leitungswasser in Abbildung 28 gegenübergestellt. Die Skalierung des RSSCTs erfolgte nach dem constant-diffusivity-(CD)-Ansatz direkt an die Pilotadsorber-Skalierung unter Verwendung desselben GAK-Produkts (Jacobi Aquasorb 5010). Die Skala der x-Achse in beiden Abbildungen ist unterschiedlich, da der RSSCT aufgrund seiner schnelleren Betriebsweise insgesamt mit höheren Durchsätzen beschickt werden konnte. Unterschiede zwischen den Abbildungen bestehen außerdem darin, dass der RSSCT nur auf einen 15-min-Pilotadsorber skaliert wurde und daher nicht mit der 30 min-durchbruchskurve aus Abbildung 27 verglichen werden sollte. Es wurde auch kein RSSCT mit unbelüftetem Grundwasser betrieben, da dieses am Versuchsstandort der TU Berlin nicht verfügbar ist. Die RSSCT-Durchbruchsdarstellung enthält des Weiteren integrale oder „kumulierte“ Durchbruchskurven,

die die über den gesamten Adsorberbetrieb gemittelte Spurenstoffentfernung zu einem bestimmten Zeitpunkt wiedergeben. (Die „direkte“ Durchbruchskurve setzt die Ablaufkonzentration eines bestimmten Zeitpunkts direkt in Bezug zur Zulaufkonzentration zu ebendiesem Zeitpunkt.) Angesichts der deutlich verringerten Schwankungen der integralen Durchbruchskurven in Abbildung 28, die auf den „direkten“ Durchbruchsdaten basieren, ist die integrale Auftragungsweise für zukünftige Studien zu empfehlen, um die Daten optisch besser greifbar zu machen (vgl. auch Sontheimer et al. 1988).

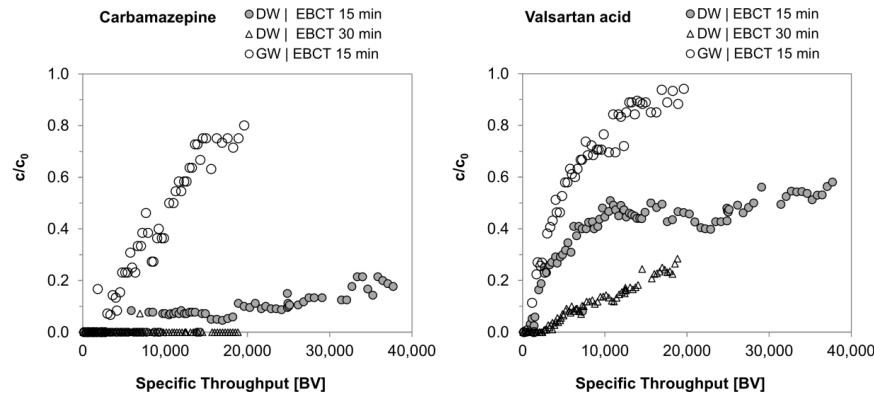


Abbildung 27: Carbamazepin- (links,  $c_0=0.1\text{--}0.3 \mu\text{g/L}$ ) und Valsartansäure- (rechts,  $c_0=0.7\text{--}1.3 \mu\text{g/L}$ ) Durchbrüche in den Pilotadsorbern, beschickt mit Trinkwasser (DW, graue Kreise – 15 min EBCT, leere Dreiecke – 30 min EBCT) und unbefülltem Grundwasser (GW, leere Kreise – 15 min EBCT),  $c_{0,CBZ,TW}=0.1\text{--}0.3 \mu\text{g/L}$ ,  $c_{0,VSA,DW}=0.7\text{--}1.3 \mu\text{g/L}$ ,  $c_{0,CBZ,GW}=0.05\text{--}0.2 \mu\text{g/L}$ ,  $c_{0,VSA,GW}=0.75\text{--}2.5 \mu\text{g/L}$  (aus Sperlich et al. 2017b).

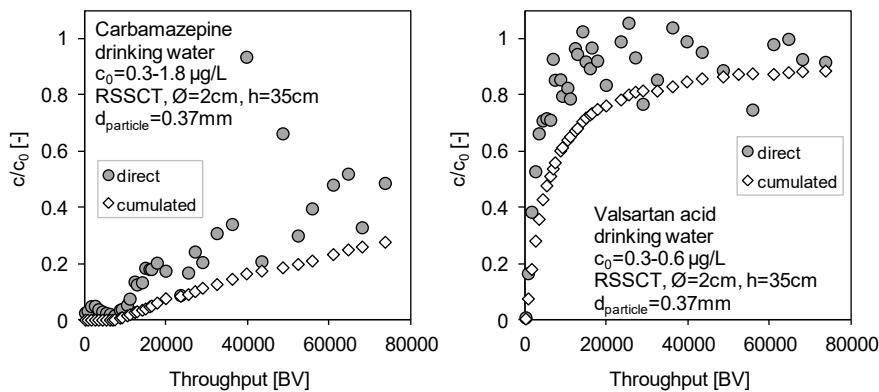


Abbildung 28: Carbamazepin- (links) und Valsartansäure- (rechts) Durchbrüche in einem mit Berliner Trinkwasser beschickten großen RSSCT nach originaler Skalierung (Großadsorber- & RSSCT-Reynolds-zahlen identisch), mit Angabe der integralen Durchbruchskurve (weiße Rauten); man beachte die von Abbildung 28 abweichende x-Achsen-Skalierung.

Vergleicht man die Carbamazepin-Durchbruchskurven des 15-min-Trinkwasser-Pilotadsorbers (Abbildung 27 links) mit denen des RSSCTs (Abbildung 28 links) zeigen sich weitgehend ähnliche Adsorberleistungen in den beiden untersuchten Maßstäben. So erreicht die relative Ablaufkonzentration im Pilotadsorber nach 35000 BV einen Wert von 0.2–0.25, im RSSCT liegt sie – eingedenk der relativ starken Schwankungen – bei ca. 0.25. Folglich bricht der RSSCT minimal früher durch. Der Zulauf des RSSCT wurde mit mehreren Spurenstoffen gespikt, der des Pilotadsorbers hingegen nicht. Allerdings haben unterschiedlich hohe Zulaufkonzentrationen eines Spurenstoffs (auch in Gegenwart unterschiedlich hoher Konzentrationen anderer Spurenstoffe) im unteren bis mittleren µg/L-Bereich in realen Wässern keinen Einfluss auf den relativen Durchbruch (Zietzschmann et al. 2016b). Ein weiterer Grund für den minimal früheren RSSCT-Durchbruch könnten die vergleichsweise starken Schwankungen der Zulaufkonzentration sein (0.3–1.8 µg/L). Außerdem sind die Zulaufwässer beider Versuche nicht identisch (RSSCT: Leitungswasser an der TU Berlin, Pilotadsorber: Trinkwasser aus dem Wasserwerk Tegel), sodass Unterschiede in der Wassermatrix bestanden haben könnten.

Der Vergleich der Valsartansäure-Durchbruchskurven zeigt (Abbildung 27 rechts & Abbildung 28 rechts), dass dieser Spurenstoff im Pilotadsorber einem mikrobiellen Abbau unterliegt, im RSSCT hingegen nicht. Die leicht abnehmenden  $c/c_0$ -Werte des RSSCTs gegen Ende der Versuchslaufzeit (41 d) könnten auf einen beginnenden Abbau hindeuten. Anhand des Beispiels Valsartansäure wird deutlich, dass die in ihrer Aufzeichnung beschleunigten Durchbruchskurven von RSSCTs die Entfernung leistungen realer Filter unterschätzen. Die Mikrobiözönose kann sich in der zu kurzen Zeit nicht ausreichend ausbilden und deswegen können RSSCTs lediglich adsorptive, nicht jedoch biologische Entfernung simulieren. Insbesondere für schlecht adsorbierbare Verbindungen wie Valsartansäure, Gabapentin und Acetaminophen macht die mikrobielle Transformation allerdings den Hauptteil der Spurenstoffentfernung aus. Demzufolge sind Informationen oder Tests zur mikrobiellen Abbaubarkeit von Stoffen immer mit in Erwägung zu ziehen, wenn die Leistungen von GAK-Adsorbern über RSSCTs abgeschätzt werden sollen.

Zur Erhöhung der Übertragbarkeit von GAK-Durchbruchskurven eines Spurenstoffs in verschiedenen Wässern kann die Auftragung über Summenparameter genutzt werden. Verschiedene vorangegangene Studien zeigen den starken Einfluss der niedermolekularen Hintergrundorganik auf das Adsorptionsverhalten von Spurenstoffen (Zietzschmann et al. 2014c; Zietzschmann et al. 2014d). Demzufolge können Informationen über die einem GAK-Adsorber zugeführte Menge dieser Substanzen genutzt werden, um deren negativen Einfluss auf den Spurenstoffdurchbruch abzuschätzen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 29 gezeigt, wo verschiedene Auftragungsweisen auf der x-Achse dazu führen, dass die RSSCT-Durchbruchskurven in Kläranlagenablauf und Trinkwasser sich immer weiter angleichen. Eine besonders starke Ähnlichkeit der Durchbruchskurven wird erreicht, indem über den spezifischen Durchsatz des DOC der niedermolekularen Hintergrundorganik bzw. deren UV<sub>254</sub>-Absorption aufgetragen wird (Zietzschmann et al. 2016b). Diese Methodik kann zu einer höheren Vergleichbarkeit der Spurenstoffdurchbrüche an verschiedenen Standorten und in verschiedenen Wässern führen. Allerdings sind die RSSCT-Adsorber, die in Abbildung 29 für Kläranlagenablauf und Trinkwasser genutzt wurden, identisch skaliert. Der Einfluss verschiedenartiger Skalierungen muss noch weitergehend untersucht werden. Auch ist noch nicht abschließend geklärt, ob verschiedene GAK-Sorten unterschiedlich anfällig für Konkurrenzeffekte durch die Hintergrundorganik sind.

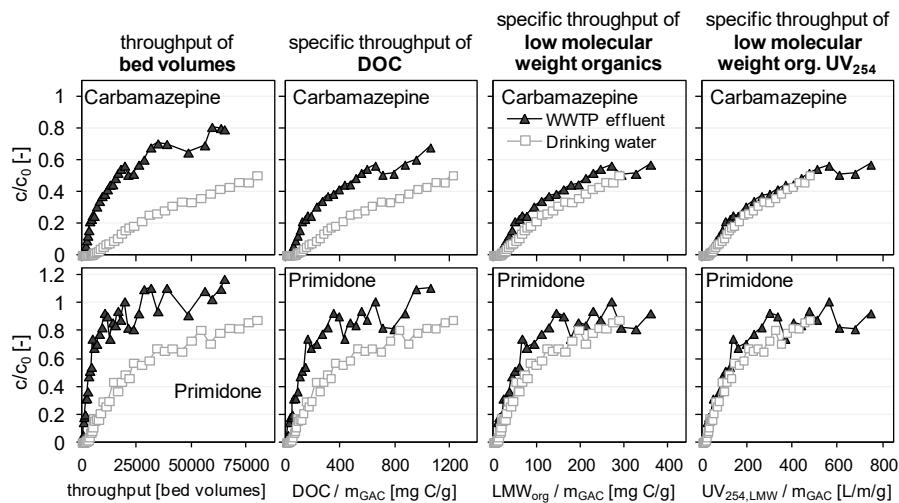


Abbildung 29: Carbamazepin- und Primidon-Durchbrüche in Kläranlagenablauf (Berlin Schönerlinde, DOC=10,7 mg/L) und Berliner Trinkwasser (DOC=5 mg/L), in verschiedenen Auftragungsweisen: Durchsatz (links), spezifischer DOC-Durchsatz (Mitte-links), spezifischer Durchsatz des niedermolekularen DOC (Mitte-rechts) und spezifischer Durchsatz der niedermolekularen UV<sub>254</sub>-Absorption (rechts, aus Zietzschatzmann et al. 2016b).

## 4 Ozon

Insbesondere in den letzten 10 Jahren wurde der Einsatz von Ozon zur weitergehenden Abwasserreinigung in verschiedenen Maßstäben (Labor, Pilot, Großtechnisch) untersucht. Neben der Evaluation zum Einsatz von Ozon mit dem Zielen Spurenstoffelimination, Desinfektion sowie der Wirkung auf weitere Wasserqualitätsparameter (z. B. CSB, DOC, ...) sollten insbesondere die großtechnischen Demonstrationsanlagen Erfahrungen hinsichtlich einer praktischen Umsetzung generieren (Stapf 2017). Zudem wurden in einigen Forschungsprojekten begleitend die Bildung von Transformations- bzw. Oxidationsnebenprodukten und deren mögliche human- bzw. ökotoxikologische Wirkung untersucht. Die im Rahmen von Forschungsvorhaben (z. B. im [RiSKWa-Verbund](#)) generierten Erkenntnisse werden in Deutschland insbesondere über die beiden Kompetenzzentren [Kom.NRW](#) und [KomS](#) in die Praxis (Betreiber, Behörden, Ingenieursbüros, ...) gestreut. Das Schweizer Äquivalent wird dabei von der [VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“](#) gebildet. Auf den jeweiligen Homepages können vielfältige Informationen wie z. B. Leitfäden, Berichte, Informationsbroschüren, Machbarkeitsstudien, u. v. m. bezogen werden. Zudem kann der aktuelle Stand hinsichtlich des Ausbaus von Kläranlagen zur Spurenstoffelimination in den jeweiligen Bundesländern anhand von Übersichtskarten nachverfolgt werden. Die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) befasst sich ebenfalls mit dem [Thema](#) darunter auch die Arbeitsgemeinschaft „KA-8.5 Ozonung auf Kläranlagen“.

Im Rahmen des Projekts „TestTools“ zum Themenbereich „Ozonung“ wurde eine Vielzahl von Aspekten betrachtet. Aufbauend auf Untersuchungen der Sensitivität der Spurenstoffelimination und der Ozonzehrung in Abhängigkeit verschiedener Randbedingungen (z. B. Ozonungsmethode, Wasserqualität, Versuchsbedingungen, ...), wurde die Übertragbarkeit zwischen Labor und Ozananlagen im Pilot- bzw. großtechnischem Maßstab überprüft, darunter insbesondere auch die Bildung von Oxidationsnebenprodukten wie Bromat oder Nitrosaminen. Die Eignung der Modellierung der Spurenstoffelimination basierend auf den Reaktionskonstanten und der Ozon- bzw. OH-Radikalexposition wurde ebenfalls untersucht, wobei letztere mittels „internaler OH-Radikaltracer“, d. h. bereits in den Proben vorhandene Spurenstoffe, bestimmt wurde. Zur Überprüfung des Kenntnisstands der Fachwelt zum Einsatz von Ozon auf Kläranlagen und der Bildung von ökotoxikologischen Effekten wurde eine Online-Umfrage durchgeführt.

### 4.1 Reaktionsmechanismen der Ozonung

Ozon ist ein sehr starkes Oxidationsmittel welches jedoch instabil ist und daher am Einsatzort in-situ aus Sauerstoff hergestellt werden muss. Zur Ozonerzeugung wird überwiegend technischer Sauerstoff verwendet (großtechnisch meist Flüssigsauerstoff), welcher in einem Ozon-generator mittels Hochspannung basierend auf dem Prinzip der „stillen Entladung“ in Teilen (10 bis 15 M-%) zu Ozon umgewandelt wird. Als Nebeneffekt wird aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Sauerstoff/Ozon-Gasmisch bei der Einmischung in das zu behandelnde Abwasser eine Übersättigung des Wassers mit Sauerstoff (> 20 mgO<sub>3</sub>/L) erzielt.

Bei dem Ozonungsprozess reagieren organische Spurenstoffe bzw. auch andere Substanzen entweder direkt mit Ozon (**direkte Reaktion**) oder mit den bei der Ozonung entstehenden OH-Radikalen (**indirekte Reaktion**). Idealisiert kann dies durch die nachfolgende Reaktionsgleichung beschrieben werden, welche auch häufig zur Modellierung der Spurenstoffelimination verwendet wird (siehe auch Buffle et al. 2006; von Sonntag & von Gunten 2012; Hübner et al. 2013; Lee et al. 2013; Lee et al. 2014; Zucker et al. 2016):

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left( -K_{O_3} \int (O_3) dt - K_{OH} \int (OH) dt \right)$$

Spurenstoff-konzentration    
 Stoffspezifische Reaktions-konstanten [M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]    
 O<sub>3</sub> – Exposition [M\*s]    
 ·OH – Exposition [M\*s]

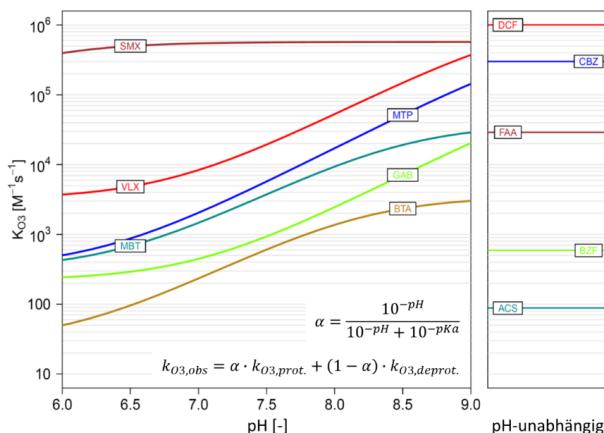
**Abbildung 30: Kinetische Reaktionsgleichung für die direkte (Ozon) und indirekte Reaktion (OH-Radikale) bei der Ozonung.**

Welche Reaktionspfad bei der Ozonung für einen spezifischen Spurenstoff dominiert, hängt von dessen stoffspezifischen Reaktionskonstanten mit Ozon ( $K_{O_3}$ ) bzw. OH-Radikalen ( $K_{OH}$ ) sowie der entsprechenden Ozon- bzw. den OH-Radikal-Exposition ab. Aufgrund des selektiven Ozonangriffs auf elektronenreiche Verbindungen der Moleküle variieren die Reaktionskonstanten der Spurenstoffe mit Ozon über mehrere Größenordnungen (z. B. Iopromid  $< 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  bzw. Diclofenac mit  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), wohingegen die Reaktionskonstanten der unspezifischen radikalischen Reaktion überwiegend in derselben Größenordnung von etwa  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  vorliegen. Wie auch im RISKWa-Leitfaden „Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“ (Jekel & Dott 2013) vorgeschlagen kann vereinfacht eine Gruppierung der Spurenstoffe anhand derer Reaktionskonstanten vorgenommen werden:

- Schnell ( $K_{O_3} \geq 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , direkte Reaktion mit Ozon dominiert Elimination)
- Mittel ( $10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \leq K_{O_3} < 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Ozon & OH-Radikale tragen zur Elimination bei)
- Langsam ( $K_{O_3} < 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , indirekte Reaktion mit OH-Radikalen dominiert Elimination)

In Tabelle 1 (Anhang 8.2) sind die Reaktionskonstanten der im Rahmen des Projektes untersuchten Spurenstoffe aufgelistet, welche insgesamt einen breiten Bereich an Reaktivität abdecken. So finden sich in der Gruppe „Schnell“ Stoffe wie Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) und Sulfamethoxazol (SMX), während Benzotriazol (BTA), Metoprolol (MET) sowie Gabapentin (GAB) der Gruppe „Mittel“ zugeordnet werden. Stoffe deren direkte Reaktion mit Ozon vernachlässigbar ist (Gruppe „Langsam“), sind beispielsweise die Röntgenkontrastmittel Iomeprol (IOM), Iopromid (IOP) und Amidotrizoësäure (ATS), wobei ATS mit  $K_{OH} = 7,6 * 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  auch vergleichsweise langsam mit OH-Radikalen reagiert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Gruppierung der Spurenstoffe nur eine grobe Orientierung hinsichtlich der zu erwarteten Elimination bieten kann und es zu relevanten Unterschieden der Spurenstoffelimination von Substanzen innerhalb derselben Gruppe kommen kann.

Aufgrund des selektiven Ozonangriffs auf elektronenreiche Molekülstrukturen kann der pH-Wert des zu behandelnden Wassers einen Einfluss auf den Ozonungsprozess haben was am nachfolgenden Beispiel näher erläutert werden soll. Der Betablocker Metoprolol kann sowohl in protonierter (niedriger pH-Wert) als auch in deprotonierter Form (hoher pH-Wert) vorliegen, wobei das Verhältnis von Molekülen im protonierten zum deprotonierten Zustand (Dissoziationsgrad) in Abhängigkeit des pH-Werts über die Säurekonstanten ( $pK_a$ ) abgeschätzt werden kann. Die durch eine (De)Protonierung verursachte Änderung der Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls verschiebt den Angriffspunkt des Ozons zwischen dem aromatischen Ring ( $K_{O_3,prot.} = 330 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , protonierte Form) und dem freien Amin ( $K_{O_3,deprot.} = 860000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , deprotonierte Form). Somit wird bei einer Änderung des pH-Wertes nicht nur das entstehende Transformationsprodukt beeinflusst, sondern es kann auch zu einer Änderung der „beobachtbare Reaktivität“ ( $k_{O_3,obs}$ , observed reaction rate constant) kommen, falls sich die Reaktionskonstanten stark unterschieden. Im Falle von Metoprolol wird bei einem Anstieg des pH-Werts von 7 auf 8 eine Steigerung von  $k_{O_3,obs}$  um den Faktor 10 erwartet (Lee et al. 2014). Jedoch muss berücksichtigt werden, dass ein höherer pH-Wert auch zu einer Verringerung der Ozon- und OH-Radikalexposition führt und daher erwartet wird, dass sich dies insgesamt negativ auf die Elimination anderer, nicht pH sensitiver, Spurenstoffe auswirkt (Lee et al. 2014). Inwiefern sich eine Änderung des pH-Werts auf die beobachtbare Reaktionskonstante ( $K_{O_3,obs}$ ) der im Rahmen des Projekts gemessenen Spurenstoffe theoretisch auswirkt ist in der nachfolgenden Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** Linke Seite: Darstellung der berechneten „beobachtbaren Reaktionskonstante“ mit Ozon ( $K_{O_3,obs}$ ) bei einem variierenden pH-Wert, basierend auf den stoffspezifischen Reaktionskonstanten im protonierten ( $K_{O_3,prot.}$ ) bzw. deprotonierten ( $K_{O_3,deprot.}$ ) Zustand unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Säurekonstante ( $pK_a$ ) aus Tabelle 1 (Anhang 8.2). Rechte Seite: Spurenstoffe deren Reaktivität mit Ozon (zumindest in diesem pH-Bereich) unabhängig vom pH-Wert sind.

Von den 18 gemessenen Spurenstoffen zeigen nur 5 Substanzen (BTA, GAB, MBT, MTP und VLX) einen signifikanten Änderung des  $K_{O_3,obs}$  im relevanten pH-Bereich von 7–8, wohingegen bei 6 Stoffen (ACS, BZF, FAA, CBZ, DCF und SMX) kein Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionskonstante mit Ozon zu erwarten ist. Die verbleibenden Spurenstoffe reagieren (sehr)

langsam mit Ozon weswegen deren direkte Reaktion mit Ozon, d. h. deren Elimination, zu vernachlässigen ist.

Die hier verwendeten Bezeichnungen/Begriffe zur Ozonung basieren weitestgehend auf den Empfehlungen des RiSKWa-Leitfadens „Abwassertechnik“ (Pinnekamp et al. 2015) und sind komprimiert im Anhang 8.3 beschrieben.

## 4.2 Durchführung einer Ozonung im Labormaßstab

Bei der Laborozonung wird häufig mit einer hochkonzentrierten ozonhaltigen Lösung (Starkwasser,  $\geq 50 \text{ mgO}_3/\text{L}$ ) gearbeitet, welche durch Einleiten von ozonhaltigem Gas in Reinstwasser erzeugt und anschließend der Wasserprobe zugegeben wird (**Batch-Ozonung**). Unterschiedliche Ozondosen werden dabei durch variieren des Verhältnisses von Starkwasser- zu Probenvolumen eingestellt. Die durch das zugegebene Starkwasser entstehende Verdünnung der Probe steigt dabei mit zunehmender Ozondosis an und muss bei der Auswertung durch einen entsprechenden Verdünnungsfaktor berücksichtigt werden. Eine Alternative zu der Batch-Ozonung ist die sogenannte „**Semi-Batch-Ozonung**“ bei der das ozonhaltige Gas direkt in die Wasserprobe geleitet wird. Aufgrund des unvollständigen Stoffübergangs muss der erzielte Ozoneintrag über eine Ozonbilanz bestimmt werden. Unterschiedliche Ozondosen werden durch eine Änderung der Ozonkonzentration im Produktgas bzw. der Ozonierungsdauer erzielt.

Analog zu einer großtechnischen Ozonung lässt sich der prinzipielle Aufbau einer Laborozonung in die Bereiche „Ozonproduktion“, „Ozoneintrag“ und „Ozonvernichtung“ unterteilen (Abbildung 32). Die bei der im großtechnischen Maßstab häufig geforderte biologische Nachbehandlung des ozonierten Wassers wurde im Rahmen des Projekts „TestTools“ nicht näher untersucht, weshalb zu dessen labortechnischer Simulation auf den Ansatz von (Zappatini & Götz 2015) verwiesen werden soll.

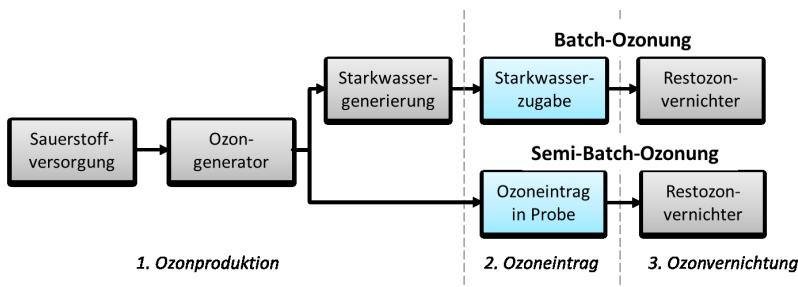


Abbildung 32: Ablaufschema einer Laborozonung mittels Batch bzw. Semi-Batch-Ozonung.

Der schematische Aufbau der verwendeten Laborozonung ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Ozongenerator (Modular 8 HC, Wedeco) hatte eine max. Ozonproduktion von 8 gO<sub>3</sub>/h und wurde mit technischem Sauerstoff der Reinheitsklasse 2,5 betrieben. Der 5-L-Glasreaktor war mit einem Kühlmantel ausgestattet und konnte durch ein externes Umwälzthermostat gekühlt

werden, um die erzielbare Ozonkonzentration im Wasser bei der Erzeugung des Starkwassers durch eine bessere Löslichkeit des Ozons zu erhöhen. Mittels eines 3-Wege-Magnetventils konnte der Gasfluss so gesteuert werden, dass das produzierte Ozon entweder in den Ozonreaktor oder direkt über einen Restozonvernichter geleitet wurde (z. B. bei der Einfahrphase). Der Gaseintrag in den Reaktor erfolgte über einen perforierten Ring aus Edelstahl über welchem zur Erhöhung des Stoffübergangs ein Scheibenrührer (ca. 500 U/min) angebracht war. Zur Vermeidung einer Rotationsbewegung des Wassers waren vier vertikale Stromstörer eingebaut. Die ozonhaltige Abluft wurde über katalytische Restozonvernicthter geleitet. Zur Ozonbilanzierung wurde der Gasvolumenstrom (8701MFM, Fa. Bürkert) sowie die Ozonkonzentration im Zugas bzw. der Abluft (BMT 964 bzw. BMT 961 TPC, Firma BMT) online gemessen. Die Datenaufzeichnung und Steuerung des Magnetventils erfolgte über LabVIEW™ 7.1.

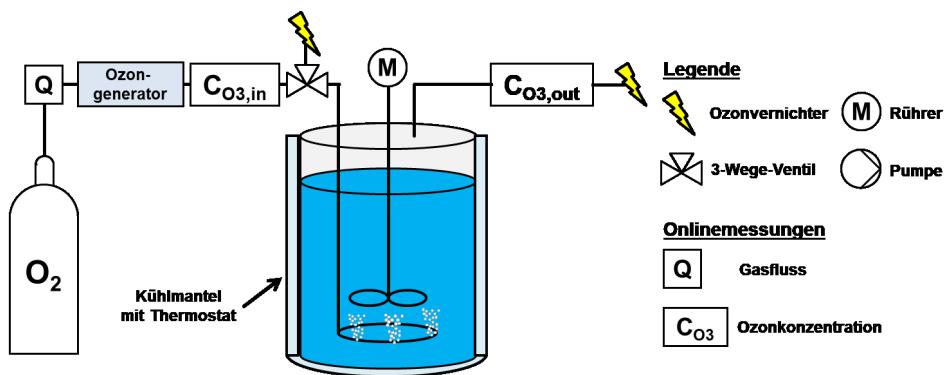
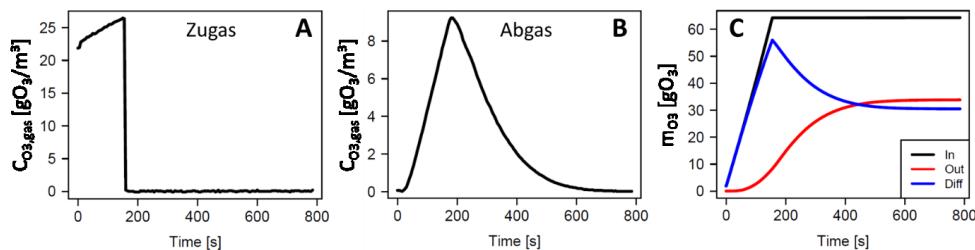


Abbildung 33: Schematischer Aufbau der verwendeten Laborversuchsanlage.

#### 4.2.1 Semi-Batch-Ozonung:

Für die Durchführung der Semi-Batch-Ozonung wurde die zu ozonierende Wasserprobe (ca. 4 L) in den Ozonreaktor vorgelegt, welcher anschließend gasdicht verschlossen wurde. Üblicherweise wurde der Gasfluss ( $Q_{\text{gas}}$ ) auf 1 L/min eingestellt und der Ozongenerator händisch so eingestellt, dass die Ozonkonzentration im Zugas ( $C_{\text{O}_3,\text{gas},\text{zu}}$ ) bei 20 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> lag. Bis zum Erreichen eines stabilen Zustands wurde der Gasstrom direkt über einen Restozonvernichter (ROV) geleitet. Der eigentliche Ozonungsvorgang wurde durch die Stellungsänderung des 3-Wege-Magnetventils gestartet, so dass der ozonhaltige Gasstrom in den Reaktor geleitet wurde. Zeitgleich wurde mit der Ozonbilanzierung basierend auf den Onlinedaten begonnen. Nach Erreichen der festgelegten Soll-Ozondosis wurde der Ozongenerator automatisch abgestellt (Abbildung 34, A) jedoch weiterhin Sauerstoff durch den Reaktor geleitet, um das nicht in die Wasserprobe übergegangene Ozon aus dem Gasraum des Reaktors sowie aus den Schläuchen zu verdrängen. Der Ozonungsvorgang war abgeschlossen wenn kein Ozon mehr in der Abluft messbar war (Abbildung 34, B). Die Differenz aus der zu- bzw. abgeföhrten Ozonmasse entspricht letztlich der in die Probe eingetragenen Ozonmenge bzw. dem auf das Probenvolumen bezogene Ozoneintrag. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich der Ozoneintrag bei diesem Versuchsaufbau nicht exakt vorgeben ließ, da eine nicht unerhebliche Ozonmenge den Reaktor über das Offgas verlässt und der erzielte Ozoneintrag daher deutlich niedriger als

die eingestellte Soll-Ozondosis ist. Dies kann durch eine auf Erfahrungswerte basierende Korrektur, d. h. höher eingestellte, Soll-Ozondosis entsprechend berücksichtigt werden.



**Abbildung 34:** Onlinewerte einer durchgeführten Semi-Batch-Ozonung. Beispielhaft sind hier dargestellt: Ozonkonzentration im Zu- (A) bzw. Abgas (B) sowie die Ozonbilanz (kumulierte Ozonmassen, C) bzgl. der Zeit nach Start des Ozonungsvorgangs.

