# Abschlussbericht

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

# Nr. 14396 N

# Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur

Beseitigung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika

# Teil 2: Scale-up des Verfahrens, Aufbau und Optimierung einer Demonstrationsanlage

# Forschungsstellen:

- Fraunhofer Institut f
  ür Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Osterfelder Str. 3 46047 Oberhausen
- 2.) Institut f
  ür Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) Bliersheimer Str. 60 47229 Duisburg

# Projektleitung:

Dr.-Ing. Stephan Kabasci (Fraunhofer UMSICHT)

# Wissenschaftliche Bearbeitung:

B.Sc. Andrea Börgers (IUTA) Dipl.-Ing. Hanna Vitz (IUTA) Dr. Thekla Kiffmeyer (IUTA) Dipl.-Chem. Jochen Türk (IUTA) Dipl.-Ing. Bettina Becker (Fraunhofer UMSICHT) Dr.-Ing. Stephan Kabasci (Fraunhofer UMSICHT) Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck der Forschungsstelle

Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck der Forschungsstelle

# Inhaltsverzeichnis

1	Forschungsthema	9
2	Zusammenfassung	9
<b>3</b> 3.1 3.2 3.3 3.3.1 3.3.2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung Vorkommen und Auswirkungen von Arzneimitteln in der Umwelt Minimierungskonzepte Forschungsziel Angestrebte Forschungsergebnisse Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	<b>13</b> 13 17 20 20 20
<b>4</b> 4.1 4.2 4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.2.4 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9	Material und Methoden Auswahl der zu untersuchenden Substanzen