#### 4.2.2 Batch-Ozonung:

Bei der Batch-Ozonung wurde der Ozonreaktor mit VE-Wasser gefüllt und der Ozongenerator bei maximaler Leistung und niedrigem Gasfluss (< 1 L/h) betrieben und das Zugas mit einer Ozonkonzentration von etwa 120 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> kontinuierlich in den Reaktor eingeleitet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ozonkonzentration im Starkwasser, wurde das Starkwasser über die Mantelkühlung auf etwa 4 °C abgekühlt. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands zwischen Gas- und Wasserphase (ca. 1h) wurde die Ozonkonzentration im Starkwasser ( $\geq 50 \text{ mgO}_3/\text{L}$ ) mittels Entfärbung einer Indigo-Lösung ermittelt. Die zur Erzielung des gewünschten spezifischen Ozoneintrags benötigte Starkwassermenge wurde basierend auf der Wasserqualität der nativen Probe (DOC, Nitrit), des Probenvolumens sowie der Ozonkonzentration im Starkwasser mittels einer Excel-Vorlage berechnet (siehe Tabelle 3). Das Starkwasser wurde mittels einer Glasspritze aus dem Ozonreaktor entnommen und der Wasserprobe über eine Metallkanüle zugegeben. Die Spritze wurde vor der Ozondosierung mehrfach am Reaktor aufgezogen und zurückgedrückt, um einerseits die Spritze abzukühlen und eventuelle Verunreinigungen in der Spritze zu entfernen. Zur Minimierung von Fehlerquellen ist besonders auf eine gleichmäßige Durchführung der Ozonzugabe (Füllen der Spritze, Zeit bis zur Ozonzugabe, ...) zu achten. Die Ozonkonzentration im Starkwasser sollte vor der Zugabe mehrfach bestimmt werden. Mit den Glasspritzen kann jedoch nicht dieselbe Dosiergenauigkeit erzielt werden wie beispielsweise mit Laborpipetten (Fehlertoleranz der Spritzen, kleine Gasblasen in der Spritze, ...). Damit auch bei geringen Ozondosen eine hinreichende Ermittlung der zugegebenen Ozonmenge gegeben ist, kann entweder das Probevolumen erhöht werden, d. h. mehr Starkwasser muss zugegeben werden, oder die zugegebene Starkwassermenge wird aus der Gewichtsdifferenz (Glas inkl. Probe, Deckel und Magnetrührer) vor und nach Zugabe des Starkwassers mittels einer Laborwaage ermittelt.

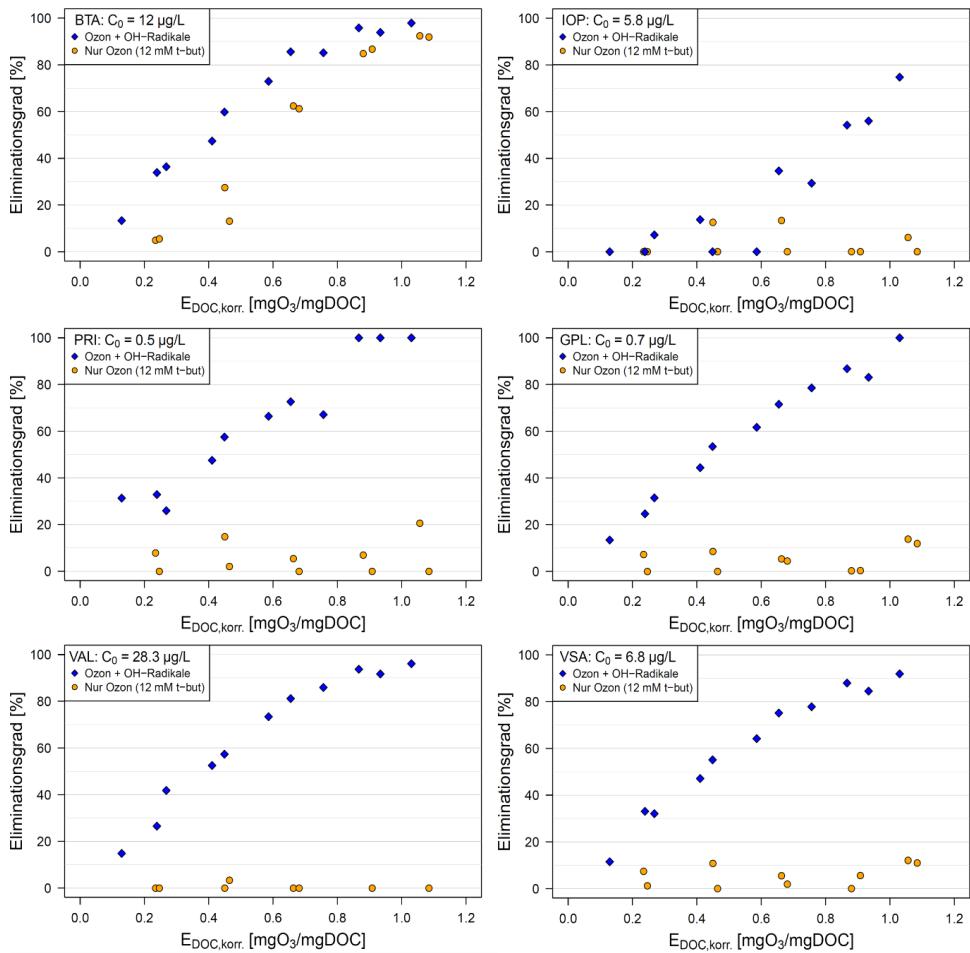
#### **4.2.3 Gegenüberstellung beider Ozonungsmethoden:**

In Abhängigkeit der Zielstellung haben beide Ozonungsmethoden ihre Stärken und Schwächen. So können mit einer Batch-Ozonung auch Versuche mit geringen Probemengen (ca. 50 ml) sowie Ozonzehrungsversuche durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der benötigten Zeit zur Erzeugung des Starkwassers (> 1 h) ergibt sich ab etwa 6 Proben bzw. Ozondosen am selben Tag ein zeitlicher Vorteil gegenüber der Durchführung von Semi-Batch-Versuchen. Die Semi-Batch-Ozonung eignet sich hingegen insbesondere für die Ozonierung größerer Probenvolumina, lässt sich weitestgehend automatisieren (Vermeidung manueller Fehler bei der Versuchsdurchführung, geringe Einarbeitungszeit von neuem Personal), zeigt Vorteile bei der Arbeitssicherheit (kein Handling von Starkwasser) und es findet keine Probenverdünnung statt. Sind zudem nur einzelne Proben bzw. Ozondosen zu untersuchen, so lässt sich dies i. d. R. schneller mit der Semi-Batch-Methode durchführen, da die Vorlaufzeit gegenüber der Batch-Ozonung geringer ist. Nachteilig sind jedoch die höhere Anschaffungskosten für die EMSR-Technik (Onlinesonden, Hard-/Software, ...) zu bewerten und das mit dieser Methode keine Ozonzehrungsversuche möglich sind.

### **4.3 Prüfung der Eignung von internen Substanzen als OH-Radikaltracer**

Zur Bestimmung der OH-Radikalexposition wurden im Rahmen des Projektes auf das Spiking externer OH-Radikal-Tracer wie pCBA verzichtet und ausschließlich auf bereits in der Klarlaufprobe enthaltene Substanzen (interne Tracer) zurückgegriffen. Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten OH-Radikalexposition wurde bereits anhand der Abnahme von Iopromid und Primidon im Vergleich zu pCBA bestätigt (z. B. Zucker et al. 2016). Prinzipiell sind alle Substanzen als interner Tracer geeignet, die a) in ausreichender Konzentration (z. B.  $C_0 > 10 \times$  Bestimmungsgrenze) vorliegen und b) eine vernachlässigbare direkte Reaktion mit Ozon aufweisen. Die Ausgangskonzentration der potentiellen internen Tracersubstanzen in der nativen Probe können je nach Standort stark schwanken, weswegen es im ungünstigsten Fall nicht möglich ist die OH-Radikalexposition auf diesem Weg, d. h. ohne die Zugabe einer Tracersubstanz, zu ermitteln. Dieses Risiko kann verringert werden wenn entweder die Bestimmungsgrenzen (BG) der internen Tracer sehr gering oder eine größere Anzahl an Tracersubstanzen im Messprogramm enthalten sind. Ist dies nicht der Fall so sollte sicherheitsshalber mit externen Tracern wie pCBA gearbeitet werden (vgl. (Zappatini & Götz 2015)).

Zur Identifikation potentieller interner OH-Radikal-Tracer wurde für alle Spurenstoffe im Messprogramm versucht die Reaktionskonstanten für mit Ozon ( $K_{O_3}$ ) bzw. den OH-Radikalen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu ermitteln. Dadurch konnten Iopromid (IOP), Iomeprol (IOM) sowie Primidon (PRI) als geeignete Kandidaten identifiziert werden. Amidotrizoesäure (ATS) wurde aufgrund dessen vergleichsweise geringen Reaktivität mit OH-Radikalen ( $7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) nicht berücksichtigt. Da jedoch nicht für alle Spurenstoffe im Messprogramm Literaturdaten verfügbar waren, wurde deren Eignung als OH-Radikal-Tracer im Rahmen einer Versuchsreihe untersucht. Dazu wurde eine filtrierte Klarlaufprobe sowohl mit als auch ohne Zugabe eines OH-Radikal-Scavenger im Überschuss (12 mM tert-butanol,  $K_{O_3} = 1-3 \times 10^{-3}$ ,  $K_{OH} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (von Sonntag & von Gunten 2012)) im Batch-Verfahren ozoniert. Aufgrund dessen hoher Konzentration reagieren die bei der Ozonung gebildeten OH-Radikale nun primär mit dem OH-Radikal-Scavenger. Somit wird die Reaktion der OH-Radikale mit den Spurenstoffen weitestgehend unterdrückt, weshalb eine etwaige Elimination auf die direkte Reaktion mit Ozon zurückgeführt werden kann. Zur Absicherung wurde die Versuchsreihe mit derselben Probe wiederholt. Die Ergebnisse sind für eine Auswahl von sechs Substanzen in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35: Untersuchung des Einflusses der OH-Radikale auf die Spurenstoffelimination.** Dazu wurde dieselbe vorfiltrierte Klarlaufprobe im Batch-Verfahren ozoniert, wobei die Versuche mit bzw. ohne Zugabe eines OH-Radikal-Scavengers (12 mM tert-butanol) zur Unterdrückung des Einflusses der OH-Radikale durchgeführt wurde (Versuchsdurchführung im Duplikat). Eine Darstellung von 100 % Eliminationsgrad bedeutet, dass die Konzentration nach der Ozonung unterhalb der BG lag, negative Spurenstoffeliminationen wurden zu 0 gesetzt.

Die Auswertung der Versuchsreihe mit und ohne Zugabe von tert-butanol als OH-Radikal-Scavenger zeigte keine Unterschiede in der Elimination von Spurenstoffen die schnell mit Ozon reagieren (z. B. Diclofenac, Carbamazepin oder FAA). Dies bedeutet, dass der Anteil der OH-Radikal-Reaktion an deren Gesamtelimination nicht ausschlaggebend ist. Bei Substanzen die hingegen eine mittlere Reaktivität mit Ozon aufweisen (z. B. Benzotriazol, Gabapentin oder Bezafibrat) führte die Zugabe des OH-Radikal-Scavengers zu einer Verringerung deren Elimination, da nun der Anteil der OH-Radikalreaktion an der Gesamtelimination fehlt. Bei Substanzen die kaum mit Ozon reagieren (z. B. Iopromid, Primidon) ist keine signifikante Spurenstoffelimination mehr erkennbar, da die OH-Radikale weitestgehend durch den

Scavenger abgefangen wurden. Da die Elimination der Spurenstoffe Gabapentin-Lactam (GPL), Valsartan (VAL) und Valsartansäure (VSA) bei Zugabe des Scavengers ebenfalls unterdrückt wurde, ist deren Reaktivität mit Ozon ebenfalls als gering einzustufen. Selbst ohne genaue Kenntnis der exakten Reaktionskonstanten mit Ozon kann davon ausgegangen werden, dass diese Substanzen prinzipiell auch als OH-Radikal-Tracer geeignet sind.

Die für die Berechnung der OH-Radikalexposition benötigten Reaktionskonstanten ( $K_{OH}$ ) lassen sich vereinfacht anhand einer Konkurrenzkinetik bestimmen, bei der die Abnahme von zwei Substanzen miteinander verglichen wird deren direkte Reaktion mit Ozon vernachlässigbar ist (von Sonntag & von Gunten 2012). In diesem Fall gilt folgende Gleichung:

$$\ln\left(\frac{C_{PotTracer}}{C_{0,PotTracer}}\right) = \frac{K_{OH,PotTracer}}{K_{OH,Ref}} * \ln\left(\frac{C_{Ref}}{C_{0,Ref}}\right)$$

Wird nun die logarithmierte Konzentrationsabnahme der Referenzsubstanz gegen jene des potentiellen Tracers geplottet, so entspricht die daraus resultierende Steigung dem Verhältnis der beiden OH-Radikalkonstanten. Die unbekannte Reaktionskonstante  $K_{OH,PotTracer}$  lässt sich somit aus dem so ermittelten Verhältnis und der bekannten  $K_{OH,Ref}$  berechnen. Als Referenzsubstanz wird häufig para-Chlorbenzoësäure (pCBA,  $K_{O3} = 0,15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $K_{OH} = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (von Sonntag & von Gunten 2012)) genutzt, jedoch können auch interne OH-Radikal-Tracersubstanzen (z. B. Iopromid oder Primidon) verwendet werden. Aufgrund der zu vernachlässigen Reaktion mit Ozon wurde die Gesamtheit der Ozonversuche als Grundlage zur Ermittlung der  $K_{OH}$ -Reaktionskonstanten für GPL, VAL und VSA herangezogen werden und nicht nur der in Abbildung 35 dargestellte Versuch. Die ermittelten OH-Radikal-Reaktionskonstanten für GPL, VSA und VAL sind in Tabelle 1 (Anhang 8.2) aufgeführt.

## 4.4 Sensitivität der Spurenstoffelimination bei Durchführung einer Laborozonung

Zur Identifizierung von relevanten Einflussfaktoren bei der Durchführung von Ozonversuchen wurde eine Reihe von Voruntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden gezielt einzelne Parameter variiert und deren Einfluss auf die erzielbare Spurenstoffelimination bzw. den Indikatorparameter  $\Delta SAK_{254}$  untersucht. Der Effekt auf die Spurenstoffelimination wird dabei exemplarisch anhand der Stoffe Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) dargestellt, da beide Stoffe in gut messbaren Konzentrationen vorlagen und sich deren Reaktivität mit Ozon klar unterscheidet. So tragen bei BTA sowohl Ozon als auch die OH-Radikale zur Spurenstoffelimination bei, wohingegen VSA primär durch OH-Radikale angegriffen wird. Auf eine Darstellung von schnell mit Ozon reagierenden Stoffen wurde hingegen verzichtet, da diese bereits bei geringen Ozoneinträgen ( $E_{DOC,korr} < 0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ) weitestgehend eliminiert wurden.

Untersucht wurden in diesem Kontext folgende Einflussfaktoren: Ozonierungsmethode, Feststoffkonzentration im Wasser, Wassertemperatur sowie pH-Wert der Wasserprobe.

### 4.4.1 Ozonierungsmethode:

Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, kann eine Laborozonung prinzipiell im Batch bzw. im Semi-Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei in der Literatur überwiegend die Batch-

Ozonung verwendet wurde (Buffe et al. 2006; Wert et al. 2009; Nanaboina & Korshin 2010; Hübner et al. 2013; Lee et al. 2013; Lee et al. 2014; Zucker et al. 2016). Bei der Durchführung einer Batch-Ozonung wird üblicherweise das Probevolumen konstant gehalten und die Ozondosis durch eine Anpassung der zugegebenen Starkwassermenge variiert. Dadurch wird jedoch unvermeidlich eine unterschiedlich starke Verdünnung der Wasserprobe erzeugt (**variable Verdünnung**), was bei der Auswertung durch einen entsprechenden Korrekturfaktor berücksichtigt werden muss. Alternativ kann der Wasserprobe vorab eine definierte Menge an Reinstwasser zugegeben werden, so dass das Gesamtvolumen aus Stark- und Reinstwasser und damit der Verdünnungsgrad konstant bleibt (**konstante Verdünnung**). In einer Testreihe, bei der dieselbe Probe mit beiden Batch-Ozonationsvarianten ozoniert wurde, zeigten sich keine relevanten Unterschiede in der Spurenstoffelimination von BTA und VSA sowie der SAK<sub>254</sub> – Abnahme (Abbildung 36). Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit beiden Ozonungsvarianten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können, was ebenfalls von (Lee et al. 2013) beobachtet wurde. Bei einer vergleichbaren Versuchsreihe zum Vergleich der Batch- mit der Semi-Batch-Ozonung wurde ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt. Daher lässt sich zusammenfassend sagen, dass mit allen untersuchten Ozonungsvarianten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können.

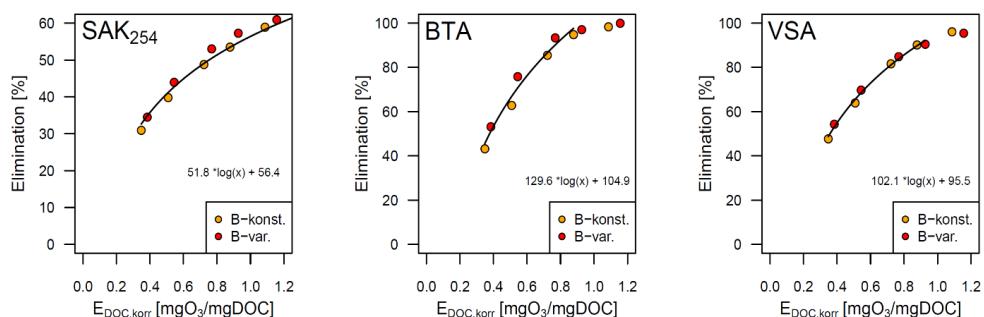


Abbildung 36: Vergleich der erzielten Spurenstoffelimination (BTA = Benzotriazol, VSA = Valsartansäure) sowie der Abnahme des SAK<sub>254</sub> durch Ozonierung einer Wasserprobe mittels Batch-Ozonung mit konstanter (B-konst.) bzw. variabler Verdünnung (B-var.). Regressionsgerade für kombinierten Datensatz gebildet.

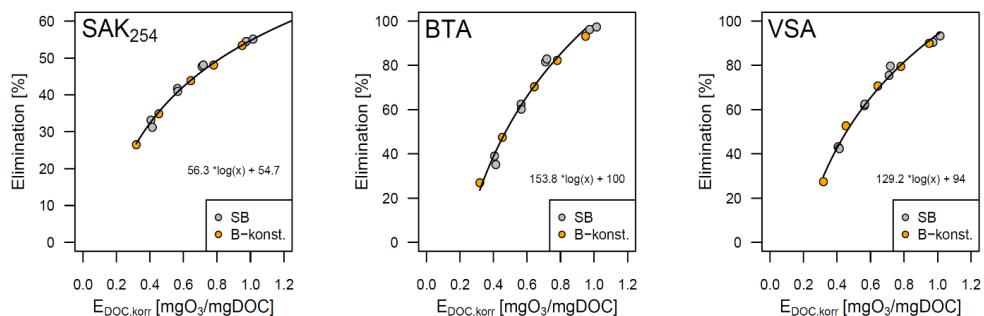


Abbildung 37: Vergleich der erzielten Spurenstoffelimination (BTA = Benzotriazol, VSA = Valsartansäure) sowie der Abnahme des SAK<sub>254</sub> durch Ozonierung einer Wasserprobe mittels Batch- (konst. Verdünnung, B-konst.) bzw. Semi-Batch-Ozonung (SB). Regressionsgerade für kombinierten Datensatz gebildet.

#### 4.4.2 Feststoffkonzentrationen:

Zur Überprüfung des Einflusses von abfiltrierbaren Stoffen auf die Spurenstoffelimination wurde sowohl eine Verringerung (Filtration mit 0,45 µm Cellulosenitrat) als auch eine Zunahme (AFS-Spiking) der Feststoffkonzentration im Vergleich zu der nativen Probe untersucht. Die zur Simulation einer erhöhten AFS-Konzentration verwendeten Feststoffe stammten aus einer Belebtschlammprobe, die am selben Tag der Klarlaufprobe entnommen wurde. Der Belebtschlamm wurde in einem Imhoff-Trichter sedimentiert, der Überstand verworfen und der abgesetzte Schlamm mit VE-Wasser gewaschen (mehrfache Wiederholung). Anschließend wurde der Schlamm über einen Faltenfilter filtriert und der TS-Gehalt bestimmt. Zur Simulation einer AFS-Konzentration von 30 bzw. 60 mg/L wurde aus dem zuvor getrockneten Schlamm eine Suspension (in Millipore®, 1 g/L AFS) erstellt und der nativen Probe in unterschiedlichen Volumina zugegeben.

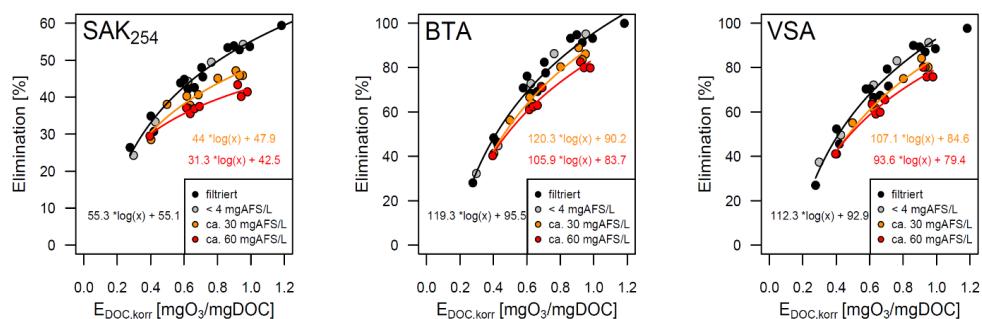


Abbildung 38: Einfluss der Konzentration an abfiltrierbaren Feststoffen auf die Abnahme des SAK<sub>254</sub> bzw. der Valsartansäure. (Stichprobe vom Standort A, Versuchsdurchführung als Batch-Ozonung, Spiking von Feststoffen bei 30 bzw. 60 mg/L).

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigen deutlich, dass höhere Feststoffkonzentrationen bei der Ozonung sowohl einen negativen Einfluss auf die Spurenstoffelimination als auch auf die Abnahme des SAK<sub>254</sub> haben. Dabei nehmen die Effekte mit steigendem Ozoneintrag zu. So wurde das erzielte  $\Delta SAK_{254}$  bei einem spez. Ozoneintrag von 0,9 mgO<sub>3</sub>/mgDOC durch Zugabe von 30 bzw. 60 mg/L AFS um 7 bzw. 12 Prozentpunkte gegenüber der nativen Probe ( $\Delta SAK_{254} = 52\%$ ) verringert. Die Elimination der Valsartansäure verringerte sich analog dazu von 84 % (native Probe) um 6 bzw. 11 Prozentpunkte. Bei der Ozonierung von nativen (AFS < 4 mg/L) bzw. vorfiltrierten Proben derselben Kläranlage bei gleichem  $E_{DOC,korr}$  waren wiederum keine relevanten Änderungen der Spurenstoffelimination beziehungsweise der SAK<sub>254</sub>-Abnahme festzustellen, was auch in anderen Arbeiten beobachtet wurde (siehe z. B. (Gerrity et al. 2012), (Lee et al. 2013)). Die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse (Zugabe von Feststoffen hat einen Einfluss, Probenvorfiltration nicht) lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass die AFS- Konzentration im Klarlauf einer funktionierender Nachklärung üblicherweise < 10 mg/L ist, was basierend auf einer linearen Interpolation zu einer Verringerung des  $\Delta SAK_{254}$  bzw. der VSA- Elimination um etwa 2 Prozentpunkte führen würde und somit im Bereich der Messgenauigkeit liegt.

#### 4.4.3 Wassertemperatur:

Als chemische Reaktionen wird die Geschwindigkeit der Ozonreaktion von der Temperatur beeinflusst. Sollte sich jedoch eine Temperaturänderung unterschiedlich stark auf die Ozon- und OH-Radikalexposition bzw. die jeweiligen Spurenstoffspezifischen Reaktionskonstanten auswirken, würde sich dies in einer Änderung der Spurenstoffelimination widerspiegeln. Daher wurde dieselbe Wasserprobe vor der Ozonierung (Batch, konst. Verdünnung) auf eine Wassertemperatur von 14, 24 und 29°C gebracht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch die Zugabe des 4 °C kühlen Starkwassers unvermeidliche eine Temperaturänderung stattfindet. Diese ist abhängig von der Ausgangstemperatur sowie der gewünschten Ozondosis, d. h. der Menge an zugegebenem Starkwasser. So betrug die Temperaturabnahme bei  $T_{\text{Start}} = 29^\circ\text{C}$  zwischen 1°C und 5°C. Daher wurde auf temperaturstabilisierende Maßnahmen verzichtet.

Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, dass selbst eine Verdoppelung der Wassertemperatur zu keiner sichtbaren Änderung der  $\text{SAK}_{254}$ -Abnahme bzw. der Spurenstoffelimination von BTA und VSA führt (Abbildung 39).

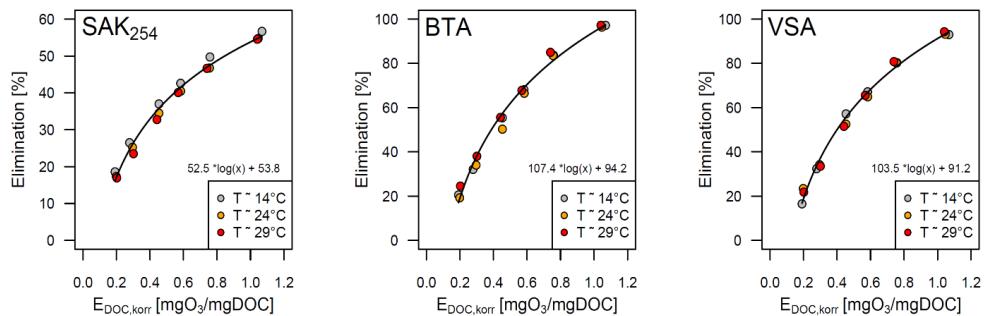


Abbildung 39: Vergleich der erzielten Spurenstoffelimination (BTA = Benzotriazol, VSA = Valsartansäure) sowie der Abnahme des  $\text{SAK}_{254}$  durch Batch-Ozonierung (konst. Verdünnung) derselben Wasserprobe mit varierender Wassertemperatur vor Zugabe des Starkwassers.

#### 4.4.4 pH-Wert:

Wie bereits in Absatz 4.1 beschrieben, beeinflusst der pH-Wert die Ozonzehrung, die Bildung bzw. den Abfang („Scavenging“) von OH-Radikalen sowie den Dissoziationszustand von Spurenstoffen, welche in protonierter bzw. deprotonierter Form vorliegen können. Im deprotonierten Zustand (höhere pH-Werte) steigt üblicherweise die Reaktivität der organischen Substanzen mit Ozon, was zu einer höheren Ozonzehrung und somit auch einer geringeren Ozonexposition führt. Ein höherer pH-Wert führt jedoch auch zu einer Verschiebung des Kalk-Kohensäure-Gleichgewichts, so dass vermehrt Carbonate anstelle von Hydrogencarbonaten vorliegen. Aufgrund der höheren Reaktivität der Carbonate mit den OH-Radikalen ( $K_{\text{OH},\text{HCO}_3^-} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_{\text{OH},\text{CO}_3^{2-}} = 3,9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Buxton et al. 1988)) findet ein stärkeres Scavenging der OH-Radikale statt und die OH-Radikalexposition nimmt üblicherweise ab.

Eine Auswertung der Versuchsreihe bei verschiedenen pH-Werten zeigt jedoch keine sichtbare Änderung der VSA-Elimination, d. h. Änderung der OH-Radikalexposition. Die BTA-Elimination ändert sich trotz einer Steigerung der Reaktivität von BTA mit Ozon um den Faktor

5,5 ( $K_{O_3,BTA,pH7} = 190 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_{O_3,BTA,pH8} = 1045 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ebenfalls nicht. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die höhere Reaktivität mit Ozon durch eine verringerte Ozonexposition kompensiert wird. Bei dieser Erklärung müsste jedoch parallel dazu die Elimination von Bezafibrat (BZF) abnehmen, da diese Substanz nicht pH-sensitiv ist (Lee et al. 2014), was hier jedoch nicht der Fall war (siehe Abbildung 60-Anhang).

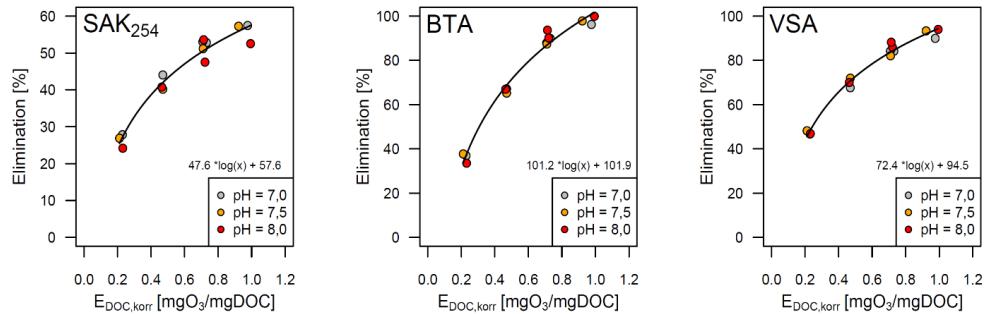


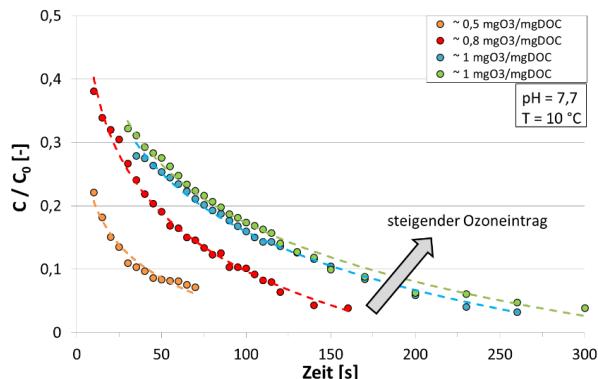
Abbildung 40: Vergleich der erzielten Spurenstoffelimination (BTA = Benzotriazol, VSA = Valsartansäure) sowie der Abnahme des SAK<sub>254</sub> durch Batch-Ozonierung (var. Verdünnung) derselben Wasserprobe mit zuvor angepasstem pH-Wert.

## 4.5 Sensitivität der Ozonzehrung bei Durchführung einer Laborozonung

Die Bestimmung der Ozonzehrung bzw. der Ozonexposition kann u. a. relevant sein für i) Planung bzw. Auslegung der Reaktorgröße einer großtechnischen Ozonung (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW 2016), ii) Abgleich der Ozonexposition mit „unproblematischen Referenzabwässern“ zu vergleichen (Zappatini & Götz 2015; VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2017) oder iii) die Modellierung der Spurenstoffelimination.

Für die Bestimmung der Ozon-Stabilität bzw. der Ozonexposition, welche zudem für die Modellierung der Spurenstoffelimination von Interesse sein kann, wird eine Batch-Ozonung durchgeführt bei der sofort nach der Zugabe des Starkwassers die gelöst-Ozonkonzentration in der Wasserprobe in kurzen Abständen gemessen wird (Details siehe Abschnitt 8.2). Bei der Versuchsdurchführung findet ein großer Teil der Ozonzehrung innerhalb der ersten 10 Sekunden statt („Ozonschluck“ bzw. IOD: instantanous ozone demand). Mit Hilfe eines „continuous quench-flow systems“ konnte Nöthe et al. (Nothe et al. 2009) zeigen, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Ozons mit der Klarlaufmatrix innerhalb der ersten 10 Sekunden der Ozonreaktion drastisch ändern kann. Im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit im Zeitraum ( $t > 10\text{s}$ ), deren Ermittlung mittels Batch-Ozonung praktisch durchführbar ist, war die Reaktionsgeschwindigkeit im Zeitraum von 0,04 s bis 0,2 s bzw. von 0,2 s bis 10 s um einen Faktor 37 bzw. 6 erhöht. Als Ursache für die starke Ozonzehrung zu Reaktionsbeginn wird die Oxidation von Spezies mit einer sehr hohen Reaktionskonstante mit Ozon (z. B. Phenole, Amine, ...) innerhalb der Wasserprobe vermutet (Buffe et al. 2006). Aufgrund des IOD und der Verdünnung durch die Wasserprobe wird bereits bei der ersten Messung eine deutlich geringere gelöst-Ozonkonzentration gemessen als aufgrund des Soll-Ozoneintrags zu erwarten wäre.

Zur besseren Übersicht ist die Abnahme der gelöst-Ozonkonzentration von 4 Ozonzehrungsversuchen derselben Probe jedoch unterschiedlichen Ozoneinträgen als relative Konzentration ( $C / C_0$ ) dargestellt (Abbildung 41). Wie zuvor erwähnt, ist zu Beginn der Versuche eine starke Abnahme zwischen dem berechneten Ozoneintrag ( $t = 0$ ) und der jeweils ersten Messung der gelöst-Ozonkonzentration aufgrund des IOD zu erkennen. Bei ansonsten unveränderten Randbedingungen, lassen sich die Ozonzehrungskurven gut reproduzieren (vgl. Ozoneintrag von 1 mgO<sub>3</sub>/mgDOC). Die benötigte Zeit bis zur weitestgehend vollständigen Ozonzehrung sowie die jeweilige Ozonexposition, d. h. dem Integral der Ozonkonzentration über die Abreaktionszeit (entspricht der Fläche unterhalb des Verlaufs der Gelöst-Ozonkonzentration), steigen mit höherem Ozoneintrag an. Zur systematischen Abschätzung der Zeit bis zur vollständigen Abreaktion, kann eine Extrapolation einer log-Regressionsgerade verwendet werden. Unter Annahme einer Reaktion (pseudo-) erster Ordnung, kann die Reaktionskonstante  $k_{O_3,obs}$  des Ozons mit der Wassermatrix aus der Steigung der linearen Regression von  $-\ln(C/C_0)$  mit der Reaktionszeit berechnet werden (von Sonntag & von Gunten 2012).



**Abbildung 41:** Abnahme der gelöst-Ozonkonzentration mit zunehmender Reaktionszeit, d. h. der Zeit nach Zugabe des Starkwassers. Vereinheitlichte Darstellung als relative gelöst-Ozonkonzentration bezüglich der Startkonzentration. Ausgangspunkt war dieselbe Klarlaufprobe der KA A mit einem DOC von ca. 10 mg/L.

Ausgehend von derselben filtrierten Wasserprobe, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen gezielt die Wassertemperatur vor Zugabe des Starkwassers (10, 20 und 30°C) bzw. der pH-Wert (pH der nativen Probe = 7,7) durch Zugabe von HCl auf 7,0 erniedrigt bzw. durch Zugabe von NaOH auf 8,5 erhöht wurde. Wie in Abbildung 42 ersichtlich, wird die Ozonzehrung stark von der eingestellten Wassertemperatur bzw. des pH-Werts beeinflusst. Je höher der pH bzw. die Wassertemperatur zu Versuchsbeginn sind, umso schneller nimmt die gelöst-Ozonkonzentration und damit auch die Ozonexposition ab. Im umgekehrten Fall verlangsamen sowohl ein niedrigerer pH-Wert als auch eine geringere Wassertemperatur die Ozonabnahme, was wiederum in einer höheren Ozonexposition resultiert.

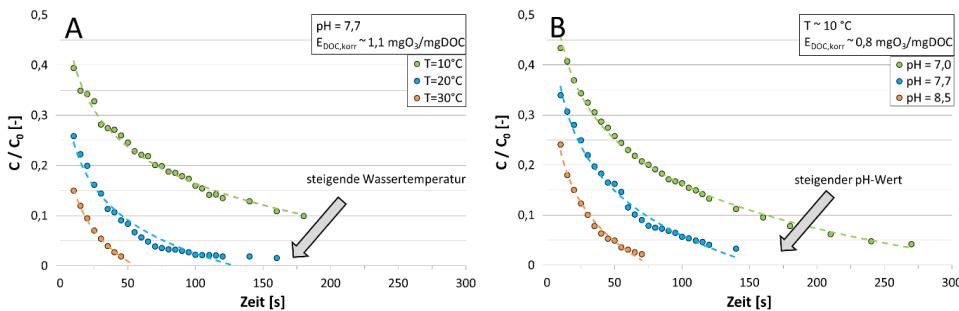


Abbildung 42: Sensitivität der Ozonzehrung gegenüber einer Variation der Start-Wassertemperatur (A) bzw. des pH-Werts (B) derselben filtrierten Klarlaufprobe der KA A.

Aufgrund der Sensitivität der Ozonzehrung bezüglich des pH-Wertes bzw. der Probentemperatur, ergeben sich mehrere Konsequenzen. Zum Vergleich verschiedener Ozonzehrungskurven oder Ozonexposition sollten neben dem spez. Ozoneintrag ( $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ ) auch zwingend die Wassertemperatur sowie der pH-Wert der Probe angegeben werden. Angaben zur Versuchsdurchführung wie „bei Raumtemperatur“ sollten vermieden werden, da diese zu unspezifisch ist und zudem nicht zwangsläufig der Probentemperatur entspricht (z. B. bei Lagerung der Probe im Kühlschrank und keine Akklimatisierung bei Raumtemperatur). Der pH-Wert sollte zeitnah zur Probenahme bestimmt werden und ggf. vor Versuchsbeginn durch Zugabe von HCl bzw. NaOH zu korrigiert werden, falls es zu einer Änderung während des Probentransports/-Lagerung oder Filtration kommt.

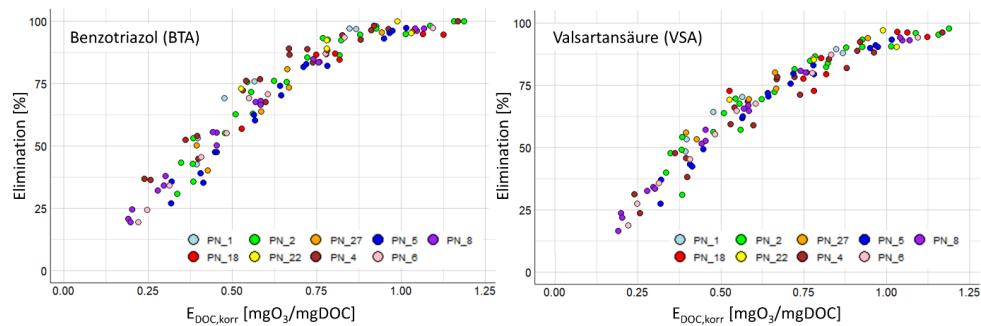
Bei dem seitens der VSA empfohlenen Vergleich der Ozonexposition mit dem Referenzbereich von „unproblematischen Abwässern“ sollte sowohl der pH-Wert als auch die Wassertemperatur der Probe berücksichtigt werden. Dasselbe gilt auch bei der Ermittlung der Dauer bis zum vollständigen Abklingen der gelöst-Ozonkonzentration für die Auslegung des großtechnischen Ozonreaktors. Mögliche Wege dies zu berücksichtigen wären z. B. die Vorgabe mehrerer Referenzbereiche für verschiedene Temperatur- bzw. pH-Bereiche, Verwendung von Korrekturfaktoren (z. B. Arrhenius-Gleichung für Temperatur) oder die Ermittlung der Ozonzehrung bei verschiedenen Szenarien (z. B. Worst-Case-Szenario: niedriger pH und Wassertemperatur bei gleichzeitig hohem Ozoneintrag).

#### 4.6 Repräsentativität von Einzelproben

Eine grundlegende Frage bei der Bewertung von Ergebnissen aus Ozon-Laborversuchen ist deren Repräsentativität. Dabei ist zu unterscheiden zwischen einer Repräsentativität im Sinne der Skalierung, d. h. der Vergleichbarkeit einer Laborozonierung mit einer Pilot- bzw. großtechnischen Ozonanlage (vgl. Abschnitt 4.8.1), sowie der Abbildung des durchschnittlichen Kläranlagenablaufs durch die verwendete Klarlaufprobe (repräsentative Probe, vgl. Empfehlungen des Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW 2016).

Ein Vergleich der Elimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) mehrerer Laborversuche mit unterschiedlichen Klarlaufproben vom selben Standort zeigte insgesamt eine

konsistente Dosis-Wirkung-Beziehung (9 Stichproben, KA A, DOC:  $10,5 \pm 0,9$  mg/L, BTA:  $10 \pm 0,9$  µg/L, VSA:  $9,5 \pm 4,3$  µg/L). Im Vergleich der Einzelproben (z. B. Nr. 4 und 5) ist jedoch eine Spannbreite der BTA-Elimination von bis zu etwa 15 % erkennbar (Abbildung 43). Zur Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsfaktoren (z. B. Versuchsdurchführung, Analytik, ...) wird daher empfohlen die Laborversuche zur Verfahrenseignung/Auslegung mindestens als zweifache Wiederholung, d. h. mit zwei unterschiedlichen Klarlaufproben, durchzuführen. Dies deckt sich auch mit den Aussagen der VSA, dass eine ein- bis zweifache Durchführung einer Laborozonung ausreichend ist, unter der Voraussetzung dass die verwendeten Proben repräsentativ sind (VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2017).



**Abbildung 43: Durchführung von Ozon-Laborversuchen mit mehreren Proben (Stichproben, n = 9) vom selben Standort (KA A, KA-Größenklasse = 5).**

## 4.7 Fazit der Voruntersuchungen zur Durchführung von Ozon-Laborversuchen

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich sowohl die Batch-Ozonung (Zugabe einer ozonhaltigen Lösung) als auch die Semi-Batch-Ozonung (Einleiten eines O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Gasgemischs) zur Ermittlung der Spurenstoffelimination eignen, obgleich beide Ozonungsmethoden Vor- und Nachteile bei der praktischen Umsetzung aufweisen. Insbesondere aufgrund des deutlich geringeren benötigten Probenvolumens und der Möglichkeit auch Ozonzehrungsversuche durchzuführen, wird letztlich jedoch die Batch-Ozonung favorisiert.

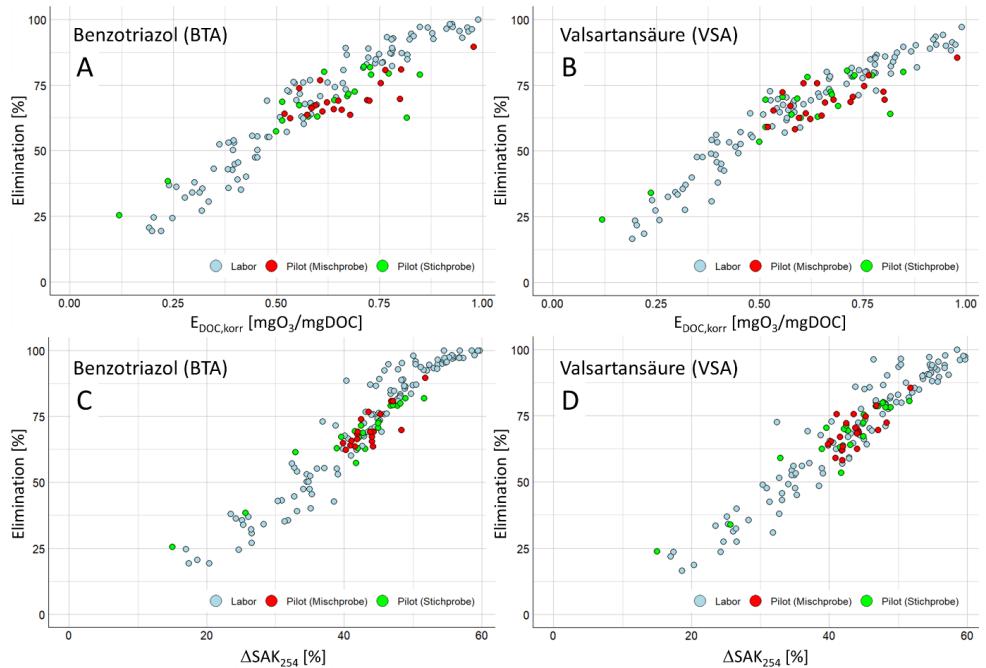
Durch eine gezielte Variation von Einzelparametern konnte gezeigt werden, dass sowohl eine Variation der Wassertemperatur (10°C – 30°C) als auch des pH-Wertes (7,0 – 8,5) nicht signifikant auf die Spurenstoffelimination auswirkt. In Versuchen bei denen unterschiedlich hohe Feststoffkonzentrationen simuliert wurden, konnte gezeigt werden dass deren Einfluss auf die Spurenstoffelimination eher gering ist. Beispielsweise wurde die Elimination der Valsartansäure bei einer spezifischen Ozondosis 0,9 mgO<sub>3</sub>/mgDOC und einer etwa 15-fach höheren AFS-Konzentration (ca. 60 mg/L) gegenüber der nativen Probe nur um ca. 10 %-Punkte verringert. Bei durchaus üblichen AFS-Konzentrationen von < 10 mg/L kann die praktische Durchführung der Laborversuche vereinfacht werden, indem die Probe vorab filtriert wird, ohne eine Verfälschung der Spurenstoffelimination zu befürchten.

Die Ozonzehrung bzw. Ozonexposition wird hingegen deutlicher vom vorliegenden pH-Wert und der Wassertemperatur bei Versuchsbeginn beeinflusst. Sowohl ein hoher pH-Wert als auch eine höhere Wassertemperatur führen zur einer beschleunigten Ozonzehrung und daher auch zu einer verringerten Ozonexposition. Daher wird empfohlen den pH-Wert zeitnah zur Probenahme zu bestimmen und diesen vor Versuchsbeginn durch Zugabe von HCl bzw. NaOH zu korrigieren, falls es zu einer Änderung während des Probentransports/-Lagerung oder Filtration kommt. Die Wassertemperatur der Probe zu Versuchsbeginn sollte ebenfalls nicht dem Zufall oder der Raumtemperatur überlassen werden, sondern entsprechend der Fragestellung (z. B. Abgleich mit Referenz-Ozonzehrung, best-/worst-case Szenario bei der Auslegung eines großtechnischen Ozonreaktors) angepasst werden.

## 4.8 Ozon: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit

### 4.8.1 Validierung der Laborversuche

Zur Validierung und Überprüfung einer Übertragbarkeit in die Praxis wurden Laborversuchen mit einer Ozon-Pilotanlage sowie stichprobenartig mit vier großtechnischen Ozonanlagen verglichen. Die KWB-Ozon-Pilotanlage ( $Q_{\max}$ : 15 m<sup>3</sup>/h, max. Ozonproduktion: 150 gO<sub>3</sub>/h, Ozon-eintrag mittels Venturi-Injektor, weitere Details siehe (Jekel et al. 2016)) wurde zur Ozonierung von Klarlauf auf der Kläranlage A über einen Zeitraum von mehr als 1,5 Jahren eingesetzt. Parallel dazu wurden mehrere Labor-Ozonversuche mit Klarlaufproben vom selben Standort durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Laborversuchen für Spurenstoffe deren Reaktivität mit Ozon hoch (z. B. DCF, CBZ, FAA, ...) bzw. vernachlässigbar ist (z. B. VSA, VAL, PRI, ...), wohingegen für Stoffe, die eine mittlere Reaktivität mit Ozon aufweisen (z. B. BTA, GAB und MTP) Abweichungen erkennbar waren. Insbesondere bei mittleren bis hohen Ozoneinträgen (> 0,6 mgO<sub>3</sub>/mgDOC) wurde mit der Pilotanlage tendenziell eine geringere Elimination gegenüber den Laborversuchen erzielt (z. B. BTA in Abbildung 44-A). Dabei ergab eine detaillierte Auswertung, dass die Abweichung überwiegend bei einer Beprobung basierend auf Mischproben auftrat, wohingegen die mittels Stichproben erzielten Ergebnisse sich gut mit denen aus den Laborversuchen deckten. Bei einer Auftragung der Spurenstoffelimination von BTA bzw. VSA über die relative SAK<sub>254</sub> – Abnahme ( $\Delta$ SAK<sub>254</sub>) zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung von Labor und Pilotanlage, wobei auch bei der SAK<sub>254</sub>-Abnahme gegenüber des spez. Ozoneintrags kein relevanter Unterschied zwischen beiden Ozonungsmethoden zu erkennen ist (Abbildung 61, Anhang). Somit kann zwar nicht abschließend geklärt werden was diese Unterschiede verursacht hat, aber scheint es mit der Beprobungsstrategie (Mischprobe) zusammenzuhängen.



**Abbildung 44:** Gegenüberstellung der mittels Pilotanlage bzw. im Labor ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta SAK_{254}$ ).

Zusätzlich zu der Gegenüberstellung mit der KWB-Pilotanlage wurden von vier Kläranlagen mit einer großtechnischen Ozonung (Standorte N, O, P und Q) einmalig Proben vom Zu- und Ablauf der Ozonung (ohne biologische Nachbehandlung) an das KWB geschickt und der zur Probe zugehörige Ozoneintrag mitgeteilt. Anschließend wurde ein Teil der Zulaufprobe im Labor ozoniert und alle Proben auf eine breite Palette an Parametern untersucht, darunter DOC, Nitrit und organische Spurenstoffe aber auch Oxidationsnebenprodukte wie Bromat und Nitrosamine (vgl. Abschnitt 4.8.3). Bei der Bewertung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass es während der Beprobung teilweise Abweichungen vom regulären Betrieb gab, welche einen direkten Vergleich zwischen der Labor- bzw. großtechnische Ozonung erschweren:

- Standort N: mehrstündiger Ausfall der Ozonung während der 24-h Mischprobe
- Standort O: vergleichsweise geringer Ozoneintrag aufgrund von Regenwetter
- Standort P: vergleichsweise hohe Nitritkonzentration in Zu- und Ablaufstichprobe
- Standort Q: Stichprobe, keine Auffälligkeit

Im direkten Vergleich zeigte sich im Laborversuch gegenüber der großtechnischen Ozonung eine durchgängig bessere Spurenstoffelimination (z. B. BTA oder VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags. Wird hingegen die Spurenstoffelimination gegenüber der SAK<sub>254</sub>-Abnahme aufgetragen, so ergibt sich auch hier (analog zu den Ergebnissen der Pilotanlage) eine gute Übereinstimmung von Labor und den großtechnischen Ozonanlagen. Die entsprechenden Abbildungen können dem Anhang entnommen werden. Dies unterstreicht die Stärke des

$\Delta\text{SAK}_{254}$  als Indikator zur Überwachung des Betrieb einer Ozonung (siehe auch (VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2016)), da neben dessen einfachen photometrischen Bestimmung keine genaue Kenntnis über den Ozonungsprozess (Betrieb, Eintragsart, Ozonbilanz, ...) oder die (z. B. DOC, Nitrit, ...) bekannt sein muss, da nur der Effekt der Ozonung dargestellt wird. Dabei ist es unerheblich, ob beispielsweise ein niedriges  $\Delta\text{SAK}_{254}$  durch einen geringen Ozoneintrag, eine hohe organische Hintergrundbelastung (DOC) oder durch Vorhandensein von Nitrit verursacht wird.

Inwiefern sich nun Unterschiede von Labor und großtechnischer Ozonung hinsichtlich der Spurenstoffelimination gegenüber des spez. Ozoneintrags auf technische Probleme bei dem Betrieb der Ozonung (z. B. KA N), eine hohe Nitritkonzentration (z. B. KA P) oder sonstige Fehlerquellen (Versuchsdurchführung, Ozonbilanzierung, Beprobung, Analytik, ...) zurückführen lassen kann aufgrund der einmaligen Durchführung nicht abschließend geklärt werden.

Insbesondere aufgrund der guten Übereinstimmung der Labor- und Pilotanlagenversuche (Stichproben) bezüglich des spez. Ozoneintrags sowie des  $\Delta\text{SAK}_{254}$  ist von einer Übertragbarkeit von Laborversuchen in die Praxis hinsichtlich der Spurenstoffelimination auszugehen.

#### 4.8.2 Anwendung der Laborversuche auf Klarläufe verschiedener Kläranlagen

Im Rahmen des Projekts wurden Klarlaufproben von insgesamt 18 Kläranlagen untersucht, darunter Standort A mit der Referenz Pilot-Ozonanlage sowie vier Standorten mit einer großtechnischen Ozonung (N, O, P, Q). Dabei wurde mit Ausnahme von Standort A jeweils nur eine Probe pro Standort untersucht, weswegen diese nicht zwingend repräsentativ für den jeweiligen Standort sein müssen.

**Wasserqualität der Klarlaufproben:** Der **DOC** der untersuchten Klarlaufproben wies mit Konzentrationen zwischen 3,5 und 13,3 mg/L eine deutlichen Bandbreite auf. Dabei lag der DOC der meisten Kläranlagen zwischen 4 und 6 mg/L und fiel etwas geringer aus als der im Rahmen einer Übersichtsstudie zum Einsatz von Ozonanlagen auf Kläranlagen ermittelte DOC-Bereich zwischen 5 und 8 mg/L ( $n = 19$  KA) (Stapf 2017). Die Aromatizität der Klarläufe, ausgedrückt als DOC spezifische  $\text{SAK}_{254}$ -Absorbtion (**SUVA**), war weitestgehend konstant und lag im Mittel bei  $2,2 \pm 0,3$  L/(mg\*m). Eine Ausnahme bildete Standort D mit einem SUVA von nur 1,2 L/(mg\*m) und somit einer deutlich geringere Aromatizität als die übrigen Kläranlagen, was vermutlich auf einen hohe Anteil an Industrieinleitern an diesem Standort zurückgeführt werden kann.

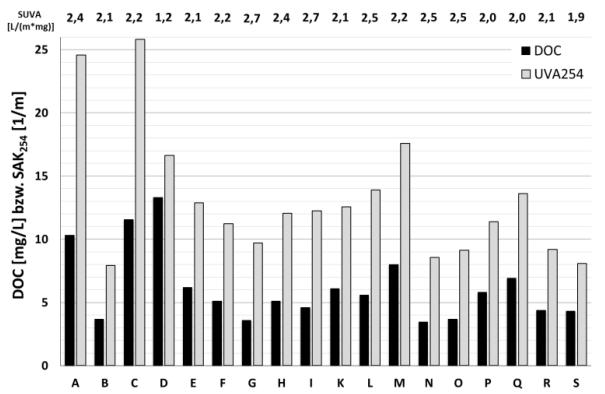


Abbildung 45: Übersicht der DOC-Konzentration sowie des SAK<sub>254</sub> der nativen Klarlaufproben von 18 Kläranlagen.

Die **Nitrit**-Konzentrationen in den Klarlaufproben variierten ebenfalls deutlich und lagen zwischen < 0,05 und etwa 0,9 mg-N/L. Geringe ( $\leq 0,1$  mg-N/L) bzw. mittlere Nitrit-Konzentrationen (0,1 – 0,5 mg-N/L) wurden an 7 bzw. 8 Standorten festgestellt, wohingegen in 4 Proben hohe ( $> 0,5$  mg-N/L) Nitrit-Konzentrationen gemessen wurden (Abbildung 46-links). Unter Berücksichtigung einer üblichen spezifischen Ozondosis von 0,7 mgO<sub>3</sub>/mgDOC sowie des jeweiligen organischen Hintergrunds würde die Oxidation des Nitrits (3,4 mgO<sub>3</sub>/mg-N) bis zu 40 % des eingesetzten Ozons zehren. Der bei der Ankunft im Labor gemessene **pH-Wert** der Klarlaufproben lag zwischen 7,0 und 8,2.

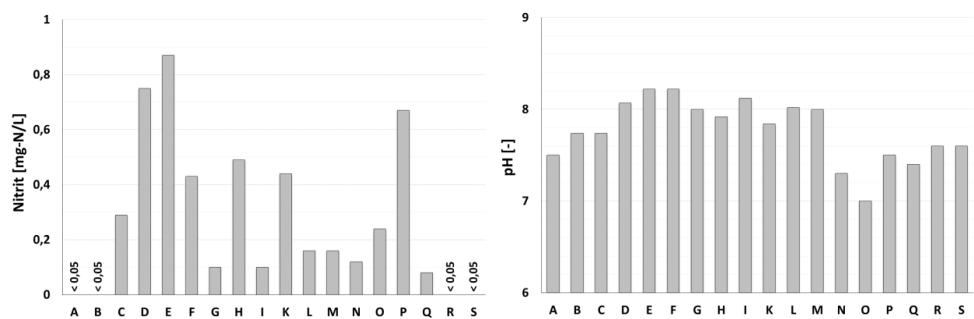
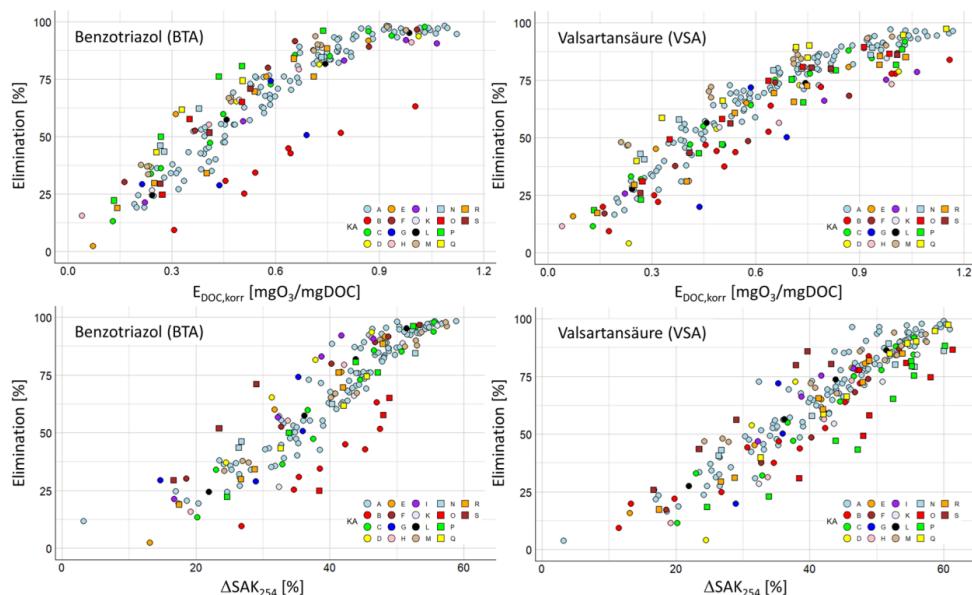


Abbildung 46: Nitrit-Konzentrationen (links) sowie der pH-Wert (rechts) der nativen Klarlaufproben von 18 Kläranlagen.

Nachfolgenden sind die Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) aller im Labor ozonierten Klarlaufproben der 18 Kläranlagenstandorte gegenüber des spezifischen Ozoneintrags bzw. des  $\Delta$ SAK<sub>254</sub> dargestellt (Abbildung 47). Für beide Spurenstoffe ergibt sich ein deutlich sichtbarer Korridor der jeweiligen Elimination gegenüber dem

spez. Ozoneintrag, welcher jedoch eine Spannbreite von bis zu 25 Prozentpunkten zwischen den einzelnen Klärwerken aufweist. Im Vergleich dazu wurde mit der Probe vom Standort B durchgängig eine geringere, etwa halb so hohe BTA-Elimination sowie eine vergleichsweise geringe VSA-Elimination erzielt. Somit ist diese Probe bzw. der Standort auffällig, weswegen eine Wiederholung der Laborversuche anzuraten ist, um die Ergebnisse zu reproduzieren und auszuschließen, dass die Ergebnisse kein Artefakt darstellen und z. B. auf Fehler bei der Versuchsdurchführung oder der Analytik zurückzuführen sind bzw. keine repräsentative Probe verwendet wurde.

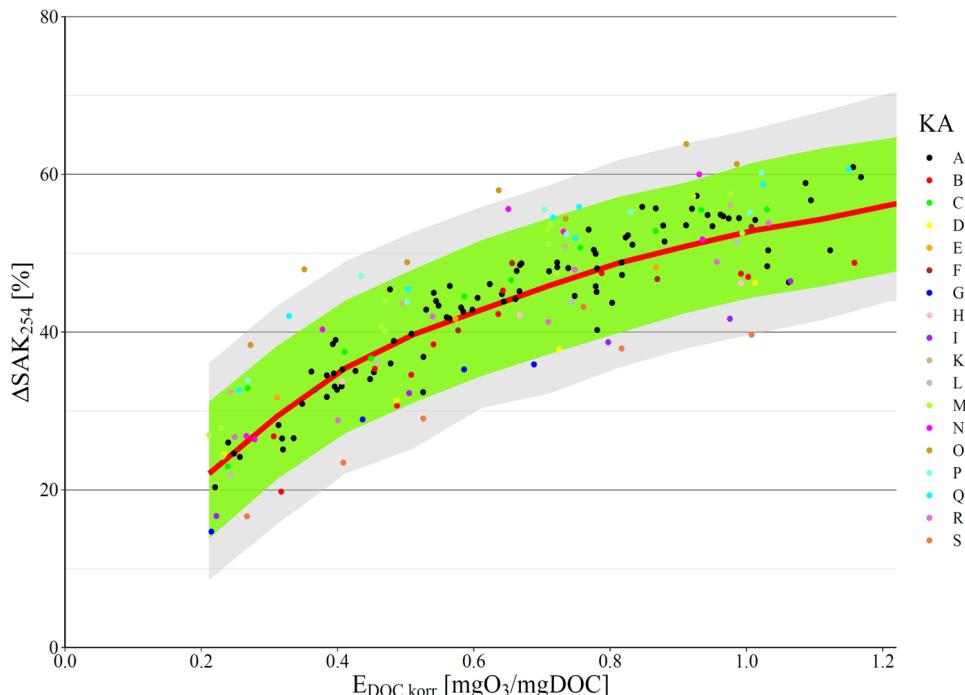
Für die Bewertung der Laborergebnisse hat sich der Zusammenhang zwischen  $E_{DOC,korr}$ ,  $\Delta SAK_{254}$  und der Spurenstoffelimination als sehr hilfreich erwiesen um potentielle Fehlerquellen einzugrenzen. Üblicherweise zeigt sich dabei ein logarithmischer Zusammenhang von  $\Delta SAK_{254}$  und der Spurenstoffelimination bezüglich  $E_{DOC,korr}$ . Daraus ergibt sich wiederum ein linearer Zusammenhang der Spurenstoffelimination bezüglich  $\Delta SAK_{254}$ . Zeigt sich gegenüber dieser linearen Regressionslinie eine deutliche Abweichung so kann dies ein Indiz (kein Beweis!) für eine fehlerhafte Spurenstoffanalytik bzw. Probenahme bei Pilot- oder großtechnischen Anlagen sein. So steigt beispielsweise die Spurenstoffelimination am Standort G nicht konsistent mit den beiden Indikatorparametern an, sondern verändert sich sprunghaft.



**Abbildung 47:** Gegenüberstellung der im Labor (Batch) ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags ( $E_{DOC,korr}$ ) bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta SAK_{254}$ ). Punkte mit einer Elimination von 100 % (C < BG) sind nicht dargestellt.

Zum Prüfung einer Auffälligkeit des ermittelten Zusammenhangs zwischen der SAK-Abnahme und des spez. Ozoneintrags kann der nachfolgende Referenzbereich herangezogen werden Abbildung 48). Dabei entspricht der grün bzw. grau schattierte Bereich dem 80 % bzw. 95 %-

Vorhersageintervall, die rote Linie dem Medianwert. So liegt die SAK<sub>254</sub>-Abnahme am Standort O im oberen grauen Bereich, was bedeutet, dass eine vergleichsweise starke SAK<sub>254</sub> Abnahme stattfindet, was in diesem Fall möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Probenahme nicht bei Trockenwetter stattfand.



**Abbildung 48:** Referenzbereich des  $\Delta SAK_{254}$  gegenüber dem spez. Ozoneintrag von insgesamt 18 KA. Der grün bzw. grau schattierte Bereich entspricht dem 80 % bzw. 95 %-Vorhersageintervall, die rote Linie dem generalisierten linearen Modell mit Normalverteilung, log-transformation).

Als weiterer Indikator zur Überprüfung einer Auffälligkeit bei der Ozonung einer Klarwasserprobe ist die OH-Radikalexposition (Schindler Wildhaber et al. 2015; Wunderlin et al. 2015; VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2017), welche im Rahmen des Projekts anhand interner, d. h. bereits in der Klarlaufprobe enthalten, OH-Radikaltracer ermittelt wurde.

Dazu wurde für jede Probe der Mittelwert der OH-Radikalexposition aus allen sechs im Messprogramm enthaltenen OH-Radikaltracer (GPL, IOM, IOP, PRI, VA und VSA) verwendet (Abbildung 49-A). Bei der rechten Abbildung wurden hingegen die Röntgenkontrastmittel lopromid (IOP) und lomeprol (IOM) nicht bei der Berechnung der OH-Radikalexposition berücksichtigt, da diese bei der verwendeten Messmethode großen Messunsicherheiten (Schwankungen der Spurenstoffelimination) aufwiesen. Dadurch konnte der Unsicherheitsbereich (grüner und grauer Bereich) deutlich reduziert werden. Ein Vergleich mit dem Referenzbereich für die OH-Radikalexposition aus (Schindler Wildhaber et al. 2015; Wunderlin et al. 2015), welcher unter

Verwendung von pCBA als OH-Radikaltracer ermittelt wurde, zeigte insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Bereich in

Abbildung 49-B. Bei den insgesamt 18 untersuchten Standorten waren jeweils mindestens drei interne OH-Radikaltracer vorhanden, an sechs Standorten (33 %) sogar alle sechs. Valsartansäure wurde an allen, Valsartan und Gabapentin-Lactam an 16 bzw. 17 Standorten gemessen. Am seltensten wurde Primidon (7 Standorte) in nativen Proben gefunden. Ausgehend von diesen Ergebnissen, ist davon auszugehen, dass durch die Messung der Substanzen GPL, VAL und VSA eine hohe Chance besteht zumindest einen internen OH-Radikaltracer in einer unbekannten Klarlaufprobe messen zu können. Eine zusätzliche Zugabe („spiken“) von pCBA wäre dann nicht zwangsläufig nötig um die OH-Radikalexposition zu ermitteln. Unabhängig davon ob eine pCBA-Zugabe stattfindet oder nicht, sollte alleine zur Qualitätssicherung eine zusätzliche Auswertung der OH-Radikalexposition anhand interner Tracersubstanzen vorgenommen, sofern diese sowieso analysiert werden.

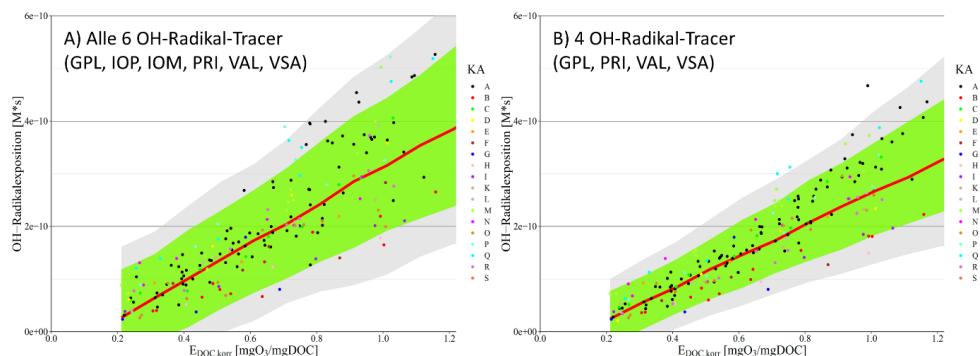


Abbildung 49: Spannbreite der OH-Radikalexposition gegenüber dem spez. Ozoneintrag von insgesamt 18 KA. Die OH- Radikalexposition der Einzelpunkte entspricht jeweils dem Mittelwert aller internen OH-Radikaltracer (links, A) bzw. ohne die beiden Röntgenkontrastmittel IOP und IOM (rechts, B). Der grün bzw. grau schattierte Bereich entspricht dem 80 % bzw. 95 %-Vorhersageintervall, die rote Linie dem Median (generalisiertes lineares Modell mit Normalverteilung).

#### 4.8.3 Bildung von Oxidationsnebenprodukten

Bei der Ozonierung von Kläranlagenablauf können unerwünschte Oxidationsprodukte gebildet werden. Aufgrund ihrer potentiell kanzerogenen Wirkung werden oftmals Bromat bzw. die Klasse der Nitrosamine genannt. Die Menge der gebildeten Oxidationsprodukte hängt u. a. von der Konzentration der entsprechenden Ausgangsverbindungen (z. B. Bromid für Bromat) als auch von dem DOC-spezifischen Ozoneintrag ab. Die Bildung bzw. Eintrag von entsprechenden Oxidationsnebenprodukten in das empfangende Oberflächengewässer kann prinzipiell durch verschiedene Maßnahmen verringert werden:

- Generell geringerer Ozoneintrag, jedoch bei verminderter Spurenstoffelimination. Vermeidung von Überdosierungen durch entsprechende ESMR-Konzepte (z. B.  $\Delta$ SAK-Regelung (Stapf et al. 2016; Stapf 2017))
- Reduzierung der Ausgangsverbindungen. Dies setzt jedoch die Identifikation relevanter Quellen und eine Umsetzbarkeit von Maßnahmen zu deren Verringerung voraus (z. B.

bromidhaltiges Abwasser aus Müllverbrennungsanlagen (siehe (Soltermann et al. 2016; Soltermann & et al. 2016)).

- Abbau von Oxidationsnebenprodukten wie N-Nitrosodimethylamin (NDMA) in einer biologischen Nachbehandlung (z. B. Sandfilter, biologischer Aktivkohlefilter, ... (Abegglen et al. 2009; Böhler & et al. 2017; Stafp 2017)).
- Reduzierung der Bromatbildung durch z. B. pH-Wert Reduzierung, Zugabe von Wasserstoffperoxid (z. B. HiPOx®-Prozess) oder Anwesenheit von Ammonium (Maskierung von Bromid als Monobromamin  $\text{NH}_2\text{Br}$ , welches sehr langsam mit Ozon reagiert) (von Sonntag & von Gunten 2012).

Aufgrund der komplexen Interaktion von Ozon mit der Abwassermatrix wird empfohlen bereits in der frühen Planungsphase einer 4. Reinigungsstufe mittels Laboruntersuchungen zu prüfen, ob es bei dem Einsatz einer großtechnischen Ozonung zu einer relevanten Bildung von Oxidationsnebenprodukten kommt, um gegebenenfalls eine Behandlung mit Aktivkohle als Alternative in Betracht zu ziehen (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW 2016; VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2017).

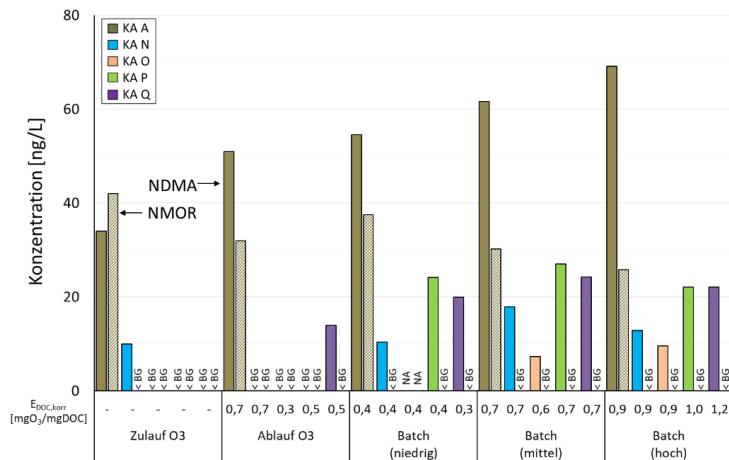
Wie bereits in Abschnitt 4.8.1 beschrieben, wurden von einer Pilotanlage (KA A) sowie von vier Kläranlagen mit einer großtechnischen Ozonung (KA N, O, P und Q) einmalig Proben vom Zu- und Ablauf der Ozonung ohne Nachbehandlung an das KWB geschickt und Laborversuche mit den Zulaufproben durchgeführt. Neben der Spurenstoffelimination wurde die Bildung von Oxidationsnebenprodukten wie Bromat sowie acht verschiedenen Nitrosaminen untersucht. Von einer zusätzlichen Prüfung einer Bildung von Aldehyden (u. a. Formaldehyd) wurde nach einem Screening an der Pilotanlage am Standort A abgesehen, da keine der analysierten Aldehyde oberhalb der Bestimmungsgrenze von 50 µg/L gemessen werden konnten. Die Messungen der Nitrosamine bzw. Aldehyde wurden von externen Laboren durchgeführt. Eine Übersicht der untersuchten Nitrosamine und deren Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 4 im Anhang aufgeführt.

### Nitrosamine:

Von den acht untersuchten Nitrosaminen konnten in den nativen bzw. ozonierten Proben der fünf untersuchten Kläranlagen (A, N, O, P und Q) nur NDMA und NMOR oberhalb der jeweiligen BG gemessen werden. NMOR wurde dabei nur am Standort A gemessen (Abbildung 50). An den Standorten A (34 ng/L) und N (10 ng/L) konnte NDMA bereits im Zulauf der Ozonung oberhalb der BG von 5 ng/L nachgewiesen werden, wohingegen NDMA im Ablauf der Ozonung nur an den Standorten A (51 ng/L) und Q (14 ng/L) im messbaren Bereich vorlag. Daraus ergibt sich an den Standorten A und Q ein NDMA-Anstieg um 17 ng/L bzw. > 9 ng/L, wohingegen am Standort N trotz einer Zulaufkonzentration von 10 ng/L kein NDMA in der Ablaufprobe messbar war. In den Proben der Standorte O und P konnte weder im Zu- noch im Ablauf der Ozonung NDMA quantifiziert werden. Für die Bildung von Nitrosaminen während der Laborversuche wurde die Zulaufprobe bei einer niedrigen, mittleren und hohen Ozondosis (entsprechend 0,4, 0,7 und 1,0 mgO<sub>3</sub>/mgDOC) im Batch-Verfahren behandelt. Dabei wurde in allen im Labor ozonierten Proben ein Anstieg der NDMA-Konzentration festgestellt. Auffällig war dabei jedoch, dass sich nur in den ozonierten Proben der beiden Standorte A und O ein stetiger Anstieg der NDMA Konzentration mit steigendem Ozoneintrag abzeichnete, wohingegen die NDMA-Konzentration in den Proben der anderen Standorten mit der niedrigen bzw. hohen Ozondosis in einem ähnlichen Bereich lagen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der groß-

technischen Versuche in Regensdorf bei denen kein Einfluss der Ozonung auf NMOR festgestellt werden konnte (Abegglen et al. 2009), führte die Ozonung sowohl am Pilot als auch im Labor am Standort A zu einer durchgehenden Abnahme der NMOR-Konzentration.

Im direkten Vergleich zwischen Labor- und der großtechnischen Ozonierung lässt sich somit feststellen, dass sowohl die NDMA-Zunahme als auch die NMOR-Abnahme bei einem ähnlichen Ozoneintrag in den Laborversuchen tendenziell stärker als bei den (groß)technischen Anlagen ausfällt.



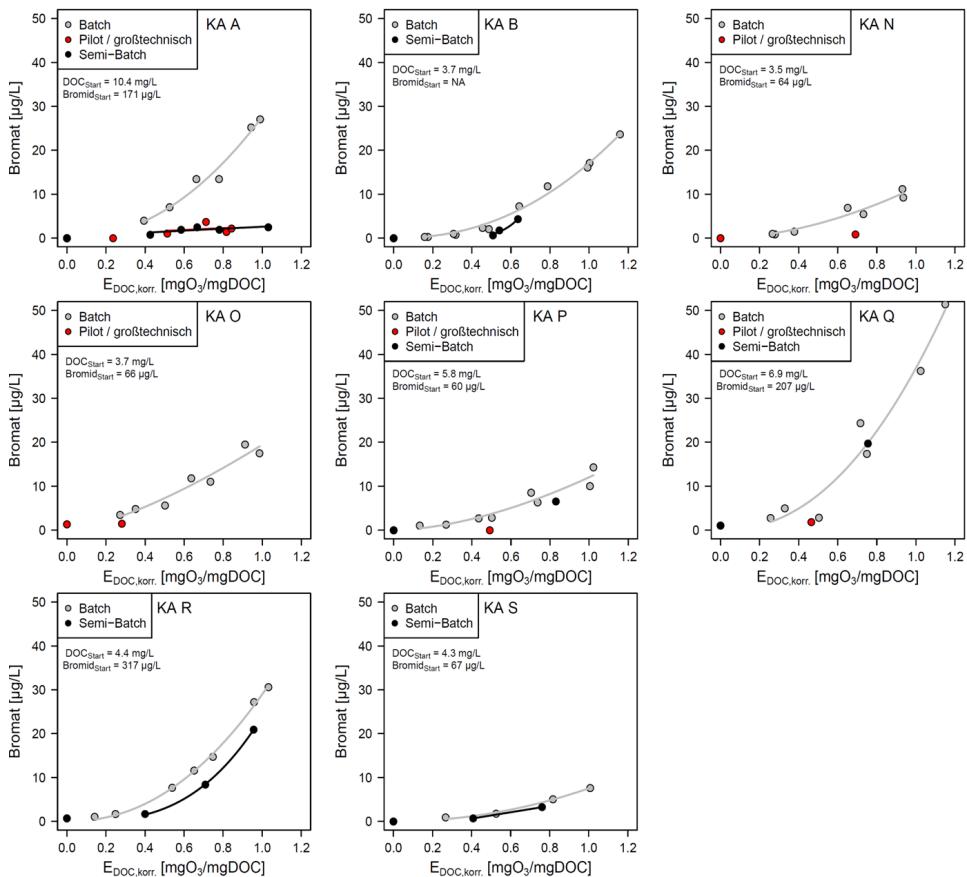
**Abbildung 50: NDMA- und NMOR-Konzentrationen im Zu- und Ablauf einer Ozonung (vor Nachbehandlungsstufe) von 5 verschiedenen Kläranlagen. Ein Teil der Zulaufprobe wurde im Labor mittels Batch-Ozonung bei drei verschiedenen Ozondosen ozoniert, wobei bei der Laborozonung der Probe vom Standort O kein Ergebnis für die niedrigste Ozondosis vorlag.**

### Bromat:

Neben den durchgeführten Versuchen zur Untersuchung der Nitrosaminbildung wurden zusätzlich Klarlaufproben von den Standorten B, R und S, welche keine Ozonungsstufe besitzen, im Batch und Semi-Batch-Verfahren ozoniert und auf eine Bromatbildung hin untersucht. Ausschlaggebend für die zusätzlichen Laborversuche waren die Ergebnisse von Standort A, bei denen deutliche Unterschiede in der Bromatbildung durch die Pilotanlage und den beiden Labor-Ozonierungsmethoden auftraten.

So führte sowohl die Ozonierung mit der Pilotanlage als auch die Semi-Batch-Ozonung zu einer ähnlich niedrigen Bromatbildung (< 5 µg/L), wohingegen mit der Batch-Ozonung eine Bromatbildung von bis zu 30 µg/L erzielt wurde. In der Spurenstoffelimination waren hingegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden festzustellen (vgl. auch die Abschnitte 4.4 und 4.8.1). Aufgrund des komplizierten mehrstufigen Bromatbildungsprozesses (von Sonntag & von Gunten 2012) wurden unterschiedliche Konzentrationen von gelöstem Ozon in der Wasserprobe der beiden Ozonierungsmethoden als Ursache vermutet. So ist bei der Batch-Ozonung die gesamte Ozonmenge von Anfang an in der Wasserprobe vorhanden, wohingegen Ozon bei der Semi-Batch-Ozonung über einen Zeitraum von mehreren

Minuten der Probe zugegeben wird. Der drastische Unterschied in der Bromatbildung konnte jedoch bei der Ozonierung von Proben anderer Standorten nicht reproduziert werden.



**Abbildung 51: Bromatbildung bei der Ozonierung von Klarlauf mit einer Pilot- (KA A) bzw. großtechnischen Ozonung (KA: N, O, P und Q) sowie im Labor (Batch bzw. Semi-Batch).** Für die Laborversuche wurden die Proben vom Zulauf der jeweiligen Ozonung bzw. des Kläranlagenklarlaufs (KA: B, R, S) verwendet und mit unterschiedlichen Ozondosen behandelt. Abgesehen vom Standort A wurde jeweils nur eine Probe für diese Versuchsreihe verwendet.

#### 4.8.4 Umfrage Verwendung von ökotoxikologischen Testverfahren zur Bewertung der Eignung einer Ozonung auf Kläranlagen

Die Bewertung von Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Hilfe von biologischen Testverfahren ist aktuell Gegenstand verschiedener Forschungsvorhaben. Im Rahmen einer Onlineumfrage, sollte der derzeitige Kenntnisstand zu biologischen Testverfahren mit dem Fokus auf die Bewertung der Ozonung im Abwasserbereich erfasst werden.

Die Umfrage wurde über einen Zeitraum von einem Monat auf der Plattform <http://www.umfrageonline.com> durchgeführt. Die Aufforderung zur Teilnahme an der Umfrage wurde initial per Mail an ausgewählte Institute verschickt, die sich mit ökotoxikologischen Fragestellungen beschäftigen und bereits in RISKWa-Verbundprojekten mitgewirkt haben, sowie an die Mitglieder der DWA-Arbeitsgruppe „KA-8.5 Ozonung auf Kläranlagen“. Die anonym durchgeführte Umfrage bestand aus insgesamt zwei Teilen, wobei der zweite Teil optional beantwortet werden konnte. Dabei war der erste Teil an alle gewendet, die sich mit der weitergehenden Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung befassen, wohingegen für die Beantwortung des zweiten Teils expliziert eine genaue Kenntnis biologischen Testverfahrens gefordert wurde. Die detaillierten Fragen, Freitextantworten sowie die grafisch aufbereiteten Antworten sind dem Anhang zu entnehmen.

**Bei der Interpretation der Umfrage ist zu berücksichtigen, dass die Umfrage kein repräsentatives Stimmungsbild darstellt und eine Beurteilung/Bewertung von Fachexperten nicht ersetzen kann!**

#### **Fachlicher Hintergrund der Umfrageteilnehmer:**

Insgesamt haben 44 Personen an der Umfrage teilgenommen und diese auch abgeschlossen. Etwa ein Drittel ( $n = 16$ ) der Teilnehmer beantworteten auch den zweiten spezifischeren Teil. Nach Selbstauskunft hatte rund die Hälfte aller Teilnehmer einen technisch geprägten Hintergrund („Verfahrenstechnik/ Chemie-Ingenieurswesen/Umwelttechnik“ bzw. „Bauingenieur“), während sich die andere Hälfte mehrheitlich den Bereichen „Biologie/Limnologie“, Öko-/Humantoxikologie“ und „Chemie/ Chemische Analytik“ zuordnete. Insgesamt arbeitet das Gros der Teilnehmer bei einer Forschungseinrichtung (57 %), einem Wasser-/Abwasserverband/Betreiber (23 %) oder einer staatlichen Fachbehörde (11 %). Werden nur Teilnehmer berücksichtigt die auch den zweiten Teil der Umfrage durchgeführt haben, so ergibt sich folgendes Bild: Forschungseinrichtung (50 %), Wasser-/Abwasserverband/Betreiber bzw. staatlichen Fachbehörde jeweils 25 %.

Der Kenntnisstand der Teilnehmer zu den Themenfeldern: allgemeine Abwasserreinigung, Spurenstoffelimination sowie zur weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozonung bzw. Aktivkohle wurde überwiegend als gut/sehr gut angegeben. Die Kenntnis zur Analytik von Spurenstoffen bzw. Transformationsprodukten fiel erwartungsgemäß etwas schlechter aus als zur chemischen Analytik im Allgemeinen, wobei tendenziell eine Mehrheit eine gute/sehr Kenntnis angab. Der Kenntnisstand der Teilnehmer zu Öko- bzw. humantoxikologischen Testverfahren war insgesamt eher gering (gering/sehr gering = 41 % bzw. 61 %). Die Teilnehmer des zweiten Umfrageteils hingegen gaben überwiegend an eine gute/sehr gute (10 von 16) Kenntnis von ökotoxikologischen Testverfahren zu haben. Die Kenntnis zu humantoxikologischen Testverfahren war hingegen zweigeteilt (geringe Kenntnis = 5 Teilnehmer ggü. 6 Teilnehmern mit guter/sehr guter Kenntnis).

#### **Potentiell toxikologisch relevante Substanzen – Bildung, Wirkung und mögliche Maßnahmen:**

Fast alle Teilnehmern erwarteten bei der Ozonung von gereinigtem Abwasser die Bildung von Bromat, Transformations- und Oxidationsnebenprodukten. Die Bildung von Aldehyden, Ketonen, Nitrosaminen und organischen Säuren wurden ebenfalls mehrheitlich erwartet, jedoch mit

einigen Gegenstimmen und Enthaltungen. Die Negativ-Kontrollfragen zur Bildung von Arzneimittel bzw. Antibiotika wurden von keinem Teilnehmer mit „Ja“ beantwortet, wobei jedoch eine Mehrheit der Teilnehmer (52 %) die Bildung von Metaboliten (biologische Stoffwechselprodukte) durch die Ozonung erwartet. Dies zeigt auch, dass Bedarf zu vereinheitlichten Klarstellung von Begriffen besteht. Antworten im freien Textfeld wiesen u. a. noch speziell auf die Bildung von hydroxylierten Substanzen und (N-)Oxiden hin.

Eine (in der Umfrage bewusst unpräzise gehaltene) toxikologische Wirkung von möglicherweise bei der Ozonung gebildeten Verbindungen wurde mehrheitlich von Oxidationsnebenprodukten, worunter auch Bromat und Nitrosamine gezählt werden, sowie von Transformationsprodukten (TP) von Arzneimitteln und Industriechemikalien erwartet. Dem Gegenüber wurde seitens organischer Säuren keine toxikologische Wirkung erwartet. Bei der Bewertung der Aldehyde, Ketone sowie den TP von Hormonen und Antibiotika wurde kein klares Bild erzielt, was sich auch in vielen Enthaltungen („keine Angabe“) niederschlug.

Als Gegenmaßnahmen zur Elimination der durch eine Ozonung gebildeten toxikologisch wirksamen Verbindungen eignen sich nach Einschätzung der Teilnehmer insbesondere (biologische) Aktivkohlefilter, aber auch Mehrschicht-, Bio- und Retentionsbodenfiltern. Der Einsatz von Sandfiltern wird zwar ebenfalls mehrheitlich positiv bewertet, jedoch auch von etwa einem Fünftel der Teilnehmer eine (sehr) geringe Eignung zugeschrieben. Als klar ungeeignet wurden Mikrosiebe/Tuchfilter und Abklingbecken eingestuft. Die Meinung zu Blähtonfiltern, Wirbelbettverfahren und Schönungsteichen war hingegen nicht eindeutig.

### **Eignung von in-vitro-Testverfahren:**

Die zur Auswahl stehenden in-vitro-Testverfahren sind den meisten Teilnehmern des 2. Umfrageteils überwiegend aus der Literatur bzw. von Projektpartnern her bekannt. Knapp die Hälfte der Teilnehmer gibt an mindestens einen der in-vitro-Tests regelmäßig zu verwenden, wobei ein bis drei Teilnehmer angaben, an der Test-Entwicklung/Normierung mitgewirkt zu haben.

Den zur Auswahl stehenden in-vitro-Testverfahren wurde insgesamt eine (sehr) gute Eignung zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung zugeschrieben. Vereinzelte negative Einschätzungen wie z. B. bei der Zytotoxizität oder der Gentoxizität (U-muC-Test) kamen fast ausschließlich von Teilnehmern die Angaben den Test zwar aus der Literatur bzw. von Projektpartnern zu kennen, jedoch nicht (regelmäßig) anzuwenden. Eine Ausnahme bildete der AMES Test mit TA1537, welcher seitens der zweier Teilnehmer, die angaben, den Test zu nutzen, jeweils einmal als sehr geeignet bzw. als ungeeignet eingeschätzt wurde.

Bei der Bewertung möglicher Hindernisse bei der Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigung durch biologische In-vitro Testverfahren sieht eine Mehrzahl der Teilnehmer die größten Hindernisse in einer zu geringe Sensitivität (der Testverfahren) sowie eine unvollständige Probenanreicherung durch SPE (Festphasenextraktion). Uneinigkeit scheint es bei den Kosten (im Falle einer regelmäßigen Überwachung) sowie einer fehlenden Normierung (z. B. bei Anreicherungsverfahren) zu geben. Eine zu hohe Anzahl an verschiedenen Endpunkten sowie der Zeitversatz zwischen Probenahme und Testdurchführung werden hingegen überwiegend als ein geringes Hindernis eingestuft.

### **Eignung von in-vivo-Testverfahren:**

Die zur Auswahl stehenden **in-vivo**-Testverfahren sind den meisten Teilnehmern ebenfalls überwiegend aus der Literatur bzw. von Projektpartnern her bekannt, wobei der FET-Test unter den Befragten am unbekanntesten war. Der Reproduktionstest mit Daphnien wird von mehr als einem Drittel der Befragten und somit am häufigsten regelmäßig eingesetzt. An der Entwicklung/Normierung der Testverfahren waren – wie bei den *in-vitro*-Testverfahren – ein bis drei Teilnehmer beteiligt. Als geeignete *in-vivo*-Testverfahren wurden der FELST und der Reproduktionstest mit Glanzwürmern angesehen. Mit geringer Abstufung folgt der Reproduktionstest mit Zwergdeckelschnecken, dessen Eignung jedoch von einem Teilnehmer, welcher angab den Test regelmäßig anwenden, als völlig ungeeignet eingestuft wurde. Als mehrheitlich ungeeignet wurde der Wachstumstest mit Wasserlinsen sowie der Reproduktionstest mit Daphnien eingeschätzt. Bei der Prüfung der Fraßaktivität von Bachflohkrebsen waren die Testanwender klar der Meinung, dass der Test (sehr) geeignet ist, wohingegen die Einschätzung der Teilnehmer, die angaben, den Test nur zu kennen, ein eher gemischtes Bild ergab. Für die übrigen Testverfahren ergab sich aufgrund der stark unterschiedlichen Antworten kein klares Bild.

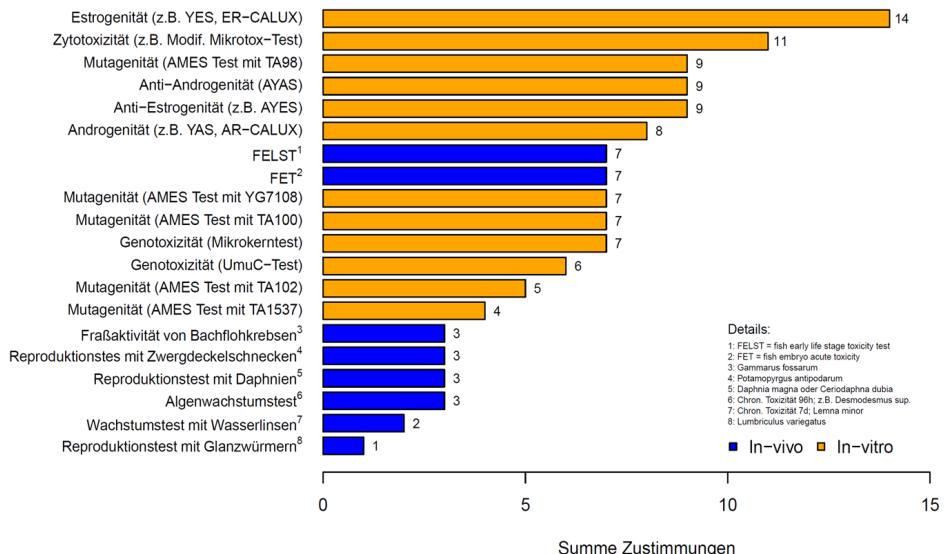
Die größten Hindernisse von *in-vivo*-Testverfahren werden in den Kosten (im Falle einer regelmäßigen Überwachung) sowie einer zu geringen Sensitivität (der Testverfahren) gesehen. Seitens der Freikommentare wurde insbesondere die Gefahr einer Verfälschung/Maskierung toxischer Effekte durch Matrix-Effekte im gereinigten Abwasser (z. B. Nährstoffe, Leitfähigkeit, ...) angemerkt. Hinsichtlich einer fehlenden Normierung und Zeitversatz zwischen Probenahme und Testdurchführung teilen die Teilnehmer unterschiedliche Auffassungen. Fehlbefunde, Reproduzierbarkeit, die Interpretation der Befunde sowie eine zu hohe Anzahl von verschiedenen Endpunkten wurde von der Mehrheit der Befragten als kein Hindernis angesehen.

### **Testverfahren für Voruntersuchungen im Labormaßstab:**

Auf die Frage welche Testverfahren für Voruntersuchungen im Labormaßstab (< 2 L Wasserprobe) empfohlen werden sollten, um die Eignung einer Ozonung für einen konkreten Kläranlagenstandort abzuklären ergab sich folgendes Bild (siehe Abbildung 52):

Die meisten Empfehlungen für Testverfahren einer „imaginären Testbatterie“ entfielen auf dem Estrogenitäts-Test (z. B. YES, ER-CALUX) bzw. den Zytotoxizitäts-Test. Die Testverfahren Gentoxizität (UmuC-Test, Mikrokerntest), Mutagenität (AMES Test mit TA100 sowie YG7108), Anti-Androgenität (AYAS), Androgenität (z. B. YAS, AR-CALUX) sowie Anti-Estrogenität wurden bereits nur noch von 38 % bis 56 % der Teilnehmer empfohlen. Weniger als ein Drittel der Befragten sprach eine Empfehlung für die Testverfahren zur Mutagenität (AMES Test mit TA102 sowie TA1537) aus.

Wie von einigen Teilnehmern im Freikommentar auch angemerkt ist eine Durchführung von *in-vivo*-Testverfahren aufgrund der eingeschränkten Probemenge (Vorgabe: < 2L) de-facto nicht möglich. Weshalb trotz dessen von knapp der Hälfte der Befragten der FET- bzw. FELST-Test empfohlen ist daher nicht ganz nachvollziehbar. Möglicherweise wurde die Einschränkung des Probevolumens nicht deutlich genug hervorgehoben.



**Abbildung 52: Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Welche der folgenden Testverfahren würden Sie für Voruntersuchungen im Labormaßstab (< 2 L Wasserprobe) empfehlen, um die Eignung der Ozonung für einen konkreten Kläranlagenstandort abzuklären (Mehrfachantworten sind möglich)?“.**

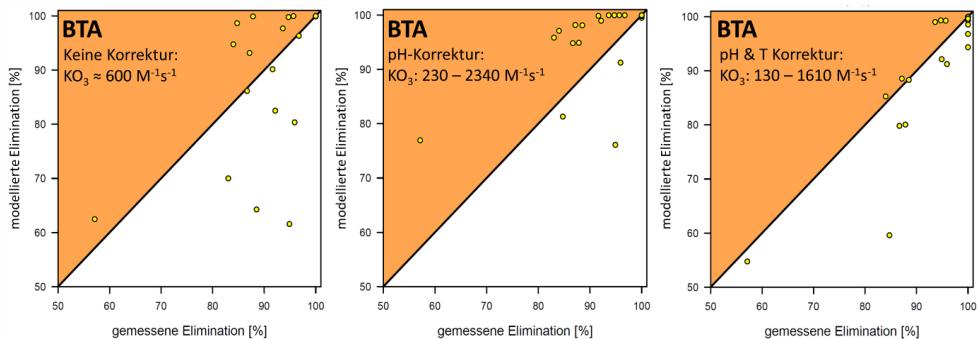
#### 4.8.5 Modellierung der Spurenstoffelimination

Zur Modellierung der Spurenstoffelimination wurde die Gleichung in Abbildung 30 verwendet, die auf den stoffspezifischen Reaktionskonstanten mit Ozon ( $K_{O_3}$ ) bzw. den OH-Radikalen ( $K_{OH}$ ) sowie den jeweiligen Expositionen beruht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Reaktivitätskonstante  $K_{O_3}$  von der Wassertemperatur und teilweise auch vom pH-Wert in der Probe beeinflusst werden kann (vgl. auch Abschnitt 4.1). Zur Berücksichtigung des Einflusses der Wassertemperatur bzw. des pH-Werts können entsprechende Korrekturen durchgeführt werden. So wurde der Einfluss des pH-Wertes basierend auf den stoffspezifischen Reaktionskonstanten im protonierten ( $K_{O_3,prot}$ ) bzw. deprotonierten ( $K_{O_3,deprot}$ ) Zustand unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Säurekonstante (pKa) berechnet. Zur Berücksichtigung der Wassertemperatur wurde die Arrhenius-Gleichung verwendet (von Sonntag & von Gunten 2012):

$$K_{O_3,Versuch} = K_{O_3,ref} * e^{\left( \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_{Versuch}} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right)}$$

Dabei entspricht R der idealen Gaskonstante von 8,31 J/(K\*mol),  $T_{Ref}$  der Temperatur, bei der die Reaktionskonstante bestimmt wurde, wohingegen  $T_{Versuch}$  der Wassertemperatur bei der Versuchsdurchführung entspricht (alle Temperaturangaben in Kelvin). Aufgrund der beschränkten Datenlage zu der stoffspezifischen Aktivierungsenergie  $E_a$  (von Sonntag & von Gunten 2012), wurde vereinfacht der Mittelwert des von (Neumann et al. 2009) angegebenen Bereichs (35 – 50 kJ/mol, Experteneinschätzung), d. h. 42,5 kJ/mol verwendet. Der Temperatureffekt auf die OH-Radikalexposition wurde aufgrund der im Vergleich geringen Aktivierungsenergie (2 – 8 kJ/mol, Experteneinschätzung, (Neumann et al. 2009)) vernachlässigt.

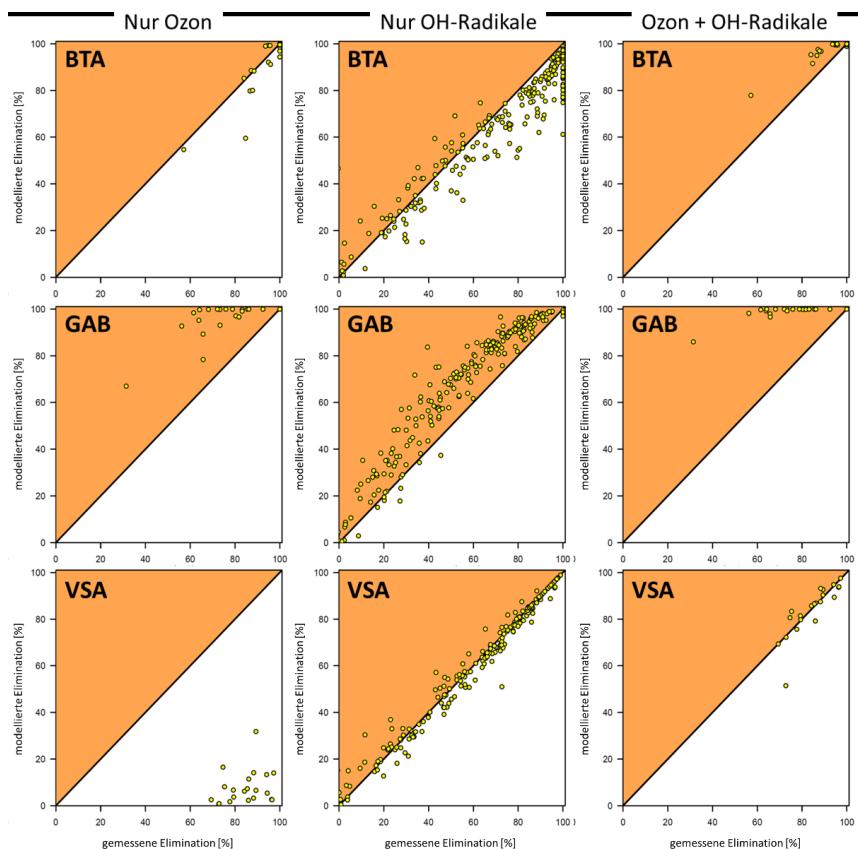
Zur Verdeutlichung des jeweiligen Einflusses der Versuchsbedingungen (pH, T) auf den  $K_{O_3}$  wurde nachfolgend die modellierte gegenüber der gemessenen Spurenstoffelimination aufgetragen (Abbildung 53), wobei hier nur der  $O_3$ -Anteil der Gleichung berücksichtigt wurde. Dabei wurde das Modell für mehrere Szenarien angewendet: a) keine Korrektur, b) Berücksichtigung des pH-Werts und c) Korrektur des pH-Werts und der Wassertemperatur (Abbildung 53). Da die Versuche zur Ermittlung der Ozonzehrung bei hohen Ozoneinträgen (0,7 bis 1,0 mg $O_3$ /mgDOC) durchgeführt wurden, ist die gemessene BTA-Spurenstoffelimination meist größer als 80 %. Dabei zeigt sich ohne eine Korrektur der Reaktionskonstante, d. h. Verwendung eines Konstanten  $K_{O_3}$  von etwa 600 M $^{-1}s^{-1}$  (entsprechend einem pH-Wert von 7,5), eine deutliche Streuung der modellierten BTA-Elimination (60 – 100 %). Die alleinige Berücksichtigung des pH-Werts führt hingegen zu einer fast durchgängigen Überschätzung der BTA-Elimination, wohingegen eine zusätzliche Berücksichtigung der Wassertemperatur (hier meist 10°C) in einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen modellierter und gemessener BTA-Elimination resultiert. Dies unterstreicht nochmals deutlich die Wichtigkeit einer Dokumentation des pH-Wertes sowie der Wassertemperatur bei der Bestimmung der Ozonexposition.



**Abbildung 53:** Gegenüberstellung der modellierten und der gemessenen Benzotriazol-Elimination mit verschiedenen Ozon-Reaktionskonstanten: Links) Verwendung eines festen  $K_{O_3}$ -Wertes, Mitte) Berücksichtigung des pH-Werts, Rechts) Berücksichtigung des pH-Werts und der Wassertemperatur. Hier Modellierung ohne OH-Radikalanteil, d. h. nur die direkte Reaktion mit Ozon wurde berücksichtigt.

Wird bei der Modellierung jedoch auch der Einfluss der OH-Radikalreaktion mit berücksichtigt, so zeigt sich ein anderes Bild (Abbildung 54). Exemplarisch sind die Modellierungsergebnisse für die Spurenstoffe Benzotriazol (BTA), Gabapentin (GAB) sowie Valsartansäure (VSA) für Szenarien dargestellt: Links) nur Modellierung der direkten Ozonreaktion, Mitte) nur Modellierung der OH-Radikalreaktion und Rechts) Modellierung der kombinierten Ozon- und OH-Radikalreaktion. Dabei zeigt sich für diese Spurenstoffe, dass der OH-Radikalanteil die modellierte Spurenstoffelimination dominiert. Für die BTA-Elimination würde sowohl die direkte Ozonung als auch der OH-Radikalterm für sich alleine ausreichen, um die gemessene Spurenstoffelimination abzubilden. Die Kombination beider Effekte führt jedoch bei dem Modell zu einer deutlichen Überschätzung der Spurenstoffelimination. Bei der GAB-Elimination zeigt sich hingegen, dass die verwendete OH-Radikalkonstante mit  $9,1 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$  zu hoch ist. Für Stoffe die eine sehr geringe Reaktivität mit Ozon aufweisen, d. h. alle OH-Radikaltracer, zeigt sich

das die Ozonreaktion aufgrund der niedrigen Reaktionskonstante (VSA hier mit  $10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  angenommen) keine signifikante Elimination hervorrufen würde und alleine der OH-Radikalterm für die Gesamtelimination verantwortlich ist. Dabei ist hier zu berücksichtigen, dass die OH-Radikaltracer die Grundlage für die OH-Radikalexposition bilden und die Modellierung daher per se eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Spurenstoffelimination aufweist. Abgesehen von den Substanzen, die eine geringe Reaktivität mit Ozon aufweisen, wurde stets eine höhere Spurenstoffelimination durch das Modell vorhergesagt. Zur Vorhersage der Elimination von unbekannten Substanzen denen Reaktionskonstanten jedoch bekannt sind, scheint der verwendete Modellansatz nicht geeignet zu sein.



**Abbildung 54:** Gegenüberstellung der modellierten und der gemessenen Elimination für Benzotriazol (BTA), Gabapentin (GAB) sowie Valsartansäure (VSA). Darstellung verschiedener Szenarien: Links) nur Modellierung der direkte Reaktion mit Ozon (pH- und Temperatur Korrektur), Mitte) nur Modellierung des OH-Radikalanteils sowie Rechts) Modellierung des Ozon und OH-Radikalanteils.

#### 4.8.6 Web-Tool zur Auswertung der Laborversuche

Zur Vereinfachung und Gewährleistung einer einheitlichen Auswertung und Darstellung der Labor-Versuchsergebnisse, wurde ein Software-Tool basierend auf der [Programmiersprache](#)

R entwickelt, welches web-basiert über eine grafische Benutzeroberfläche (Umsetzung mittels Shiny) bedient werden kann. Zur Nutzung des Tools werden nach Durchführung der Laborversuche alle relevanten Informationen zur Probenahme (u. a. Standort, Probentyp, Datum der Probenahme, ...) und Versuchsdurchführung (Ozonierungsmethode, Probe- und Starkwasservolumina, ...) sowie die Ergebnisse der Laboranalytik in eine bereitgestellte Excel-Vorlage eingetragen. Diese Datei kann anschließend mit dem online verfügbaren Tools ausgewertet werden und analysiert werden. Mit Hilfe eines „Datenexplorers“ können die eigenen Versuchsergebnisse sowohl für sich als auch im Vergleich zu einem „internen Datenset“ visualisiert werden, welches auf den Laborversuchen die im Rahmen des Projekts durchgeführt wurden basiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit sich die Versuchsergebnisse in Berichtsform (Umsetzung mittels R Markdown, <https://shiny.rstudio.com/>) ausgeben zu lassen. Das „interne Datenset“ kann auch unabhängig von eigenen Versuchsergebnissen angeschaut werden.

Weitere Details und Informationen können der Tool-Webseite entnommen werden, die über einen [Link auf der KWB-Homepage](#) erreichbar ist.

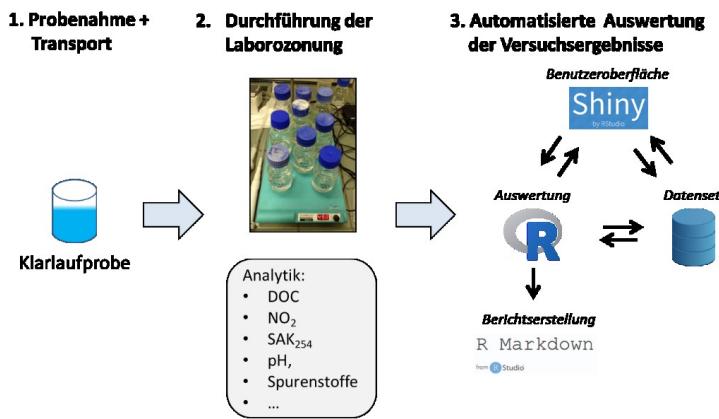


Abbildung 55: Ablaufschema zur automatisierten Auswertung der Ozon-Laborversuche.



## 5 Biologischer Abbau

Testmethoden zur Abbildung biologischer Prozessen, die zur Transformation von Spurenstoffen im Untergrund führen, sind seit längerem Gegenstand intensiver Forschungen. Frühe Arbeiten, die insbesondere auf Mikroverunreinigungen der chemischen Industrie (z. B. Lösemittel, adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)) abzielten, setzten bereits teilweise definierte Säulen ein, um die Abbaubarkeit zu beurteilen (Gimbel & Mälzer 1988; Haltwich 1988; Hobby & Gimbel 1988; Sontheimer 1988). Allerdings stand in diesen Arbeiten nicht der mittel- bis längerfristige Abbau bei der Untergrundpassage, wie sie bei der Grundwasseranreicherung auftritt, in Fokus. Des Weiteren verlangten insbesondere die speziellen Gegebenheiten eines teilgeschlossenen urbanen Wasserkreislaufs in Berlin vielfältige weitere Arbeiten (z. B. Grünheid et al. 2005; Baumgarten 2013; König 2017).

Ein grundlegendes Problem bei der Durchführung von Versuchen zum Abbauverhalten organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen Barrieren ist die Mannigfaltigkeit möglicher Methoden der Versuchsdurchführung. So können unterschiedliche Betriebsweisen von Laboraufbauten zur Untersuchung mikrobiologischer Transformationsprozesse im Untergrund zu teils äußerst verschiedenenartigen Ergebnissen führen. Daher sind die Ergebnisse verschiedener Studien oft nur schwer miteinander vergleichbar. Beispielsweise ergeben sich üblicherweise starke Unterschiede hinsichtlich der beobachteten Einlaufzeit von Bodensäulen, je nachdem ob als Trägermaterial natürlicher Sand eines realen Standorts oder technischer Sand eingesetzt wird (Hennig 2018).

Ein Ziel von TestTools war es, miniaturisierte Testsysteme zur Transformation in Bodensäulen zu untersuchen und Empfehlungen auszusprechen hinsichtlich einer möglichst guten Aussagekraft bei einer akzeptablen Versuchsdauer. Letztere ist insbesondere von Bedeutung, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Einlaufzeiten von unadaptierten Systemen (z. B. solche, die mit technischem Sand als Trägermaterial betrieben werden) je nach Zielsubstanz mehrere hundert Tage betragen können (Baumgarten et al. 2011).

### Kleinsäulenversuche

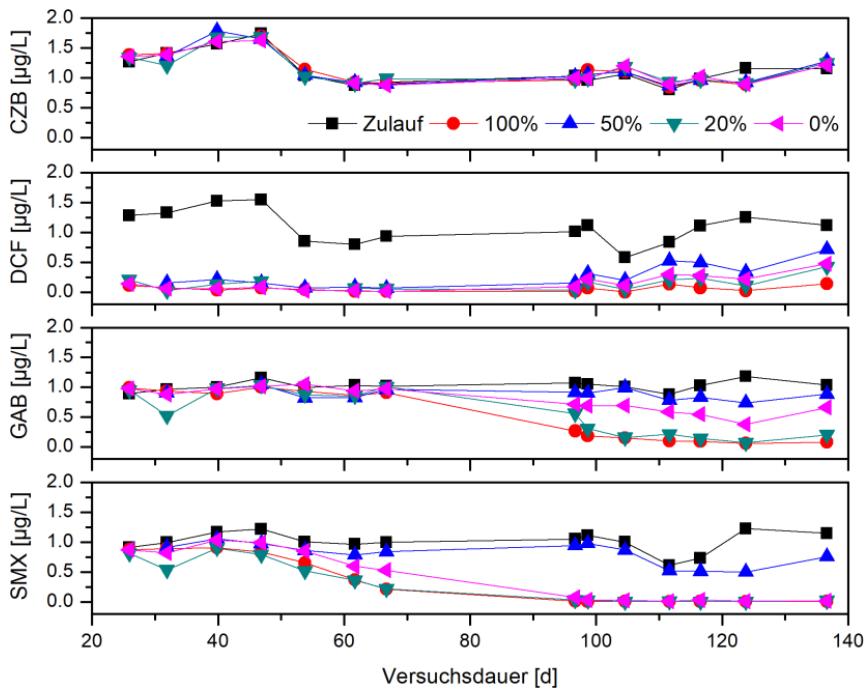
Um die biologische Elimination organischer Spurenstoffe während der Bodenpassage in Kleinsäulen (340 mm Länge, 35 mm innerer Durchmesser) zu quantifizieren, wurde Material aus Becken der künstlichen Grundwasseranreicherung am Saatwinkler Damm in Berlin Tegel entnommen und auf eine Korngröße von unter 1,25 mm gesiebt. Eine Teilmenge wurde bei 550°C über 8 Stunden in einem Ofen vorbehandelt, um Mikroorganismen und partikulären organischen Kohlenstoff zu entfernen. Auf diese Weise konnten unterschiedliche Eigenschaften direkt miteinander verglichen werden. Der wärmbehandelte Sand wurde mit unterschiedlichen Anteilen (100, 50, 20 und 0 % unbehandelter Sand) vermischt und unter Wassersättigung in die Säulen eingefüllt. Die Kleinbodensäulen wurden schließlich mit Leitungswasser, dem aus einer Stammlösung organische Spurenstoffe (jeweils 1 µg/L Zielkonzentration) hinzugegeben wurden, über peristaltische Pumpen bei einem Volumenstrom von 0,44 L/d (nach 80 Tagen auf 0,13 L/d reduziert) durchströmt. Die entsprechenden Aufenthaltszeiten in den Säu-

len betrugen 12,5 Stunden und nach der Volumenstromreduktion 41,2 Stunden. Die Säulenabläufe wurden in Flaschen (5 L) aufgefangen, um gravimetrisch die Volumenströme kontrollieren zu können.

Entsprechend der beobachteten Volumenstromabnahmen kann eine diskontinuierlich durchgeführte (gravimetrische oder volumetrische) Überwachung des Volumenstroms zu Ungenauigkeiten führen, da die Volumenströme nicht zwingend gleichmäßig abnehmen. Zwischen zwei zeitlich auseinanderliegenden Punktbestimmungen des Volumenstroms kann nur linear interpoliert werden; wird der gesamte Ablauf aufgefangen, wird jedoch das tatsächlich über eine Säule durchgesetzte Volumen ermittelt. Ferner können die Volumenstromabnahmen verschiedener Säulen selbstverständlich unterschiedlich ausfallen – im Unterschied zu den hier weitgehend ähnlich ausgefallenen Abnahmen. Dies würde zu variablen Aufenthaltszeitverlängerungen in unterschiedlichen Säulen führen, was die Vergleichbarkeit womöglich stark beeinträchtigen kann. Diesen Beobachtungen und Überlegungen folgend sollten die Volumenströme verschiedener Säulen zeitlich möglichst oft und genau überwacht werden. Außerdem wird empfohlen, regulierbare Pumpen zu verwenden, mit denen möglichst konstante Aufenthaltszeiten über den gesamten Versuchszeitraum gewährleistet werden können.

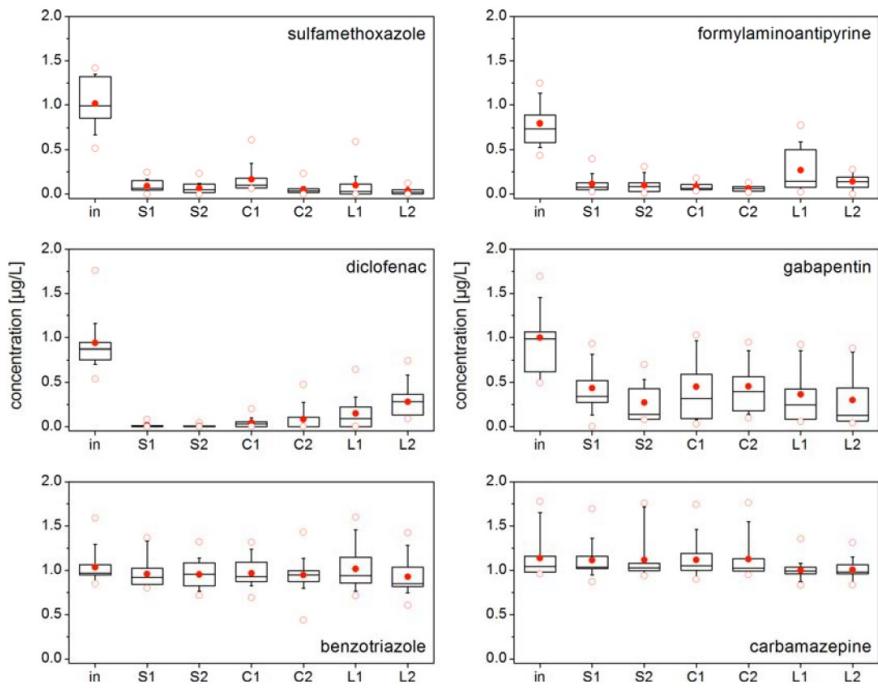
Da das Trinkwasser aus Berlin kaum biologisch abbaubaren DOC enthält, wurde keine Veränderung der DOC-Konzentration beobachtet. Die unterschiedlichen Anteile nicht behandelten Sandes zeigten geringe Effekte auf die Sauerstoffzehrung: Während in der Säule mit 100 % unbehandeltem Sand 2,3 mg/L Sauerstoff gezehrt wurden, zeigte der technische Sand eine durchschnittliche Zehrung von 1,6 mg/L (Mittelwert aus 19 Sauerstoffmessungen mit Optoden). Der eingelagerte organische Kohlenstoff ist eine plausible Erklärung für die geringe Sauerstoffzehrung in der Säule mit 100 % unbehandeltem Sand, aber die Zehrung in der Säule mit ausschließlich behandeltem Sand ist unerwartet hoch.

Die zeitlichen Verläufe der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf und in den Abläufen der Säulen sind in Abbildung 56 dargestellt. Carbamazepin wurde erwartungsgemäß in keiner der Säulen entfernt. Ein vollständiger Abbau wurde für Diclofenac beobachtet. Trotz höherer Verweilzeit zeigte sich nach 100 Tagen ein Anstieg in den Abläufen. Die Entfernung von Gabapentin erreichte nach Verringerung des Volumenstroms ein hohes Niveau in den Säulen mit 100 und 20 % unbehandeltem Sand, während nur ein geringer Abbau in den Säulen mit 50 und 0 % unbehandeltem Sand auftraten. Der spätere Abbau deutet auf eine langsame Adaptation und einen Einfluss der Aufenthaltszeit hin. Warum in der Säule mit nur 20 % unbehandeltem Sand ein besserer Abbau als in der Säule mit 50 % Anteil erzielt wurde, lässt sich nicht ohne weitere Untersuchungen klären. Vermutlich spielen minimale Unterschiede weiterer Randbedingungen, die bislang nicht identifiziert wurden, eine Rolle. Für Sulfamethoxazol zeigten die Kleinsäulen mit 100, 20 und 0 % unbehandeltem Sand nach einer ausgedehnten Adaptation vollständige Entfernungen, während die Säule mit 50 % unbehandeltem Sand deutlich ineffektiver war.



**Abbildung 56:** Konzentrationen von Carbamazepin (CBZ), Diclofenac (DCF), Gabapentin (GAB) und Sulfa-methoxazol (SMX) im Zulauf und in den Abläufen von Säulen mit unterschiedlichen prozentualen Anteilen von Sand aus der künstlichen Grundwasseranreicherung in Tegel und restlichen Anteilen des gleichen Sandes nach Behandlung bei 550°C (nach 80 Tagen wurde die Aufenthaltszeit erhöht).

Ähnlich variable Ergebnisse wurden bereits in anderen an der TU Berlin durchgeführten Studien beobachtet, die ebenfalls verschiedene Träger-/Bewuchsmaterialien für Labor-basierte Untersuchungen der Untergrundpassage verwendeten (Filter et al. 2017). Dies ist beispielhaft in Abbildung 57 gezeigt, die die Spurenstoffentfernung in Bodensäulen, die mit Bohrkernmaterial aus verschiedenen Tiefen einer real betriebenen Untergrundpassage („S“, „C“) sowie aus einem Seesediment („L“) gefüllt wurden. Auch hier ergaben sich, abhängig vom verwendeten Filtermaterial, unterschiedliche Redoxzustände in den betriebenen Säulen. Dabei wurde in den mit Seesediment betriebenen Säulen durchweg eine deutlich stärkere Sauerstoffzehrung beobachtet (der Zulauf zu den unterschiedlichen Säulen war identisch). Diese verschiedenen Bedingungen haben teilweise deutlichen Einfluss auf die beobachtbaren Spurenstoffentfernung. So werden Diclofenac und 4-Formylaminoantipyrin in den weitgehend anoxischen Säulen „L1“ und „L2“ vergleichsweise schlecht entfernt (vgl. Abbildung 57).



**Abbildung 57: Zulauf („in“) und Ablaufkonzentrationen in Säulen mit verschiedenenem Trägermaterial („S“/„C“: Sand aus tiefer/höher liegender Bohrkernschicht einer realen Bodenpassage, „L“: Seesediment), mit Spurenstoff-gespiktem Berliner Trinkwasser betrieben (aus Filter et al. 2017).**

Die hier gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass prinzipiell biologische Transformationen in Kleinsäulen etabliert werden können, auch in Säulen mit inaktiviertem Filtermaterial. Allerdings ergeben sich mitunter starke Unterschiede in den beobachtbaren mikrobiellen Abbauleistungen – in starker Abhängigkeit des eingesetzten Filtermaterials (z. B. verschiedene Sedimente, Bodenproben, technische Materialien und eingefahrene Materialien aus sich in Betrieb befindlichen Anlagen). Außerdem sind je nach Zielsubstanz teils mehrmonatige mikrobiologische Adaptationen erforderlich, so dass nur eingeschränkt von Schnelltests gesprochen werden kann. Da biologische Prozesse und die Einflüsse unterschiedlicher Randbedingungen wie dargestellt sehr komplex sind, machen sich in Kleinsäulen geringfügige Unterschiede/Abweichungen oder biologische Kontaminationen, die zu einer Änderung der dominierenden Mikroorganismen führen können, deutlich bemerkbar. Auch können Wandeffekte deutliche Störeffekte erzeugen. In Arbeiten von Bayarsaikhan et al. (2016; 2018) konnten wir zeigen, dass auch in Kleinsäulen durch die Zugabe von organischem Substrat anoxische Bedingungen eingestellt werden können, was deutliche Effekte bei den Spurenstoff-Abbauleistungen induzieren kann (vgl. Diclofenac in Abbildung 58). Ebenfalls wird anhand der sich nur langsam über den gesamten Versuchszeitraum verringerten Diclofenac-Ablaufkonzentration mehrerer Säulen in Abbildung 58 die mitunter mehrere hundert Tage dauernde Einlaufphase ersichtlich. Für den anoxischen Abbau organischer Spurenstoffe werden überdies vermutlich sehr lange Kontaktzeiten benötigt, die in Kleinsäulen nur bei extrem geringen und somit stör-anfälligen Volumenströmen erzielt werden können. Für die zuverlässige Untersuchung von

biologischen Prozessen erscheinen somit größere Säulensysteme, wie sie beispielsweise von Hellauer et al. (2017) betrieben wurden, zuverlässiger.

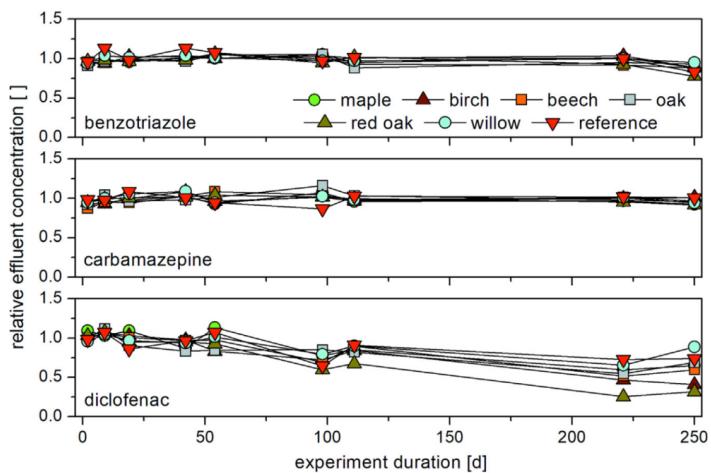


Abbildung 58: Relative Ablaufkonzentrationen von Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac in den Abläufen einer oxisch betriebenen Referenz-Säule („reference“) und in teilweise anoxisch betriebenen mit partikulärem organischem Kohlenstoff in Form von Blatt-Substrat verschiedener Baumspezies beaufschlagten Säulen (aus Bayarsaikhan et al. 2018).



## **6 Empfehlungen**

Das Projekt „TestTools“ umschließt vielfältige Aspekte verschiedener Versuchsmethoden für die laborgestützte Abbildung von Entfernungs- und Transformationsprozessen in technischen und natürlichen Barrieren zur Spurenstoffentfernung. Die praktischen Arbeiten beinhalten klein- und mittelskalige Laboraufbauten sowie Pilotanlagen, wodurch sie weitreichende Vergleichsmöglichkeiten zwischen Theorie und Praxis ermöglichen. Des Weiteren bezieht „TestTools“ die aktuelle Literatur zu den verschiedenen Themenbereichen ein und erlaubt daher auch einen realistischen Abgleich der gewonnenen Ergebnisse mit anderen Studien. Entsprechend der gewonnenen Ergebnisse lassen sich die im Folgenden geschilderten Empfehlungen für Versuchsanordnungen zur technischen und natürlichen Spurenstoffentfernung aussprechen; die Empfehlungen sind thematisch gegliedert nach den untersuchten Verfahren.

### **6.1 Pulveraktivkohle (PAK)**

#### **6.1.1 Durchführung von Laborversuchen**

- Eine ausreichend genaue PAK-Dosierung ist (nur) mittels konzentrierter Stammsuspensionen in Kombination mit Laborpipetten möglich. Direkte Einwaagen trockener PAK sind zu vermeiden, da geringe Wägemassen vergleichsweise fehleranfällig sind.
- Stammsuspensionen sollten, nach dem Trocknen der PAK, in Reinstwasser angesetzt werden. Die zu verwendenden Konzentrationen sollten im einstelligen g/L-Bereich liegen, damit sind die einzusetzenden Pipettievolumina handhabbar.
- Derartig hergestellte Stammsuspensionen erlauben auch, Wassergehalt (Gewicht vor/nach Trocknung) und Aschegehalt (Trockengewicht vor/nach Suspendierung) zu bestimmen.
- Eine ausreichende Benetzung und Entgasung der PAK in derartigen Suspensionen sollten mittels Unterdruck und/oder kurzer Ultraschallbehandlung gewährleistet werden.
- Die Pipettievolumina aus derartigen Stammsuspensionen sollten im Bereich zwischen 250 und 1000 µL liegen. Die geringsten PAK-Massefehler wurden bei Volumina um 500 µL festgestellt.
- Einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse von PAK-Batch-Laborversuchen hat die Art der Kontakttherstellung, insbesondere bei kurzen Kontaktzeiten (min bis h). Es wird empfohlen, stark turbulente eindimensionale Horizontalschüttler zu verwenden. Rotationsschüttler stellen zu schwachen Kontakt her, Magnet- und Blattrührer können zur Veränderung der PAK-Partikel führen. Ein (sehr) guter äußerer Stofftransport durch gute Durchmischung ist für eine ausreichende Vergleichbarkeit verschiedener Studien elementar.

### **6.1.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung (Labor)**

- Die relative Spurenstoffentfernung kann teilweise gut über die Entfernung der UV<sub>254</sub>-Absorption prognostiziert werden. Die ermittelten Zusammenhänge sind über weite Bereiche linear, wodurch die UV<sub>254</sub>-Entfernung mit einem Faktor multipliziert werden kann, um einfach und schnell die Spurenstoffentfernung abzuschätzen. Lediglich bei sehr kleinen Spurenstoffen (z. B. Benzotriazol) ergeben sich in Abhängigkeit der PAK-Sorte teils starke Unterschiede in den Zusammenhängen.
- Das Equivalent Background Compound Model (EBCM) kann mittels analytischer Information über die Hintergrundorganik (DOC, niedermolekularer DOC) initialisiert werden. Jedoch sind Reinstwasserdaten zur Adsorption des jeweiligen Spurenstoffs an die untersuchte PAK ebenfalls notwendig. Die Verwendung des niedermolekularen DOC (detektierbar mittels LC-OCD) ermöglicht eine Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Wassertypen (Trink-, Oberflächenwasser, Kläranlagenablauf).
- Methylorange kann als künstlicher Adsorptionskonkurrent gegen Spurenstoffe (hier: Carbamazepin) eingesetzt werden, um die durch Hintergrundorganik verschlechterte Spurenstoffadsorption in Kläranlagenablauf zu simulieren. Damit ergibt sich ein definierter Testsystem, das gleichermaßen an verschiedenen Standorten genutzt werden kann.

### **6.1.3 Vorhersage der Spurenstoffentfernung (großskalig)**

- Vorangehende Studien zeigen, dass die UV<sub>254</sub>-Absorption sich zur Überwachung der Spurenstoffentfernung in laufenden Anlagen gut eignet (Altmann et al. 2016). Je nach Prozessführung (PAK-Dosierungspunkt, Anreicherung im System, ...) muss der Zusammenhang zwischen Spurenstoff- und UV<sub>254</sub>-Entfernung jedoch am jeweiligen Standort vorab ermittelt werden.
- Zur Leistungsabschätzung von Anlagen mit PAK-Rezirkulation, wie sie zur maximalen Ausnutzung der PAK-Kapazität häufig eingesetzt werden, können PAK-Batch-Laborversuche herangezogen werden. Dabei sollte die doppelte (geplante oder eingesetzte) Anlagen-PAK-Dosis kombiniert werden mit einer Adsorptionszeit von zwei Stunden. Bei Anlagen mit abweichender Verfahrensführung (keine Rezirkulation, Dosierung in den Filterüberstau) ergeben sich andere Zusammenhänge.

## **6.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)**

### **6.2.1 Durchführung von Laborversuchen**

- Rapid small-scale column tests (RSSCTs) erlauben eine weitgehend gute Vorhersage des Durchbruchsverhaltens von Spurenstoffen in größerskaligen Adsorbern. Der Zeit- und Materialaufwand ist verglichen mit Pilotanlagen üblicherweise um Größenordnungen geringer. Allerdings sind sehr genaue Vorbereitung und Durchführung vonnöten und die Versuche sollten kontinuierlich überwacht werden hinsichtlich Druckverlust, Verstopfungen etc.
- Ein vergleichsweise „größer“ RSSCT mit einer Korngröße von durchschnittlich 0,37 mm ergab einen nahezu reibungslosen Versuchsablauf, da hier der Druckverlust wesentlich geringer ausfällt als beispielsweise bei Korngrößen um 0,12 mm. Damit konnte auf die

sonst erforderliche Verringerung der Reynoldszahl verzichtet werden. Allerdings vergrößern sich die Versuchslaufzeit und das benötigte Wasservolumen in zweiter Potenz mit der Korngröße.

- Batchversuche eignen sich nur bedingt zur GAK-Untersuchung, da sie entweder einen zu geringen Stofftransport mit sich bringen oder die GAK-Partikel durch Reibung verändern. Ferner dauert eine vollständige Beladung größerer GAK-Partikel auch im Batch mehrere Monate.
- Die Auftragung über integrierte massenbezogene Entfernung in GAK-Adsorbern führt zu besser nutzbaren Durchbruchskurven, da Schwankungen von Zu- und Ablaufkonzentration minimiert werden.

### 6.2.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung

- Innerhalb der in „TestTools“ durchgeführten labor- und großskaligen GAK-Versuche konnte eine weitgehend gute Übereinstimmung zwischen den Durchbrüchen in RSSCTs (nach dem Constant-Diffusivity-Ansatz skaliert) und großskaligen Adsorbern festgestellt werden. Insbesondere der „große“ RSSCT mit Korngrößen um 0,37 mm bildete die Pilotdaten gut ab.
- Eine hohe Vergleichbarkeit der Spurenstoffdurchbrüche in verschiedenen Wässern kann erreicht werden, indem über den jeweiligen GAK-Massen-spezifischen Durchsatz des DOC oder der UV<sub>254</sub>-Absorption der niedermolekularen Hintergrundorganik aufgetragen wird.
- Reale Surrogatparameter wie UV<sub>254</sub> und Fluoreszenz eignen sich nur bedingt zur Vorhersage der Spurenstoffentfernung in GAK-Adsorbern. Üblicherweise brechen diese Summenparameter deutlich schneller durch als die meisten Spurenstoffe. Insbesondere für gut adsorbierbare Spurenstoffe und Trinkwasser-Anwendungen eignen sie sich daher kaum. Die „PARAFAC“-Anwendung auf Fluoreszenz-Exzitations-Emissions-Matrizes kann hier teils Abhilfe verschaffen, allerdings ist die Durchführung vergleichsweise aufwändig und bislang nicht als online-Messung verfügbar.
- Künstliche Surrogatparameter zur Spurenstoff-Durchbruchsvorhersage können noch nicht abschließend empfohlen werden. Zwar erweist sich das Konzept als prinzipiell denkbar, jedoch adsorbierten die eingesetzten Surrogate entweder zu schlecht (z. B. Fluorescein) oder zu gut, um ausreichende Überlagerungen mit den Durchbruchskurven gut adsorbierbarer Spurenstoffe zu erreichen.

## 6.3 Ozon

- Bei der Ermittlung der Spurenstoffelimination wurden mit der Batch- als auch Semi-Batch-Ozonmethode vergleichbare Ergebnisse erzielt, wobei beide Methoden bei der praktischen Umsetzung Vor- und Nachteile aufweisen. Während für eine Batch-Ozonung nur geringe Probevolumina benötigt werden und Ozonzehrungsversuche durchgeführt werden können, eignet sich die Semi-Batch-Ozonung insbesondere für die Ozonierung größerer Probevolumina.
- Feststoffe in der Klarlaufprobe können zu einer Verringerung der Spurenstoffelimination führen, wobei der Effekt als gering einzustufen ist. Bei einem spez. Ozoneintrag von

0,9 mgO<sub>3</sub>/mgDOC führte eine Zugabe von ca. 30 mg/L AFS zu einer Änderung der Valsartansäure-Elimination von 84 % auf 78 %. Bei üblicherweise deutlich geringeren AFS-Konzentrationen sind daher keine relevanten Effekte zu erwarten und die Laborversuche können auch mit vorfiltrierten Klarlaufproben durchgeführt werden. Eine Variation der Wassertemperatur (ca. 10°C – 30°C) als auch des pH-Wertes (7,0–8,5) wirkte sich hingegen nicht sichtbar auf die Spurenstoffelimination aus.

- Die Ozonzehrung, d. h. die Abnahme der Konzentration des gelösten Ozons in der Klarlaufprobe, hängt hingegen stark von der Wassertemperatur und dem pH-Wert ab. Daher sollten ggf. der pH-Wert und die Wassertemperatur bei den Ozonzehrungsversuchen in Abhängigkeit der Fragestellung angepasst werden (z. B. für die Auslegung).
- Der Abgleich zwischen Labor und Pilotanlage zeigte insgesamt eine gute Übereinstimmung der Spurenstoffelimination bezüglich des spez. Ozoneintrags sowie der Abnahme des SAK<sub>254</sub> ( $\Delta$ SAK<sub>254</sub>). Bei einigen Spurenstoffen mit mittlerer Ozonreakтивität wie z. B. Benzotriazol oder Metoprolol wurde im Pilot teilweise eine geringere Elimination beobachtet. Dieser Effekt trat jedoch meist bei Mischproben auf, so dass dies vermutlich auf die Beprobungsstrategie zurückzuführen ist.
- Bei der Batch-Ozonung kann die ermittelte Bromatbildung gegenüber Pilot- bzw. großtechnischen Ozonanlagen deutlich höher ausfallen, wobei auch teilweise Unterschiede in der Bromatbildung zwischen Batch- und Semi-Batch-Ozonversuchen festgestellt wurden. Die mit der Starkwassermethode ermittelte Bromatbildung bildet daher nicht zwingend den Betrieb einer Pilot- bzw. großtechnischen Anlage ab. Analog dazu wurde tendenziell eine stärkere NDMA-Bildung bzw. NMOR-Abnahme im Labor gegenüber den Pilot- bzw. großtechnischen Anlagen ermittelt.
- Ozon-Laborversuche wurden mit Klarlaufproben von insgesamt 18 Standorten durchgeführt, die eine deutliche Bandbreite der DOC-Konzentration von 3,5 – 13,3 mg/L aufwiesen. Dabei zeigten sich deutlich Korridore der Spurenstoffelimination bzw. des  $\Delta$ SAK<sub>254</sub> bezüglich des spez. Ozoneintrags, welche auch als Referenz bei der Interpretation von Laborversuchen hinsichtlich Auffälligkeiten (deutlich zu hohe/geringe Elimination) genutzt werden könnten.
- Zur Ermittlung der OH-Radikalexposition wurden ozonresistente Spurenstoffe genutzt, die bereits in den Klarlaufproben enthalten waren (interne OH-Radikaltracer). In den Proben der 18 untersuchten Standorte waren mindestens drei, an sechs Standorten sogar alle sechs, interne OH-Radikaltracer vorhanden, wobei am häufigsten Valsartan, Valsartansäure und Gabapentin-Lactam gemessen wurden. Die internen OH-Radikaltracer können bei der Ermittlung der OH-Radikalexposition sowohl für sich als auch zur Qualitäts sicherung (z. B. bei Verwendung von pCBA) verwendet werden.
- Die Modellierung der kombinierten Wirkung von Ozon und OH-Radikalen basierend auf der im Labor ermittelten Ozon und OH-Radikalexposition sowie den jeweiligen stoffspezifischen Reaktionskonstanten führte in den meisten Fällen zu einer teils deutlichen Über schätzung der modellierten gegenüber der gemessenen Spurenstoffelimination. Die Elimination von Spurenstoffen mit einer vernachlässigbaren Reaktivität mit Ozon kann hingegen gut abgebildet werden, da diese Stoffe auch zur Ermittlung der OH-Radikalexposition geeignet sind (interne OH-Radikaltracer).
- Die Ergebnisse der nicht repräsentativen Umfrage zeigen, dass die Teilnehmer überwiegend sehr gut über die Ozonung und die Bildung von ökotoxikologischen Effekten informiert sind. Dennoch zeigen sich teilweise Wissenslücken über die möglichen Ursachen

von ökotoxikologischen Effekten (z. B. Bildungen von kurzkettigen organischen Molekülen wie Aldehyde). Zur biologischen Nachbehandlung des ozonierten Klarlaufs wird klar der Einsatz von Filtersystemen empfohlen, insbesondere jene die granulierte Aktivkohle als Filtermaterial einsetzen. Zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung können aufgrund des eingeschränkten Probevolumens bei Laborversuchen (z. B. 2 L) im Grunde nur in-vitro-Testverfahren eingesetzt werden, welchen insgesamt eine gute Eignung zugeschrieben wird. Als Hindernis für eine solche Bewertung wurden u. a. eine zu geringe Sensitivität der Testverfahren sowie eine unvollständige Probenanreicherung durch SPE (Festphasenextraktion) genannt.

## 6.4 Biologischer Abbau

- Es sollten möglichst konstante und gleichmäßige Volumenströme eingestellt werden, was nur durch regelmäßige Überwachung oder eine automatisierte Volumenstromanpassung sichergestellt werden kann. In betriebenen Bodensäulen werden über den Versuchszeitraum (ca. 100 d) regelmäßig kontinuierliche Abnahmen des Volumenstroms festgestellt. Dadurch verlängert sich die Kontaktzeit, was die Vergleichbarkeit mit anderen Studien womöglich einschränkt. Außerdem fällt eine solche Abnahme des Volumenstroms nicht unbedingt für alle Säulen gleich aus. Dementsprechend können sich die Aufenthaltszeiten in den Säulen unterschiedlich über den Versuchszeitraum verlängern, was die Vergleichbarkeit weiter verringert.
- Der Durchsatz von Bodensäulen sollte entsprechend der beschriebenen Volumenstromschwankungen gravimetrisch überwacht werden. Eine reine periodische Überwachung per kurzzeitiger volumetrischer Bestimmung des Volumenstroms kann zu unerwünschten Ungenauigkeiten führen, da eine etwaige Volumenstromabnahme nicht zwangsläufig konstant stattfindet.
- Das verwendete Filtermaterial muss mit Bedacht ausgewählt werden. Unterschiedliche Materialien (natürliche, technische Sande, Mischungen, Bodenproben, Seesedimente) können zu völlig unterschiedlichen Spurenstoffentfernungen führen. Demzufolge sind Studien mit verschiedenen Materialien nur äußerst schwierig miteinander zu vergleichen.
- Insbesondere steriles oder wenig bewachsenes/eingefahreneres Material ist für Schelltests ungeeignet. Solche Materialien bedingen extrem lange Einlaufzeiten von möglicherweise mehreren hundert Tagen, was für Schnelltests äußerst ungünstig ist.
- Das Filtermaterial muss zudem hinsichtlich der zu untersuchenden Redoxbedingungen gewählt werden. So stellen sich in Abhängigkeit des Materials völlig unterschiedliche Bedingungen ein. Mit bestimmten Materialien ließen sich oxische Bedingungen über weite Teile der untersuchten Bodensäulen aufrechterhalten. Hingegen ergaben sich z. B. in Uferkernen stark anoxische Bedingungen über nahezu die gesamte Säulenlänge.
- Kleinsäulen unterliegen teils starken Schwankungen, da diese Systeme vergleichsweise anfällig für selbst kleine Störungen (z. B. Redoxbedingungen im Zulauf oder Lecks, Schwankungen der Zulaufkonzentrationen etc.) sein können. Besonders belastbare/robuste Beobachtungen können daher i. d. R. nur mit größeren Systemen gemacht werden, was den Aufwand erhöht.
- Auftretende Schwankungen in den Abbauleistungen können nicht immer zufriedenstellend geklärt werden. Auch vor diesem Hintergrund eignen sich größere und robustere Systeme daher besser.



## 7 Literatur

- Abegglen C., Escher B., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter P., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R. & Rensch D. (2009). Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Dübendorf (Schweiz), eawag.
- Altmann J., Massa L., Sperlich A., Gnirss R. & Jekel M. (2016) UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Res.* 94, 240-245.
- Altmann J., Ruhl A.S., Sauter D., Pohl J. & Jekel M. (2015a) How to dose powdered activated carbon in deep bed filtration for efficient micropollutant removal. *Water Res.* 78, 9-17.
- Altmann J., Ruhl A.S., Zietzschmann F. & Jekel M. (2014) Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185-193.
- Altmann J., Sperlich A. & Jekel M. (2015b) Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Res.* 84, 58-65.
- Anumol T., Sgroi M., Park M., Roccaro P. & Snyder S.A. (2015) Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. *Water Res.* 76, 76-87.
- Aschermann G., Zietzschmann F. & Jekel M. (2018) Influence of dissolved organic matter and activated carbon pore characteristics on organic micropollutant desorption. *Water Res.* 133, 123-131.
- Baumgarten B. (2013). Entfernung von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage. *Water Quality Control.* Berlin, Technische Universität Berlin. Dr.-Ing.
- Baumgarten B., Jahrig J., Reemtsma T. & Jekel M. (2011) Long term laboratory column experiments to simulate bank filtration: Factors controlling removal of sulfamethoxazole. *Water Res.* 45, 1, 211-220.
- Baus C., Sacher F. & Brauch D. (2004). Oxidation of iodinated X-ray contrast media in water samples – results of laboratory scale experiments. *Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Saarow.*
- Bayarsaikhan U., Filter J., Gernert U., Jekel M. & Ruhl A.S. (2018) Fate of leaf litter deposits and impacts on oxygen availability in bank filtration column studies. *Environ Res* 164, 495-500.
- Bayarsaikhan U., Ruhl A.S. & Jekel M. (2016) Characterization and quantification of dissolved organic carbon releases from suspended and sedimented leaf fragments and of residual particulate organic matter. *Sci Total Environ* 571, 269-274.
- Benner J., Salhi E., Ternes T. & von Gunten U. (2008) Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Res.* 42, 12, 3003-3012.
- Benstoem F., Nahrstedt A., Boehler M., Knopp G., Montag D., Siegrist H. & Pinnekamp J. (2017) Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater-A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere* 185, 105-118.
- Böhler M. & et al. (2017) Projekt ReTREAT. Untersuchungen zu Verfahren für die biologische Nachbehandlung nach Ozonung. *AQUA & GAS* 5, 54-63.

- Buffle M.O., Schumacher J., Meylan S., Jekel M. & von Gunten U. (2006) Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O<sub>3</sub> dose, pH, DOM and HO center dot-scavengers on ozone decomposition and HO center dot generation. *Ozone-Sci Eng* 28, 4, 247-259.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. & Ross A.B. (1988) Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals (.OH./O<sup>-</sup>) in Aqueous-Solution. *J Phys Chem Ref Data* 17, 2, 513-886.
- Corwin C.J. & Summers R.S. (2010) Scaling Trace Organic Contaminant Adsorption Capacity by Granular Activated Carbon. *Environ Sci Technol* 44, 14, 5403-5408.
- Crittenden J.C., Berrigan J.K. & Hand D.W. (1986) Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 58, 4, 312-319.
- Crittenden J.C., Reddy P.S., Arora H., Trynoski J., Hand D.W., Perram D.L. & Summers R.S. (1991) Predicting Gac Performance with Rapid Small-Scale Column Tests. *J Am Water Works Ass* 83, 1, 77-87.
- Dittmar S., Ruhl A.S. & Jekel M. (2017). Untersuchung von Modellstoffen zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz in gereinigten Abwässern. Jahrestagung 2017 - Wasserchemische Gesellschaft. Jahrestagung 2017 - Wasserchemische Gesellschaft, Donaueschingen.
- Dittmar S., Zietzschmann F., Mai M., Worch E., Jekel M. & Ruhl A.S. (2018) Simulating Effluent Organic Matter Competition in Micropollutant Adsorption onto Activated Carbon Using a Surrogate Competitor. *Environ Sci Technol* 52, 14, 7859-7866.
- Dodd M.C., Buffle M.O. & Von Gunten U. (2006) Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environ Sci Technol* 40, 6, 1969-1977.
- Filter J., Jekel M. & Ruhl A.S. (2017) Impacts of Accumulated Particulate Organic Matter on Oxygen Consumption and Organic Micro-Pollutant Elimination in Bank Filtration and Soil Aquifer Treatment. *Water-Sui* 9, 5.
- Freihardt J., Jekel M. & Ruhl A.S. (2017) Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 3, 2542-2551.
- Gerrity D., Gamage S., Jones D., Korshin G.V., Lee Y., Pisarenko A., Trenholm R.A., von Gunten U., Wert E.C. & Snyder S.A. (2012) Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Res.* 46, 19, 6257-6272.
- Gimbel R. & Mälzer H.-J. (1988). Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Oberflächenwässern. *DVGW-Schriftenreihe Wasser* 60 - Wasserwerks- und Trinkwasser-relevante Stoffe. Eschborn, DVGW.
- Grünheid S., Amy G. & Jekel M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* 39, 14, 3219-3228.
- Haltrich W.G. (1988). Methoden zur Erfassung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasserinhaltsstoffen. *DVGW-Schriftenreihe Wasser* 60 - Wasserwerks- und Trinkwasser-relevante Stoffe. Eschborn, DVGW.
- Hellauer K., Mergel D., Ruhl A.S., Filter J., Hubner U., Jekel M. & Drewes J.E. (2017) Advancing Sequential Managed Aquifer Recharge Technology (SMART) Using Different Intermediate Oxidation Processes. *Water-Sui* 9, 3.

- Hennig S. (2018). Spurenstofftransformation in Bodensäulen unter verschiedenen Bedingungen. Water Quality Control. Berlin, Technische Universität Berlin.
- Hobby R. & Gimbel R. (1988). Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie. DVGW-Schriftenreihe Wasser 60 - Wasserwerks- und Trinkwasser-relevante Stoffe. Eschborn, DVGW.
- Huber M.M., Canonica S., Park G.Y. & Von Gunten U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. Environ Sci Technol 37, 5, 1016-1024.
- Hübner U., Keller S. & Jekel M. (2013) Evaluation of the prediction of trace organic compound removal during zonation of secondary effluents using tracer substances and second order rate kinetics. Water Res. 47, 17, 6467-6474.
- Jekel M., Altmann J., Ruhl A.S., Sperlich A., Schaller J., Gnirß R., Miehe U., Staff M., Remy C. & Mutz D. (2016). Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken. Berlin, Technische Universität Berlin.
- Jekel M. & Dott W. (2013). Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. Frankfurt a.M., DECHEMA.
- Jekel M., Dott W., Bergmann A., Dunnbier U., Gnirss R., Haist-Gulde B., Hamscher G., Letzel M., Licha T., Lyko S., Miehe U., Sacher F., Scheurer M., Schmidt C.K., Reemtsma T. & Ruhl A.S. (2015) Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. Chemosphere 125, 155-167.
- Jeong J., Jung J., Cooper W.J. & Song W.H. (2010) Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes. Water Res. 44, 15, 4391-4398.
- Jin X.H., Peldszus S. & Huck P.M. (2012) Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. Water Res. 46, 19, 6519-6530.
- Kaiser H.P., Koster O., Gresch M., Perisset P.M.J., Jaggi P., Salhi E. & von Gunten U. (2013) Process Control For Ozonation Systems: A Novel Real-Time Approach. Ozone-Sci Eng 35, 3, 168-185.
- Karelid V., Larsson G. & Bjorlenius B. (2017) Effects of recirculation in a three-tank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon. J Environ Manage 193, 163-171.
- Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (2016). Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage.
- König A. (2017). Abiotische und biotische Umsetzungen von Carbamazepin in der anaeroben Uferfiltration. Water Quality Control. Berlin, Technische Universität Berlin. Dr.-Ing.
- Lee Y., Gerrity D., Lee M., Bogaat A.E., Salhi E., Gamage S., Trenholm R.A., Wert E.C., Snyder S.A. & von Gunten U. (2013) Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information. Environ Sci Technol 47, 11, 5872-5881.
- Lee Y., Kovalova L., McArdell C.S. & von Gunten U. (2014) Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. Water Res. 64, 134-148.
- Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Derome C., Buleté A., Vuillet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G. & Rocher V. (2016) Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering 4, 1102-1109.

- Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Deshayes S., Zedek S., Cren-Olive C., Cartiser N., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G. & Rocher V. (2015) Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315-330.
- Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L.F., Abegglen C., Thonney D., Chevre N., Scharer M. & Barry D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *Sci Total Environ* 461-462, 480-498.
- Meinel F., Zietzschmann F., Ruhl A.S., Sperlich A. & Jekel M. (2016) The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 91, 97-103.
- Metzger S. (2010). Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Berlin, Technische Universität Berlin. Dr.-Ing.
- Mezyk S.P., Neubauer T.J., Cooper W.J. & Peller J.R. (2007) Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: Absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions. *J Phys Chem A* 111, 37, 9019-9024.
- MKULNV (2011). Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, Schlussbericht Phase 1 „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“. Essen, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Najm I.N., Snoeyink V.L. & Richard Y. (1991) Effect of Initial Concentration of a Soc in Natural-Water on Its Adsorption by Activated Carbon. *J Am Water Works Ass* 83, 8, 57-63.
- Nanaboina V. & Korshin G.V. (2010) Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species. *Environ Sci Technol* 44, 16, 6130-6137.
- Neumann M.B., Gujer W. & von Gunten U. (2009) Global sensitivity analysis for model-based prediction of oxidative micropollutant transformation during drinking water treatment. *Water Res.* 43, 4, 997-1004.
- Nothe T., Fahlenkamp H. & von Sonntag C. (2009) Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environ Sci Technol* 43, 15, 5990-5995.
- Pinnekamp J., Letzel M. & Palmowski L. (2015). RiSKWa-Leitfaden. Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser. Ergebnisse des Querschnittsthemas Abwassertechnik. Frankfurt am Main, DECHEMA.
- Pohl J. (2017). Pulveraktivkohledosierung in der OWA Tegel zur Spurenstoffentfernung. Berlin, Technische Universität Berlin. Master.
- Rakness K.L., Wert E.C., Elovitz M. & Mahoney S. (2010) Operator-Friendly Technique and Quality Control Considerations for Indigo Colorimetric Measurement of Ozone Residual. *Ozone-Sci Eng* 32, 1, 33-42.
- Real F.J., Benitez F.J., Aceró J.L., Sagasti J.J.P. & Casas F. (2009) Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters. *Ind Eng Chem Res* 48, 7, 3380-3388.
- Schachtler M. & Hubaux N. (2016) BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung - UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. *AQUA & GAS*, 84-93.

- Schindler Wildhaber Y., Mestankova H., Scharer M., Schirmer K., Salhi E. & von Gunten U. (2015) Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Res.* 75, 324-335.
- Sgroi M., Anumol T., Roccaro P., Vagliasindi F.G.A. & Snyder S.A. (2018) Modeling emerging contaminants breakthrough in packed bed adsorption columns by UV absorbance and fluorescing components of dissolved organic matter. *Water Res.* 145, 667-677.
- Soltermann F., Abegglen C., Gotz C. & von Gunten U. (2016) Bromide Sources and Loads in Swiss Surface Waters and Their Relevance for Bromate Formation during Wastewater Ozonation. *Environ Sci Technol* 50, 18, 9825-9834.
- Soltermann F. & et al. (2016) Bromid im Abwasser - Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation. *AQUA & GAS* 10, 64-71.
- Sontheimer H. (1988). Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern. DVGW-Schriftenreihe Wasser 60 - Wasserwerks- und Trinkwasser-relevante Stoffe. Eschborn, DVGW.
- Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S., Frick B.R., Fettig J., Hörner G., Hubele C. & Zimmer G. (1988). Activated Carbon for Water Treatment. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- Sperlich A., Altmann J., Pohl J., Schmitt T. & Gnirß R. (2017a) Großtechnischer Einsatz von Aktivkohle zur Spurenstoffentfernung in einer Oberflächenwasseraufbereitungsanlage. Korrespondenz Abwasser Abfall 64, 10, 889-898.
- Sperlich A., Harder M., Zietzschmann F. & Gnirss R. (2017b) Fate of Trace Organic Compounds in Granular Activated Carbon (GAC) Adsorbers for Drinking Water Treatment. *Water-Sui* 9, 7.
- Stapf M. (2017). Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon. Berlin, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.
- Stapf M., Miehe U. & Jekel M. (2016) Application of online UV absorption measurements for ozone process control in secondary effluent with variable nitrite concentration. *Water Res.* 104, 111-118.
- Swiss Confederation (2016). Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen (ordinance of the UVEK on the review of purification effects by measures for the elimination of organic micro-pollutants in wastewater treatment plants). Das Eidgenössische Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).
- von Sonntag C. & von Gunten U. (2012). Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications, IWA Publishing.
- VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" (2016). Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA).
- VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" (2017). Abklärung Verfahrenseignung Ozonung. Empfehlung, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA).
- Wert E.C., Rosario-Ortiz F.L. & Snyder S.A. (2009) Using Ultraviolet Absorbance and Color To Assess Pharmaceutical Oxidation during Ozonation of Wastewater. *Environ Sci Technol* 43, 13, 4858-4863.

- Wols B.A., Hofman-Caris C.H.M., Harmsen D.J.H. & Beerendonk E.F. (2013) Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.* 47, 15, 5876-5888.
- Worch E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*. De Gruyter, Berlin.
- Wunderlin P., Mestankova H., Salhi E., Schindler Wildhaber Y., Schärer M., Schirmer K. & von Gunten U. (2015) Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. *AQUA & GAS* 7/8.
- Zappatini A. & Götz C. (2015). Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA),: 36.
- Zietzschmann F., Altmann J., Hannemann C. & Jekel M. (2015a) Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 83, 52-60.
- Zietzschmann F., Altmann J., Ruhl A.S., Dünnbier U., Dommisch I., Sperlich A., Meinel F. & Jekel M. (2014a) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Res.* 56, 48-55.
- Zietzschmann F., Altmann J., Ruhl A.S., Dünnbier U., Dommisch I., Sperlich A., Meinel F. & Jekel M. (2014b). Kennzahlen und UV-Absorption zur Pulveraktivkohlebewertung bei der Spurenstoff-Entfernung aus Kläranlagenablauf. Jahrestagung 2014 - Wasserchemische Gesellschaft. Jahrestagung 2014 - Wasserchemische Gesellschaft, Haltern am See.
- Zietzschmann F., Aschermann G. & Jekel M. (2016a) Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents. *Water Res.* 102, 190-201.
- Zietzschmann F., Dittmar S., Splettstößer L., Hunsicker J., Dittmann D., Rößler A., Metzger S., Jekel M. & Ruhl A.S. (2019) Fast empirical lab method for performance projections of large-scale powdered activated carbon re-circulation plants. *Chemosphere* 215, 563-573.
- Zietzschmann F., Mitchell R.-L. & Jekel M. (2015b) Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in adsorption onto powdered activated carbon. *Water Res.* 84, 153–160.
- Zietzschmann F., Müller J., Sperlich A., Ruhl A.S., Meinel F., Altmann J. & Jekel M. (2014c) Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater. *Water Sci Technol* 70, 7, 1271-1278.
- Zietzschmann F., Seis W., Diéguez Alonso A., Aschermann G., Proffit E., Dittmar S., Splettstößer L., Hunsicker J., Dittmann D., Sperlich A., Sebastian Ruhl A.S. & Jekel M. (in Vorbereitung) Relations between organic micro-pollutant & UV254 removals by powdered activated carbon in treated domestic wastewater.
- Zietzschmann F., Stützer C. & Jekel M. (2016b) Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Res.* 92, 180-187.
- Zietzschmann F., Worch E., Altmann J., Ruhl A.S., Sperlich A., Meinel F. & Jekel M. (2014d) Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 65, 297–306.
- Zucker I., Avisar D., Mamane H., Jekel M. & Hubner U. (2016) Determination of oxidant exposure during ozonation of secondary effluent to predict contaminant removal. *Water Res.* 100, 508-516.

## **8 Anhang**

### **8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung**

Dieser Bericht wurde in gemeinsamer Arbeit der genannten Autoren und Autorinnen erstellt. Der Transparenz halber und um Zuständigkeiten sowie etwaige Haftungsausschlüsse eindeutig hervorzuheben, sind folgend die konkreten Beiträge der Autoren und Autorinnen zu den einzelnen Kapiteln aufgeführt. Zur Übersichtlichkeit enthält diese Auflistung nur die ersten beiden Gliederungsebenen. Den redaktionellen Teil und das Lektorat dieses Berichts koordinierten Dr.-Ing. Frederik Zietzschmann, Dr.-Ing. Aki Sebastian Ruhl und Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel; die Formatierung erfolgte durch Dr.-Ing. Frederik Zietzschmann.

Dr.-Ing. Frederik Zietzschmann (Technische Universität Berlin)

- Zusammenfassung/Abstract
- 1 Einleitung
- 2 Pulveraktivkohle (PAK)
  - 2.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden
  - 2.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung unter realen Bedingungen (Labor)
  - 2.3 Surrogate zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz
  - 2.4 PAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 3 Granulierte Aktivkohle (GAK)
  - 3.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden
  - 3.2 Vorhersage der Spurenstoffentfernung
  - 3.3 GAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 5 Biologischer Abbau
- 6 Empfehlungen
  - 6.1 Pulveraktivkohle (PAK)
  - 6.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)
  - 6.4 Biologischer Abbau
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

Dipl.-Ing. Michael Staff (Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH)

- Zusammenfassung
- 4 Ozon
  - 4.1 Reaktionsmechanismen der Ozonung
  - 4.2 Durchführung einer Ozonung im Labormaßstab
  - 4.3 Prüfung der Eignung von internen Substanzen als OH-Radikaltracer
  - 4.4 Sensitivität der Spurenstoffelimination bei Durchführung einer Laborozonung
  - 4.5 Sensitivität der Ozonzehrung bei Durchführung einer Laborozonung
  - 4.6 Repräsentativität von Einzelproben
  - 4.7 Fazit der Voruntersuchungen zur Durchführung von Ozon-Laborversuchen
  - 4.8 Ozon: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 6 Empfehlungen

- 6.3 Ozon
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung
- 8.2 Ozon: Reaktionskonstanten
- 8.3 Ozon: Grundbegriffe
- 8.4 Ozon: Messmethoden
- 8.5 Ozon: Verwendete Formeln
- 8.6 Ozon: Details zu den durchgeföhrten Laborversuchen
- 8.7 Ozon: Antworten der Ökotox-Umfrage

Dr.-Ing. Alexander Sperlich (Berliner Wasserbetriebe)

- Zusammenfassung
- 2 Pulveraktivkohle (PAK)
- 2.4 PAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 3.3 GAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 6 Empfehlungen
- 6.1 Pulveraktivkohle (PAK)
- 6.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

Dr.-Ing. Aki Sebastian Ruhl (Technische Universität Berlin)

- 2 Pulveraktivkohle (PAK)
- 2.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden
- 2.3 Surrogate zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz
- 3 Granulierte Aktivkohle (GAK)
- 3.1 Robustheit und Reproduzierbarkeit von Labormethoden
- 5 Biologischer Abbau
- 6 Empfehlungen
- 6.1 Pulveraktivkohle (PAK)
- 6.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)
- 6.4 Biologischer Abbau
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

Dr.-Ing. Ulf Miehe (Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH)

- Zusammenfassung
- 4 Ozon
- 4.1 Reaktionsmechanismen der Ozonung
- 4.2 Durchführung einer Ozonung im Labormaßstab
- 4.3 Prüfung der Eignung von internen Substanzen als OH-Radikaltracer
- 4.4 Sensitivität der Spurenstoffelimination bei Durchführung einer Laborozonung
- 4.5 Sensitivität der Ozonzehrung bei Durchführung einer Laborozonung
- 4.6 Repräsentativität von Einzelproben
- 4.7 Fazit der Voruntersuchungen zur Durchführung von Ozon-Laborversuchen
- 4.8 Ozon: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit

- 6 Empfehlungen
- 6.3 Ozon
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

Dipl.-Ing. Regina Gnirß (Berliner Wasserbetriebe)

- 2 Pulveraktivkohle (PAK)
- 2.4 PAK: Anwendung, Validierung und Tauglichkeit
- 6 Empfehlungen
- 6.1 Pulveraktivkohle (PAK)
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel (Technische Universität Berlin)

- Zusammenfassung
- 1 Einleitung
- 6 Empfehlungen
- 6.1 Pulveraktivkohle (PAK)
- 6.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)
- 6.3 Ozon
- 6.4 Biologischer Abbau
- 8.1 Beitrags-/Autorenzuordnung

## 8.2 Ozon: Reaktionskonstanten

**Tabelle 1:** Übersicht der Reaktionskonstanten mit Ozon bzw. OH-Radikalen der gemessenen Spurenstoffe; p = protonierte Spezies, n = neutrale Spezies, d = deprotonierte Spezies, \* =  $K_{OH}$  „diffusionskontrolliert“.

Spurenstoff	Abkürzung	Gruppe	$K_{Ozon} [M^{-1}s^{-1}]$	$K_{OH} [10^9 M^{-1}s^{-1}]$	pKa [-]	T [°C]	Quelle
Acesulfam	ACS	Mittel	88	4,55	-	20	(Kaiser et al. 2013)
Amidotrizoesäure	ATS	Langsam	1,0 0,05 -	0,88 $0,54 \pm 0,03$ $0,86 \pm 0,13$	- - -	- - -	(Baus et al. 2004) (Real et al. 2009) (Wols et al. 2013)
Benzotriazol	BTA	Mittel	$500^{pH7,5}$ 35°, 2650 <sup>d</sup> 28°, 3500 <sup>d</sup>	- - 7,6	- 8,2 -	25	(Kaiser et al. 2013) (von Sonntag & von Gunten 2012) (Lee et al. 2014)
Bezafibrat	BEZ	Mittel	$590 \pm 50^d$ -	$7,4 \pm 1,2$ $8,7 \pm 0,9$	3,6 -	20 -	(Huber et al. 2003) (Wols et al. 2013)
Carbamazepin	CBZ	Schnell	300000 <sup>n</sup> -	$8,8 \pm 1,2$ $9,5 \pm 1,0$	- -	20	(Huber et al. 2003) (Wols et al. 2013)
Diclofenac	DCF	Schnell	1000000 -	$7,5 \pm 1,5$ $8,2 \pm 2,6$	4,2 -	20 -	(Huber et al. 2003) (Wols et al. 2013)
4-formylamino-antipyrine	FAA	Schnell	29000	~10	-	22 ± 2	(Lee et al. 2014)
Gabapentin	GAB	Mittel	$220^{pH7}$ 6800 <sup>pH8,5</sup> , 180000 <sup>d</sup>	9,1	9,9	22 ± 2	(Lee et al. 2014)
Gabapentin-Lactam	GPL	Langsam	-	6,9	-	-	(diese Studie)
Iomeprol	IOM	Langsam	< 0,1 <sup>pH7</sup> -	$2,5 \pm 0,5$ $2,0 \pm 0,1$	- -	20–22 -	(Jin et al. 2012) (Jeong et al. 2010)

Spurenstoff	Abkürzung	Gruppe	$K_{O_3}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$K_{OH}$ [10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	pK <sub>a</sub> [-]	T [°C]	Quelle
Iopromid	IOP	Langsam	0,5 < 0,8 -	3,1 3,3 ± 0,6 3,3 ± 0,1	- - -	- 20 -	(Baus et al. 2004) (Huber et al. 2003) (Jeong et al. 2010)
4,5-Methyl-Benzotriazol	MBT	Mittel	164 <sup>p</sup> , 10000 <sup>d</sup> 310 <sup>p</sup> , 38000 <sup>d</sup>	- 8,6	8,5 8,9	- 22 ± 2	(von Sonntag & von Gunten 2012) (Lee et al. 2014)
Metoprolol	MTP	Mittel	2000 ± 600 <sup>OH<sup>7</sup></sup> , 330 <sup>p</sup> , 860000 <sup>d</sup>	7,3 ± 0,2	9,7	20 – 22	(Benner et al. 2008)
Primidon	PRI	Langsam	1,0 ± 0,1 < 10	6,7 ± 0,2 -	- -	- 22 ± 2	(Reai et al. 2009) (Lee et al. 2014)
Sulfamethoxazol	SMX	Schnell	2500000 <sup>d</sup> - 470000 <sup>p</sup> , 570000 <sup>d</sup> -	5,5 ± 0,7 6,3 ± 0,6 - 8,5 ± 0,3	5,7 - - -	20 - - 21 ± 1	(Huber et al. 2003) (Wols et al. 2013) (Dodd et al. 2006) (Mezyk et al. 2007)
Valsartan	VAL	Langsam	38 -	~10, 9,8	- -	22 ± 2 -	(Lee et al. 2014) (diese Studie)
Valsartansäure	VSA	Langsam	-	7,6	-	-	(diese Studie)
Venlafaxin	VLX	Schnell	3200 <sup>p</sup> , 1300000 <sup>d</sup>	8,8 ± 1,5 ~10	- 9,4	- 22 ± 2	(Wols et al. 2013) (Lee et al. 2014)

### 8.3 Ozon: Grundbegriffe

Nachfolgend sollen kurz die Grundzüge und Grundbegriffe bei der Ozonierung von Abwasser erläutert werden. Die verwendeten Bezeichnungen basieren dabei weitestgehend auf den Empfehlungen des RiSKWa-Leitfadens „Abwassertechnik“ (Pinnekamp et al. 2015). Im Gegensatz zu der Adsorption an Aktivkohle wird bei der Ozonung keine physikalische Entfernung der Ausgangssubstanz aus der wässrigen Phase erzielt, sondern die organischen Ausgangssubstanzen werden in zumeist unbekannte **Transformationsprodukte (TP)** überführt. Zur Abgrenzung wird bei der Bildung von Stoffen aus der Reaktion von Ozon mit der Abwassermatrix wie z. B. Bromat oder NDMA von **Oxidationsnebenprodukten (OP)** gesprochen (VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2017). Bei den üblicherweise eingesetzten spezifischen Ozoneinträgen (< 0,9 mgO<sub>3</sub>/mgDOC) ist keine signifikante Mineralisierung, d. h. Transformation eines organischen Moleküls in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, zu erwarten. Der **Eliminationsgrad [%]** beschreibt daher nur die prozentuale Verringerung der Ausgangssubstanz bezüglich der jeweiligen Referenz (z. B. Zulauf Ozonung) und lässt etwaige gebildete TPs unberücksichtigt. Falls die Spurenstoffkonzentration nach einer Behandlungsstufe (z.B. Ozonung) unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (**BG**) liegt, so kann bei der Auswertung eine Differenzierung als **konservativer** bzw. **optimistischer Eliminationsgrad** erfolgen. Für die Berechnung des konservativen Eliminationsgrads werden alle Messwerte unterhalb der BG mit derselben gleichgesetzt, d. h. für C < BG gilt C = BG, was letztlich einer „worst-case“-Betrachtung entspricht. Bei der Berechnung des optimistischen Eliminationsgrads wird hingegen angenommen, dass der Spurenstoff vollständig eliminiert wurde, d. h. für C < BG gilt C = 0. Insbesondere für Spurenstoffe, die bereits im Zulauf der betrachteten Behandlungsstufe in Konzentrationen nahe der BG vorliegen, hängt der konservative Eliminationsgrad primär von der Güte der Analytik und weniger von der stoffspezifischen Reaktivität mit Ozon bzw. den OH-Radikalen ab. Durch eine zusätzliche Angabe des optimistischen Eliminationsgrades kann diese Unschärfe bei der Interpretation der Daten verdeutlicht werden.

Die Ozonmenge wird üblicherweise auf die behandelte Wassermenge bezogen und in mgO<sub>3</sub>/L angegeben. In der Praxis werden jedoch verschiedene Begriffe verwendet, die sich in der Bilanzierung unterscheiden: **Ozondosis (D)**, **Ozoneintrag (E)** und **Ozonzehrung (Z)**. Die **Ozondosis** beschreibt die Ozonmasse, die dem Ozonreaktor zugeführt wird und wird auf den aktuellen Durchfluss bezogen. Bei einem unvollständigen Stoffübergang verlässt ein Teil des zugeführten Ozons den Ozonreaktor als sogenanntes **Restozon** über die Abluft ohne mit den Wasserinhaltsstoffen zu reagieren. Wird diese Ozonmenge bei der Bilanzierung von der Ozondosis abgezogen, ergibt sich der **Ozoneintrag**, welcher der Ozonmenge entspricht, die letztlich für die Oxidation der Wasserinhaltsstoffe zur Verfügung steht. Als **Ozonzehrung** wird die Ozonmenge bezeichnet, die bis zu dem jeweiligen Zeitpunkt mit den Wasserinhaltsstoffen reagieren konnte. Bei vollständiger Abreaktion des Ozons liegt kein gelöstes Ozon mehr vor, so dass die Ozonzehrung dem Ozoneintrag entspricht. Zur Berücksichtigung der Wassermatrix, wird die Ozondosis bzw. der Ozoneintrag auf den gelösten organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) im Zulauf der Ozonierung normiert. Entsprechend ergibt sich darauf die **spezifische Ozondosis (D<sub>DOC</sub>)** bzw. der **spezifische Ozoneintrag (E<sub>DOC</sub>)** und wird in mgO<sub>3</sub>/mgDOC angegeben. Bei Anwesenheit von Nitrit im Zulauf der Ozonung muss die zusätzliche Ozonzehrung durch die Oxidation von Nitrit zu Nitrat bei der Bilanzierung berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der 1:1 stöchiometrischen Reaktion werden somit 3,4 mgO<sub>3</sub>/mg-N verbraucht (von Sonntag & von Gunten 2012).

Zur Anpassung der Ozondosis an eine variierende Wassermatrix (z. B. DOC, Nitrit, ...) können bei einer großtechnischen Umsetzung unterschiedliche EMSR – Konzepte angewendet werden (Stapf 2017). Die durchflussproportionale Steuerung (d. h. Verwendung einer konstanten Ozondosis) wird häufig als Standardverfahren für kleine Anlagen unter 100.000 EW und ohne starke Schwankungen des DOC angesehen (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW 2016; Stapf 2017). Im Falle einer signifikanten Verdünnung des Abwassers durch Regen kommt es ohne eine entsprechende Anpassung der Ozondosis aufgrund des verringerten Ozonbedarfs zu einer Überdosierung. Um dies zu vermeiden kann die Ozondosis an den SAK<sub>254</sub> bzw. den DOC im Zulauf der Ozonung angepasst werden, was eine entsprechende Onlinemesstechnik voraussetzt. Als Alternative dazu hat sich die **relative Abnahme des SAK<sub>254</sub> ( $\Delta$ SAK<sub>254</sub>)** durch den Ozonungsprozess als Indikator für die Spurenstoffelimination bzw. zur Überwachung des Ozonanlagenbetriebs bewährt (VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2016; Stapf 2017) und kann auch zur Regelung der Ozondosis eingesetzt werden (Jekel et al. 2016; Schachtler & Hubaux 2016; Stapf et al. 2016).

## 8.4 Ozon: Messmethoden

In der nachfolgenden Tabelle sind die verwendeten Messmethoden in Kürze aufgeführt. So weit nicht anders vermerkt wurden zur Probenfiltration 0,45 µm Cellulosenitratfilter verwendet.

**Tabelle 2: Übersicht verwendeter Messmethoden.**

Parameter	Methode
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	thermisch-katalytische Oxidation und Messung des entstehenden CO <sub>2</sub> mittels NDIR gemäß DIN EN 1484 (varioTOC Cube, Elementar Analysensysteme)

Parameter	Methode
UV-Vis-Spektrum, SAK <sub>254</sub> , SAK <sub>600</sub>	Messung des UV-Vis-Spektrums bzw. SAK <sub>254</sub> in 1 cm Quarz-Küvette mittels Zweistrahloptometer (Lambda 12, Perkin Elmer). Für die Messung der Indigo-Lösung bei 600 nm wurde aus praktischen Gründen ein anderes Photometer verwendet (Einstrahlphotometer, Ultrospec 3000, Pharmacia Biotech).
Nitrit	Nitrit wurde mittels Fließ-Injektions-Analyse (FIA) durch die Reaktion mit Sulfanilamid und NED photometrisch gemäß DIN ISO 15923-1 bestimmt.
pH	Messung mit Labor-pH-Meter (Modell 537, WTW)
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	Küvettentest (LCK314, 15 – 150 mg/L, Hach), Messung mit DR5000 (Hach)
Bromid	Bestimmung mittels HPLC-Ionenchromatographie mit UV-Detektor (210 nm) gemäß DIN EN ISO 10304-1. Zur Auftrennung wurde eine Analytiksäule mit vorgesetzter Schutzsäule verwendet (Dionex IonPac AS/AG 23-4µm). Als Eluent wurde eine Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Lösung verwendet ( $Q = 0,75 \text{ ml/min}$ ). Das Probeninjektionsvolumen betrug 100 µL.
Bromat	Bestimmung mittels HPLC-MS/MS-System (TSQ Vantage, Thermo Scientific) unter Verwendung von <sup>18</sup> O gelabeltem Bromat als interner Standard. Probenzugabe als Direktinjektion. Eingesetzte Analytiksäule: "Synergi™ Max-RP" (4 µm, phenomenex). Die Datenauswertung erfolgte mittels der Software Xcalibur 2.1. Weitere Details zur verwendeten Methode siehe [2].
Organische Spurenstoffe	Bestimmung mittels HPLC-MS/MS-System (SQ Vantage, Thermo Scientific) unter Verwendung interner Standards .Probenzugabe als Direktinjektion, Analytiksäule: XSelect HSS T3 (2,5 µm, 2,1 * 50 mm, Waters, USA)
Gelöstes Ozon, Ozonexposition	Bestimmung durch Entfärbung von Indigotrisulfonat bei 600 nm ( $\epsilon = 20.000 \text{ L/(mol*cm)}$ ) in Anlehnung an DIN 38408-3. Die 1 mM-Indigo-Stammlösung wurde i. d. R. kurz vor der Versuchsdurchführung erstellt und ansonsten in einer Braunglasflasche im Kühlschrank (ca. 7°C) gelagert, da die Lösung nicht über einen längeren Zeitraum stabil ist (Rakness et al. 2010).  Die Ozonexposition [mol*s] entspricht dem zeitlichen Integral der gelöst-Ozonkonzentration in der behandelten Abwasserprobe bis zu vollständigen Abreaktion des Ozons. Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der gelöst-Ozonkonzentration wurde analog zu der von (Zappatini & Götz 2015) beschrieben Methode vorgegangen. Nach Zugabe des Starkwassers wurde mittels Dispenser in regelmäßigen zeitlichen Abständen jeweils 2 ml der ozonhaltigen Wasserprobe entnommen und Glasfläschchen (1 St. pro Probe) mit vorgelegter Indigolösung (2 ml) zugegeben und vorsichtig geschwenkt. Der Zeitpunkt der Probenentnahme seit der Starkwasserzugabe sowie die Wassertemperatur zu Beginn des Zehrungsversuchs wurden dokumentiert. Zur Ermittlung des Referenzwerts der Indigolösung wurde analog verfahren, wobei anstelle der ozonhaltigen Abwasserprobe destilliertes Wasser zugegeben wurde. Durchführung als Triplikat und Verwendung des Mittelwerts des jeweiligen SAK <sub>600</sub> .



**Abbildung 59: Entfärbung der Indigo-Lösung in Abhängigkeit der Ozonkonzentration (Beispiel).**

Parameter	Methode
OH-Radikalexposition	<p>Die OH-Radikalexposition kann im Gegensatz zur Ozonexposition nicht direkt, sondern nur durch die Abnahme von Tracersubstanzen bestimmt werden. Als Tracer eignen sich prinzipiell alle Substanzen, die nicht bzw. nur marginal mit Ozon reagieren und deren Reaktionskonstante mit den OH-Radikal(en) (<math>K_{OH}</math>) bekannt ist. Üblicherweise wird als Tracer para-Chlorbenzoësäure (para-chlorobenzoic acid, pCBA) verwendet, da dieser schnell mit OH-Radikal(en) (<math>K_{O3} = 5 * 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math>) jedoch sehr langsam mit direkt mit Ozon (<math>K_{O3} = 0,15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math>) reagiert. Die Ausgangskonzentration nach Zugabe von pCBA zur Probe liegt üblicherweise im Bereich von 100 – 160 µg/L, d. h. in der Größenordnung von 1 µM (Lee et al. 2013; Zappatini &amp; Götz 2015; Zucker et al. 2016).</p> <p>Im Rahmen des Projekts wurde auf die Zugabe eines externen Tracers wie pCBA verzichtet und stattdessen die Abnahme von Substanzen ausgewertet, die sehr langsam mit Ozon reagieren und bereits in der Abwasserprobe vorhanden sind. Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten OH-Radikalexposition konnte u. a. anhand der Abnahme von Iopromid und Primidon im Vergleich zu pCBA bestätigt werden [6]. Neben dem verringerten Arbeitsaufwand (kein spiking und Messung von pCBA notwendig) lässt sich diese Vorgehensweise auch nachträglich auf die Auswertung von Daten aus Pilot- bzw. großtechnische Untersuchungen ausweiten. Diese Vorgehensweise ist natürlich nur möglich, wenn geeignete OH-Radikaltracer in ausreichenden Konzentrationen im zu untersuchenden Abwasser vorliegen.</p>

## 8.5 Ozon: Verwendete Formeln

Die Berechnungsformeln zur Auswertung der Laborversuche sind in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3: Verwendete Formeln zur Auswertung der Laborversuche.**

### Batch-Ozonung:

Ozondosis	[mgO <sub>3</sub> /L]	$D_{SW} = \frac{V_{SW} * C_{O3,SW}}{V_{Probe}}$
Ozoneintrag	[mgO <sub>3</sub> /L]	$E_{SW} \approx D_{SW}$
Gesamtvolumen	[ml]	$V_{ges} = V_{Probe} + V_{Starkwasser}$
Verdünnungsfaktor*	[·]	$df = \frac{V_{Probe}}{V_{ges}}$
Elimination*	[%]	$\Delta X = \left(1 - \frac{C_{x,end}}{C_{x,start} * df}\right) * 100$

### Semi-Batch-Ozonung:

Ozondosis	[mgO <sub>3</sub> /L]	$D_{SB} = \int \frac{Q_{gas,zu} * C_{O3,gas,zu}}{V_{Probe}} dt$
Ozoneintrag	[mgO <sub>3</sub> /L]	$E_{SB} = D_{SB} - \int \frac{Q_{gas,zu} * C_{O3,gas,zu}}{V_{Probe}} dt$
Elimination	[%]	$\Delta X = \left(1 - \frac{C_{x,end}}{C_{x,0}}\right) * 100$

## Großtechnisch/Pilot:

Ozondosis	[mgO <sub>3</sub> /L]	$D_{GT} = \frac{Q_{gas,zu} * C_{O3,gas,zu}}{Q_{aq}}$
Ozoneintrag	[mgO <sub>3</sub> /L]	$E_{GT} = D_{GT} - \frac{Q_{gas,ab} * C_{O3,gas,ab}}{Q_{aq}}$
Elimination	[%]	$\Delta X = \left(1 - \frac{C_{x,ab}}{C_{x,zu}}\right) * 100$

## Allgemein:

DOC-spezifischer Ozoneintrag	[mgO <sub>3</sub> /mgDOC]	$E_{DOC} = \frac{E_{DOC}}{C_{DOC,zu}}$
Nitrit-korrigierter spez. Ozoneintrag	[mgO <sub>3</sub> /mgDOC]	$E_{DOC,korr} = E_{DOC} - 3,43 \left( \frac{C_{Nitrit-N,zu} - C_{Nitrit-N,ab}}{C_{DOC,zu}} \right)$

### Mit:

$Q_{gas,zu/ab}$	Volumenstrom Zu- bzw. Abgas [m <sup>3</sup> /h]
$Q_{aq}$	Volumenstrom Ozonanlage [m <sup>3</sup> /h]
$C_{O3,gas,zu/ab}$	Ozonkonzentration im Zu- bzw. Abgas [gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> ]
$C_{O3,SW}$	Ozonkonzentration im Starkwasser [mgO <sub>3</sub> /L]
$V_{SW}$	Volumen zugegebenes Starkwasser [L]
$V_{Probe}$	Probenvolumen [L]
$C_{x,ab,zu}$	Stoffkonzentration im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung [mg/L bzw. 1/m bei SAK <sub>254</sub> ]
$C_{x,start/end}$	Stoffkonzentration vor bzw. nach Ozonierung der Probe [mg/L bzw. 1/m bei SAK <sub>254</sub> ]

\*) Berücksichtigung der Probenverdünnung durch die Starkwasserzugabe bei der Bilanzierung bzw. Berechnung der Spurenstoffelimination.

## 8.6 Ozon: Details zu den durchgeführten Laborversuchen

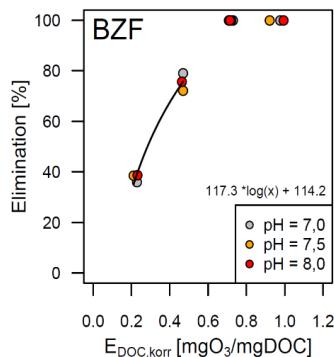
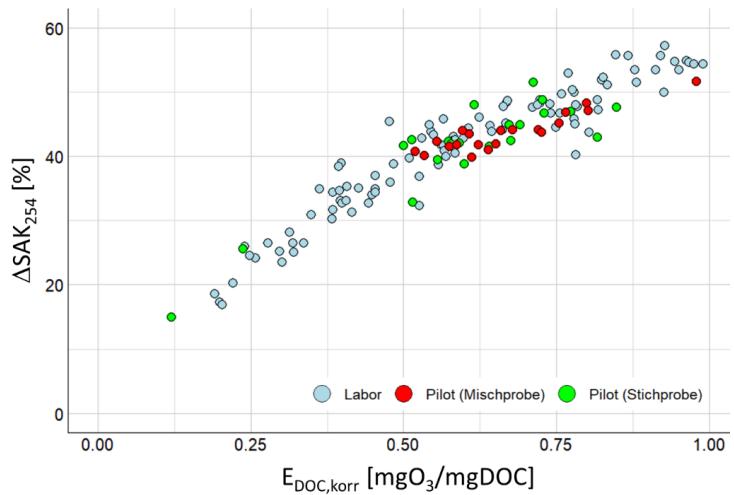
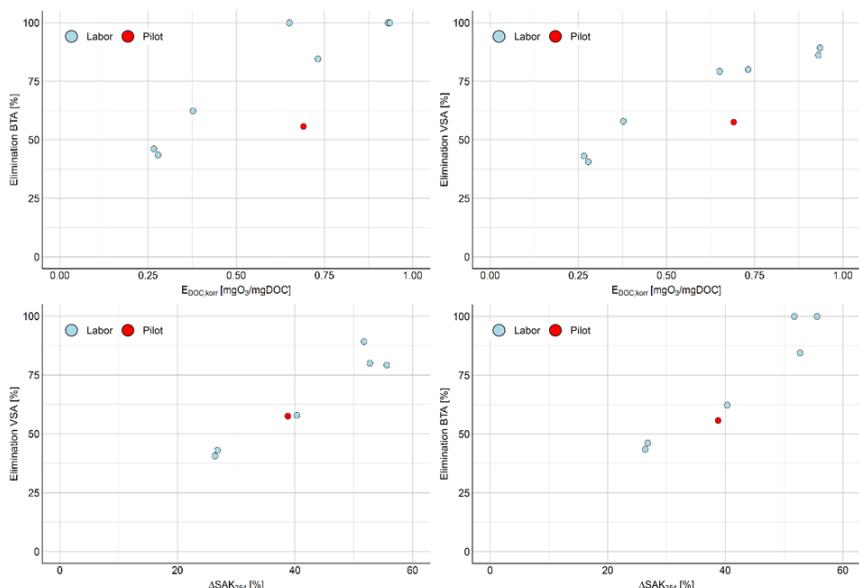


Abbildung 60: Vergleich der erzielten Spurenstoffelimination von Bezafibrat (BZF) durch Batch-Ozonierung (var. Verdünnung) derselben Wasserprobe mit zuvor angepasstem pH-Wert.



**Abbildung 61:** Gegenüberstellung der mittels Pilotanlage bzw. im Labor ermittelten relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta\text{SAK}_{254}$ ) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags.



**Abbildung 62:** Standort N; Gegenüberstellung der mittels einer großtechnischen Ozonung (Legende: Pilot) bzw. im Labor ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta\text{SAK}_{254}$ ).

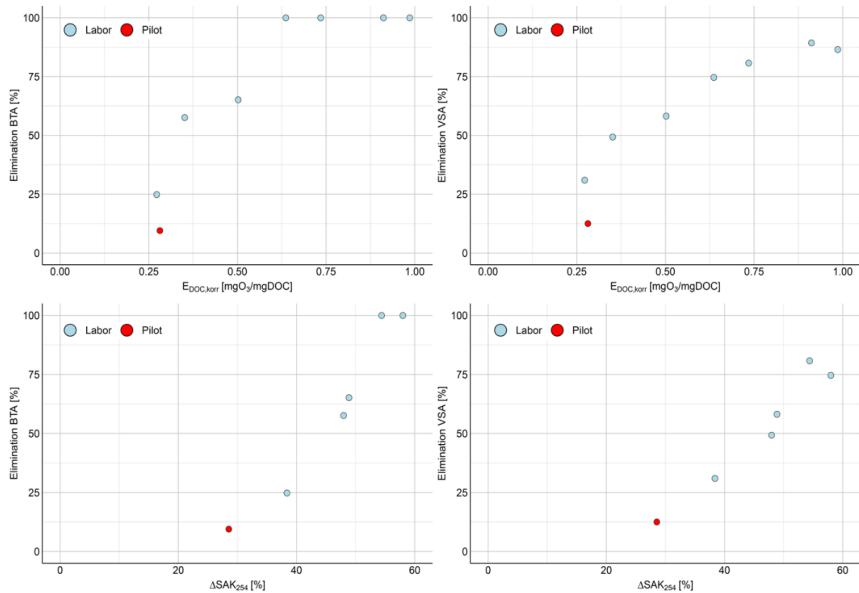


Abbildung 63: Standort O; Gegenüberstellung der mittels einer großtechnischen Ozonung (Legende: Pilot) bzw. im Labor ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta SAK_{254}$ ).

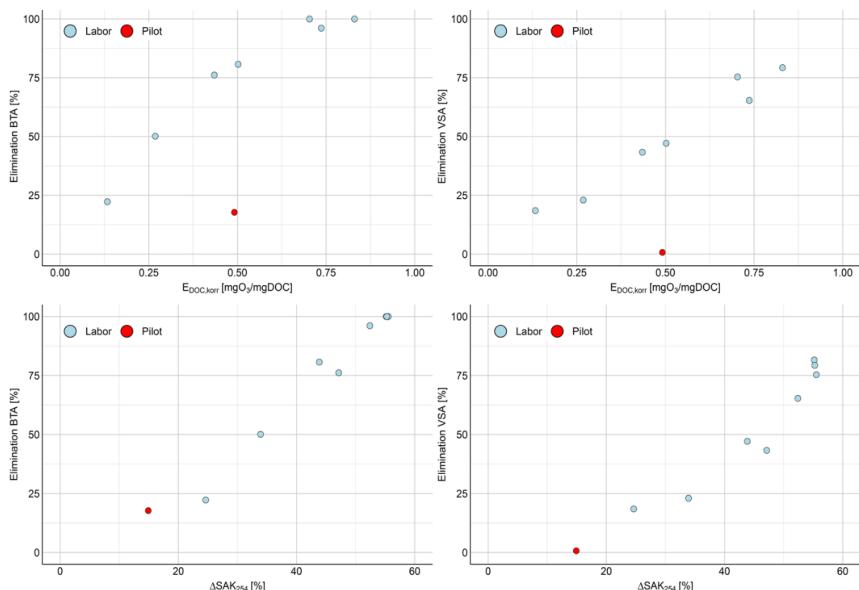
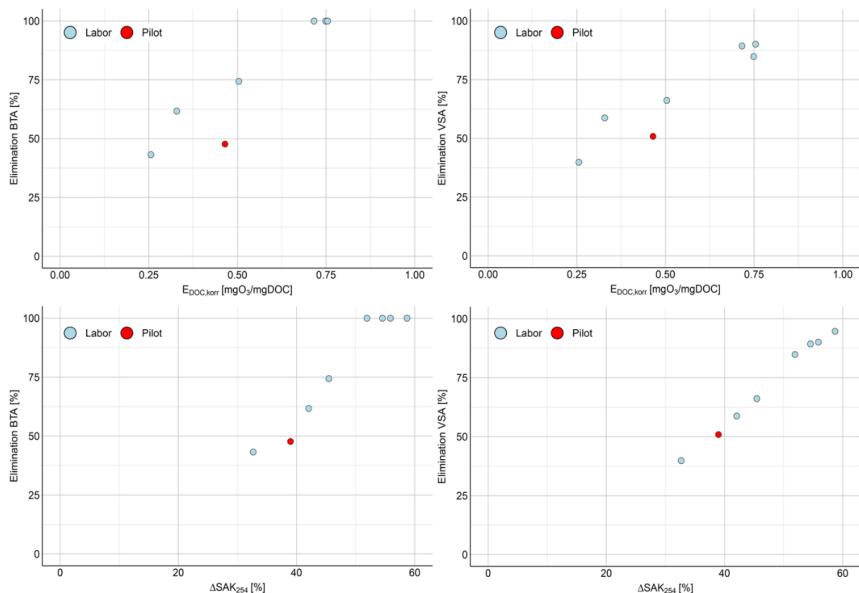


Abbildung 64: Standort P; Gegenüberstellung der mittels einer großtechnischen Ozonung (Legende: Pilot) bzw. im Labor ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta SAK_{254}$ ).

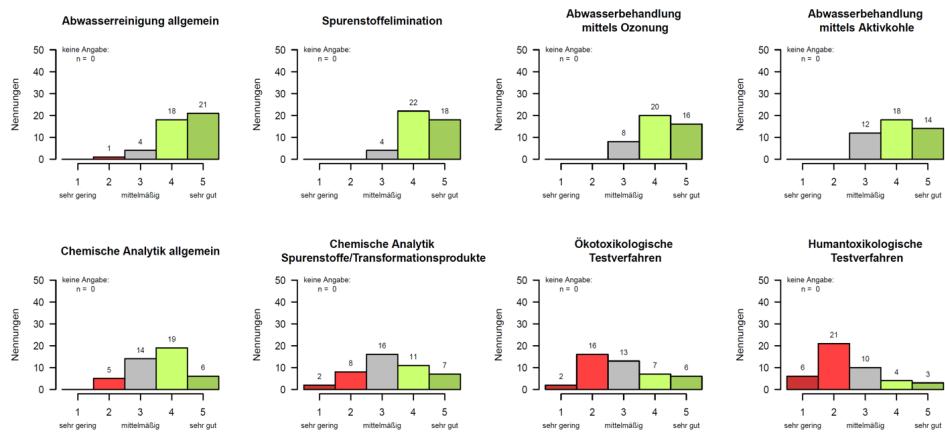


**Abbildung 65: Standort Q; Gegenüberstellung der mittels einer großtechnischen Ozonung (Legende: Pilot) bzw. im Labor ermittelten Spurenstoffelimination von Benzotriazol (BTA) und Valsartansäure (VSA) bezüglich des spezifischen Ozoneintrags bzw. der relativen SAK<sub>254</sub>-Abnahme ( $\Delta SAK_{254}$ ).**

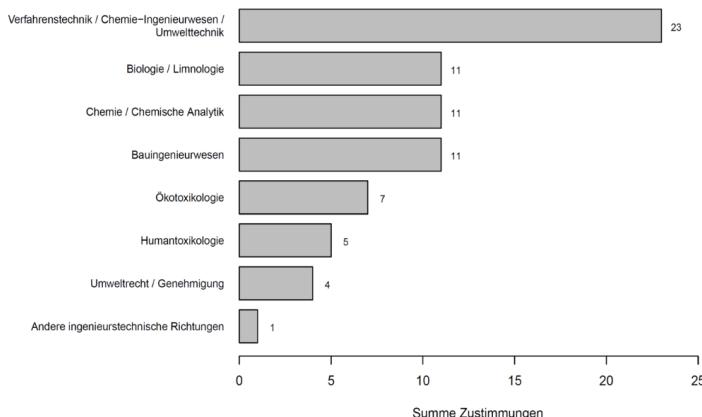
**Tabelle 4: Übersicht der analysierten Nitrosamine.**

Name	Abkürzung	BG
N-Nitrosodimethylamin	NDMA	5 ng/L
N-Nitrosoethylmethylamin	NEMA	10 ng/L
N-Nitrosodiethylamin	NDEA	10 ng/L
N-Nitrosodi-n-propylamin	NDPA	5 ng/L
N-Nitrosodi-n-butylamin	NDBA	5 ng/L
N-Nitrosopiperidin	NPIP	5 ng/L
N-Nitrosopyrrolidin	NPYR	5 ng/L
N-Nitrosomorpholin	NMOR	5 ng/L

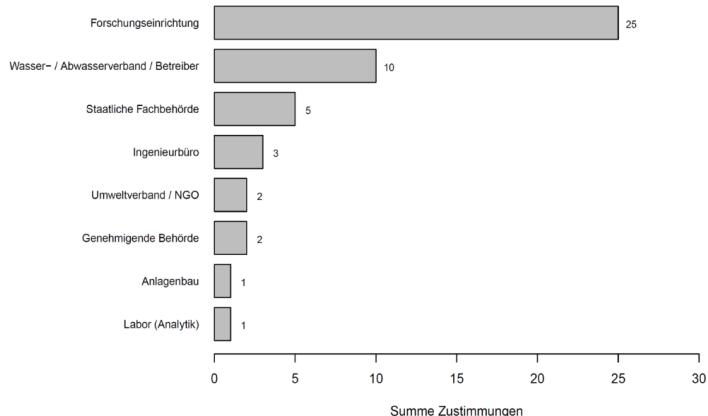
## 8.7 Ozon: Antworten der Ökotox-Umfrage



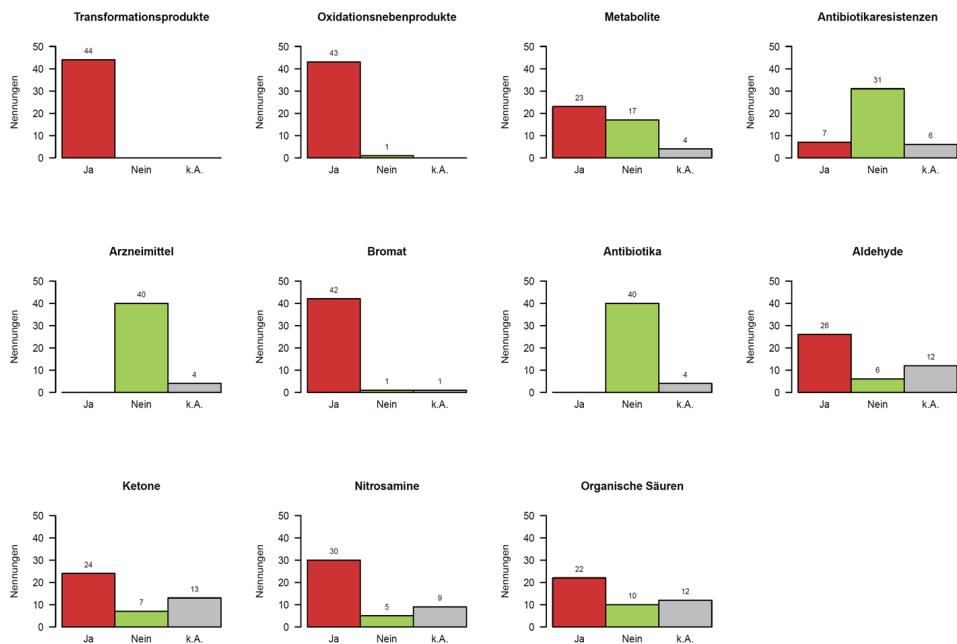
**Abbildung 66:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf Frage 1: Bitte bewerten Sie Ihren eigenen Kenntnisstand zu folgenden Themen.



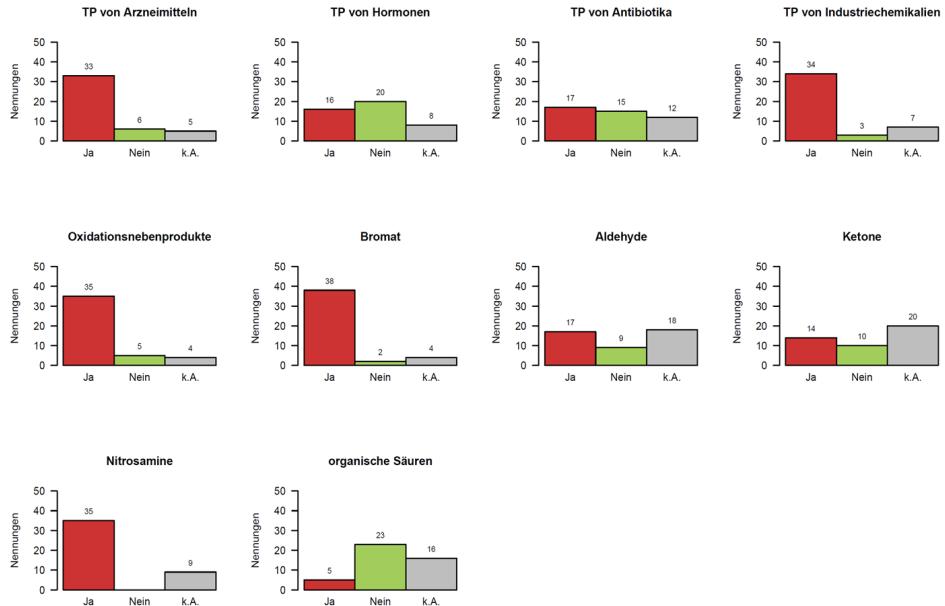
**Abbildung 67:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Welchen fachlichen Hintergrund haben Sie?“ (Mehrfachangaben waren möglich).



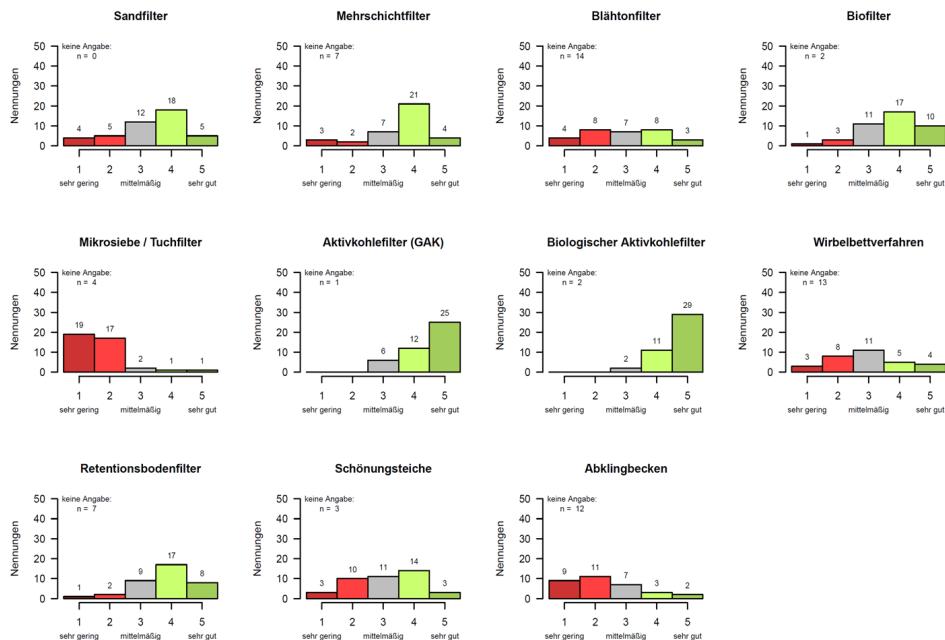
**Abbildung 68: Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „In welcher Art von Einrichtung arbeiten Sie?“ (Mehrfachangaben waren möglich).**



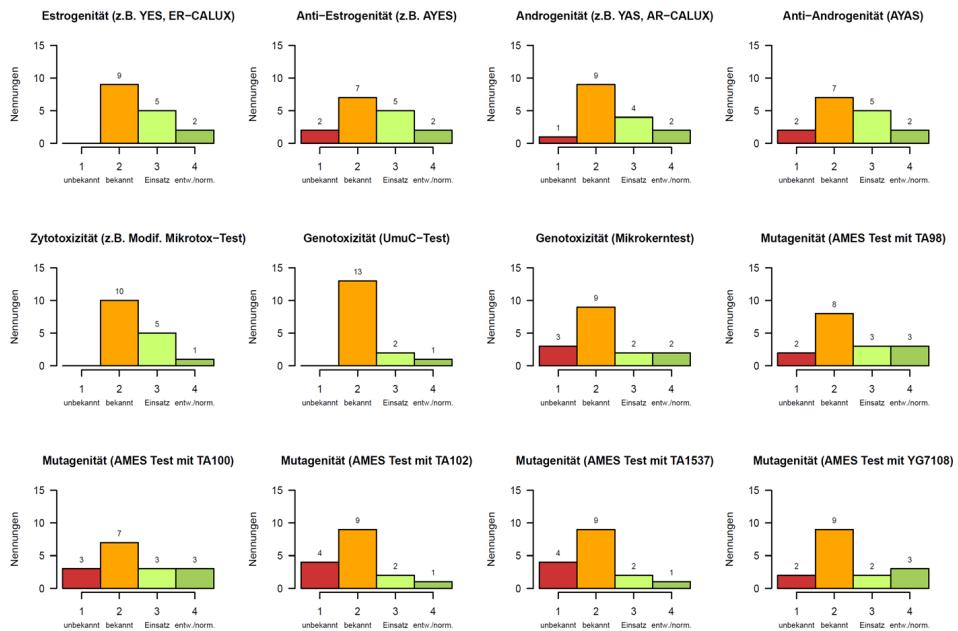
**Abbildung 69: Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Erwarten Sie bei der Ozonung von gereinigtem Abwasser die Bildung folgender Verbindungen?“**



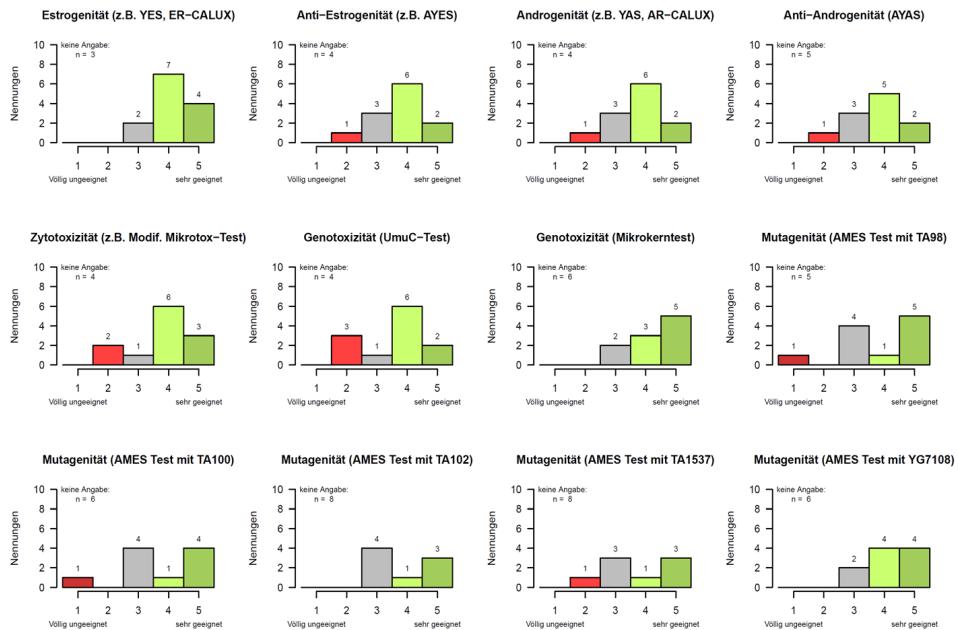
**Abbildung 70:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Erwarten Sie toxikologische Wirkungen von folgenden bei der Ozonung (möglicherweise) gebildeten Verbindungen?“. TP = Transformationsprodukte.



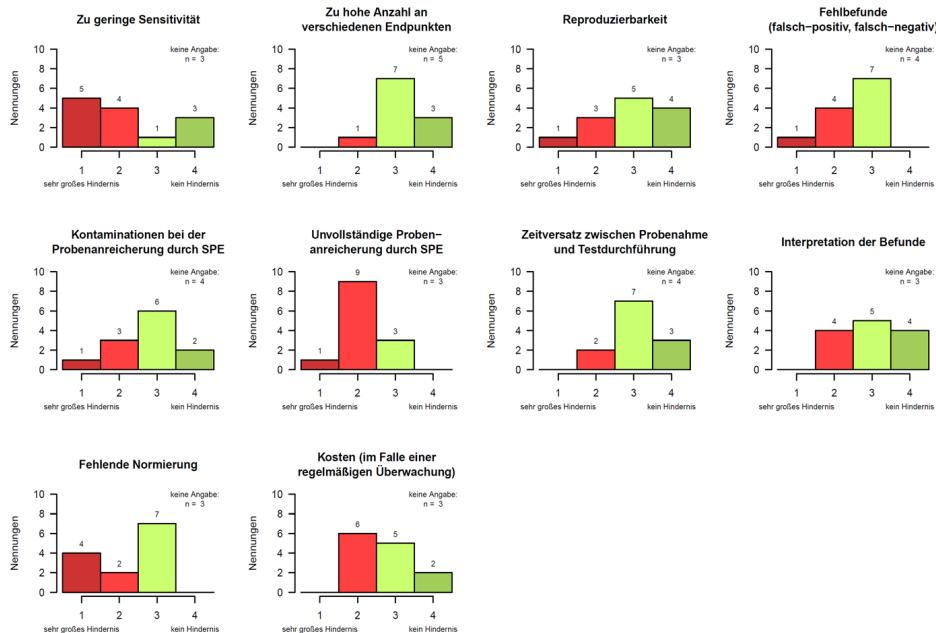
**Abbildung 71:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Was denken Sie: Wie gut sind die folgenden nachgeschalteten Verfahren Ihrer Meinung nach geeignet, um die möglicherweise durch Ozonung gebildeten toxikologisch wirksamen Verbindungen wieder zu entfernen oder biologisch abzubauen?“.



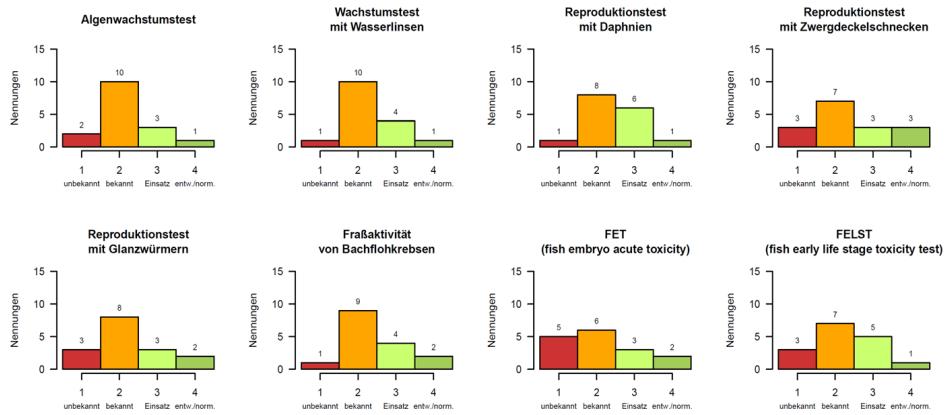
**Abbildung 72:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Welche der folgenden Endpunkte von In-vitro-Tests sind Ihnen vertraut?“. Vollständige Antwortauswahl: unbekannt = „Test/Endpunkt ist mir unbekannt“, bekannt = „Test/Endpunkt ist mir aus der Literatur / von Projektpartnern bekannt“, Einsatz = „Test/Endpunkt wird von mir bzw. meinen Mitarbeitern regelmäßig eingesetzt“, entw./norm = „Test/Endpunkt wurde von mir bzw. meinen Mitarbeitern entwickelt / normiert“.



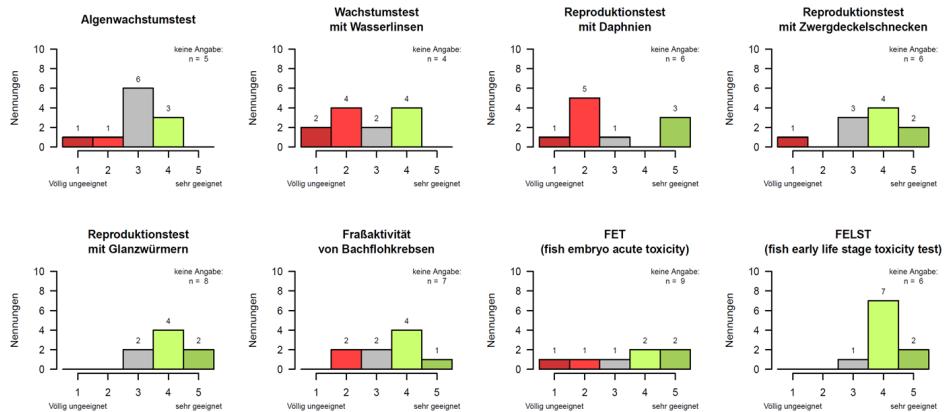
**Abbildung 73:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Wie schätzen Sie die Eignung der folgenden Endpunkte von In-vitro-Tests zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung auf einer Skala von 1 bis 5 ein?“.



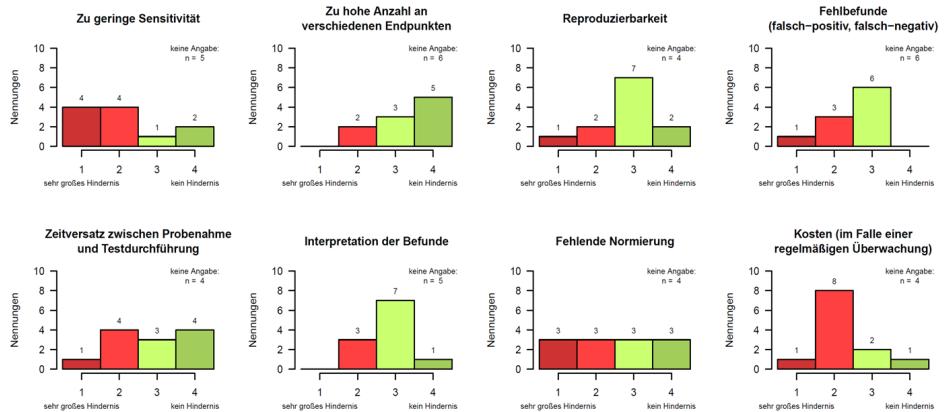
**Abbildung 74:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „In welchem Umfang stellen folgende Fehlerquellen ein Hindernis für die Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigung durch biologische In-vitro Testverfahren dar?“.



**Abbildung 75:** Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Welche der folgenden Endpunkte von In-vivo-Tests sind Ihnen vertraut?“. Vollständige Antwortauswahl: unbekannt = „Test/Endpunkt ist mir unbekannt“, bekannt = „Test/Endpunkt ist mir aus der Literatur / von Projektpartnern bekannt“, Einsatz = „Test/Endpunkt wird von mir bzw. meinen Mitarbeitern regelmäßig eingesetzt“, entw./norm = „Test/Endpunkt wurde von mir bzw. meinen Mitarbeitern entwickelt / normiert“.



**Abbildung 76: Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „Wie schätzen Sie die Eignung der folgenden Endpunkte von In-vivo-Tests zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung auf einer Skala von 1 bis 5 ein?“.**



**Abbildung 77: Antworten aller Teilnehmer der Onlineumfrage auf die Frage „In welchem Umfang stellen folgende Fehlerquellen ein Hindernis für die Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigung durch biologische In-vivo Testverfahren dar?“.**

Nachfolgend sie die Freitextantworten zu den jeweiligen Fragen der Ökotox-Umfrage aufgeführt. Um eine Zuordnung von aufeinander aufbauenden Antworten nachzuvollziehen, wurden die umfrageinternen Identifikationsnummern (ID) mit angegeben.

**Frage: „Welche Verbindungen können sich Ihrer Meinung nach zusätzlich bei der Ozonung von gereinigtem Abwasser bilden?“**

- (ID: 47420396) Epoxide
- (ID: 47453225) N-oxide, Hydroxylierte Produkte
- (ID: 47455978) Chromat, Freisetzung Metalle
- (ID: 47575052) Zahlreiche Transformationsprodukte
- (ID: 47584804) Es kann sich eine Selektion von Antibiotika-resistenten Bakterien zeigen

- (ID: 47590689) Nitrit
- (ID: 47592560) Transformationsprodukte
- (ID: 47618780) Oxide
- (ID: 47917690) N-oxide, hydroxylamine, nitrosoverbindungen, sulfoxide
- (ID: 47981874) BDOC

**Frage:** „Welche weiteren bei der Ozonung gebildeten Verbindungen können Ihrer Meinung nach toxikologisch wirksam sein?“

- (ID: 47424224) Ich finde den Begriff Toxikologisch sehr unpräzies; humantoxisch, Gewässer ökologisch; akut toxisch?
- (ID: 47679174) Tramadol-N-oxid

**Frage:** „Wie schätzen Sie die Eignung der folgenden Endpunkte von In-vitro-Tests zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung auf einer Skala von 1 bis 5 ein?“:

- (ID: 47420522) "Test 1–4 sind nur geeignet um die Leistungsfähigkeit der Reinigung zu überprüfen. Mit Ihnen kann NICHT untersucht werden ob sich toxische Transformationsprodukte bilden. Test 5–12 sind hingegen geeignet um die Bildung von toxischen Transformationsprodukten zu überwachen. Wir haben regelmässig den AMES Test TA98 und 100 eingesetzt um zu überprüfen ob eine Ozonierung für eine Kläranlage in Frage kommt oder nicht. Wir haben noch gute Erfahrungen mit dem kombinierten Algenteest zur Überwachung der Leistungsfähigkeit gemacht. Zusätzlich verwenden wir auch einen chronischen Reproduktionstest mit Ceriodaphnia dubia um einen Test in der Batterie zu haben der einen gesamtheitlichen Ansatz repräsentiert."
- (ID: 47421804) "Nach meiner Erfahrung ist lediglich der Ames Test mit dem Stamm YG7108 ohne S9 geeignet um eine erhöhte Toxizität nach Ozonierung zuverlässig in vitro zu detektieren und damit auch die Effektivität einer biologischen Nachbehandlung zur Entgiftung von Oxidationsprodukten zu untersuchen. Die übrigen Tests sind im Wesentlichen geeignet um die Entgiftung von Spurenstoffen zu verifizieren."

**Frage:** „In welchem Umfang stellen folgende Fehlerquellen ein Hindernis für die Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigung durch biologische In-vitro Testverfahren dar?“

- (ID: 47420522) "So zu lesen: Wenn die Sensitivität zu gering ist, dann wäre es ein sehr grosses Hindernis. Dies ist aber bei den meisten in vitro Test NICHT der Fall. Zeitversatz mit bestimmter Lagerungstechnik kein Problem. Entweder einfrieren oder SPE und dann zeitversetzte Durchführung des Bioteests mit Extrakt."
- (ID: 47421804) "Polare Oxidationsprodukte werden vermutlich nur unzureichend angereichert während in vitro Tests häufig nicht sensitiv oder nicht geeignet sind um native Wasserproben zu untersuchen. Lediglich der Ames mit YG7108 konnte zuverlässig erhöhte >Tox nach Ozonierung in SPE angereicherten Wasserproben detektieren."
- (ID: 47570463) "Proben sollten auf jeden Fall angereichert werden, dann entfallen viele der genannten Probleme. Auch in nativen Proben wird man aufgrund des mikrobiologischen Abbaus nie das Wirkpotential aller Stoffe nachweisen können. Angereichert sind die Proben zumindest lagerfähig und auch noch als Rückstellprobe für eine chemische Analytik verfügbar."
- Was fehlt ist ein normiertes "Anreicherungsverfahren".

**Frage:** „Wie schätzen Sie die Eignung der folgenden Endpunkte von In-vivo-Tests zur Bewertung von Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung auf einer Skala von 1 bis 5 ein?“

- (ID: 47420522) "Wenn beim Algertest oder Wasserlinsentest mit nativem Abwasser gearbeitet wird, entstehen durch die im Abwasser enthaltenen Nährstoffe eine Fördereffekt beim Wachstum welcher mögliche toxische Effekte maskiert. Sobald mit SPE Extrakten gearbeitet wird ist dies nicht mehr der Fall --> kombinierter Algertest (aktuell in der ISO Zulassungsverfahren)"
- (ID: 47570463) "Bitte vergleichen Sie die Publikation: Ternes et al. (2017): Integrated Evaluation concept to assess the efficiency of advanced wastewater Treatment processes for Elimination of micropollutants an pathogens. Environ. Scie. Technol. 51: 308-319. Diese fasst die prioritären Ergebnisse und Esszenen des BMBF TransRisk-Projektes zusammen. Hier wurde ein interdisziplinärer, in-vitro basierter Versuch einer Bewertung von behandeltem Abwasser gemacht. Im Rahmen des Projektes haben wir alle behandelten Abwässer auch mit folgenden in-vivo Verfahren getestet: Wachstumstest Lemna, Repro Daphnia, Lumbriculus & Potamopyrgus. Die in-vivo Verfahren ergaben hier kein einheitliches und reproduzierbares Bild. Dies nicht, weil die Tests nicht gut sind, sondern weil Abwasser, auch nach Aufbereitung, noch immer ein Vielstoffgemisch ist. Was die Ergebnisse verfälschte bzw. maskierte waren die Matrix-Effekte des Abwassers selbst (i. e. hoher Nährstoffgehalt, Salzgehalt, Leitfähigkeit), d. h. Effekte von Nährstoffen waren nicht von Effekten chemischer Substanzen unterscheidbar. Nicht umsonst sind die in-vivo Tests eigentlich für die Monosubstanztestung vorgesehen.... Aus diesem Grund haben wir uns dazu entschieden, Abwasser ausschließlich mit in-vitro-Verfahren zu bewerten. Sinnig scheint mir der Vorschlag des Kollegen Frank Brauer (UBA), die Proben anzureichern und dann in in-vivo Akuttests zu testen... einfach mal beim UBA nachfragen...."

**Frage:** „In welchem Umfang stellen folgende Fehlerquellen ein Hindernis für die Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigung durch biologische In-vivo Testverfahren dar?“

- (ID: 47420396) "Zeitversatz zwischen Probenahme und Testdurchführung" nur relevant bei der Testung im Labor. Für In-vivo-Testverfahren würde ich ohnehin die Testung im Durchfluss on site vorsehen.
- (ID: 47570463) Aufgrund meiner vorhergehenden Erläuterung erübrigen sich hier die Angaben.

**Frage:** „Welche der folgenden Testverfahren würden Sie für Voruntersuchungen im Labormaßstab (< 2 L Wasserprobe) empfehlen, um die Eignung der Ozonung für einen konkreten Kläranlagenstandort abzuklären (Mehrfachantworten sind möglich)?“

- (ID: 47420396) "Aufgrund des geringen Wasservolumens kommen ausschließlich In-vitro-Assays für die Testung nativer Proben (Anti-Estrogenität und Anti-Androgenität) bzw. von SPE-Extrakten (alle anderen genannten Assays) in Frage."
- (ID: 47420522) "Anstatt des Algenwachstumstest (Chron. Toxizität 96h; z. B. Desmodemus sup.) würde ich einen kombinierten Algertest empfehlen. FELST nur auf der Kläranlage im Pilot-Massstab bei größeren langfristigen Abklärungen (integriert starke Schwankungen des Abwasserqualität bei Industrieinleitern)."
- (ID: 47421804) 2L Wasserprobe sind selbstverständlich nicht ausreichend für FELST oder Lumbriculus Test. Hierfür sind Durchflussanlagen notwendig.

- (ID: 47570463) Würde den Dioxin-Screen noch hinzunehmen....
- (ID: 47590689) "Die Auswahl der Tests folgt der erwartenden Zusammensetzung der Mikroschadstoffe im Abwasser bzw. behandelten Abwasser in Abhängigkeit vom Einzugsgebiet. Die Wirkungen werden auch vom Gewässertyp und den darin lebenden (funktionellen) Organismengruppen abhängig. Sind Standgewässer betroffen sind z. B. Cladoceren als Testorganismen sinnvoll, Gammariden in Bächen. Der Reproduktionstest der Zwergdeckelschnecke ist bei entsprechendem stofflichen Hintergrund geeignet- aber selten ohne Anreicherung. Prinzipiell ist die Anreicherung ein methodisches Problem. Normierung ist er notwendig um Bioteste in natürlichen Gewässern sicher anwenden zu können und Fehlbefunde zu vermeiden. Bioteste ersetzen keine ökologischen Bewertungsverfahren können diese als Screening oder Vorwarnung für stoffliche Einflüsse sehr gut ergänzen."



**TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs**

Das Verbundprojekt „TestTools“ untersucht schnelle und kostengünstige Testmethoden, die eine Beschreibung des Verhaltens organischer Mikroverunreinigungen („Spurenstoffe“) in natürlichen und technischen Barrieren erlauben. Dadurch können solche Barrieren hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Spurenstoffe zurückzuhalten oder zu entfernen, bewertet werden. Dabei zielen die durchgeführten Labor- und Pilotuntersuchungen darauf ab, die relevantesten dieser Barrieren zu betrachten (hinsichtlich Verbreitung und technischer/ ökonomischer Machbarkeit). Bei den technischen Barrieren waren dies einerseits die Adsorption an Pulver- und granulierte Aktivkohle sowie andererseits die Oxidation mittels Ozon, bei den natürlichen Barrieren die Untergrundpassage durch verschiedene Medien unter verschiedenen Bedingungen. Die Laborversuche zeigen vielseitige Möglichkeiten, großskalige Barrieren im kleinen Maßstab abzubilden, verweisen aber auch auf bestimmte Einschränkungen der getesteten Labormethoden. Die Ergebnisse sind sowohl für wissenschaftliche als auch für praktische Anwendungen relevant.

ISBN 978-3-7983-3034-4 (print)  
ISBN 978-3-7983-3035-1 (online)



ISBN 978-3-7983-3034-4

<http://verlag.tu-berlin.de>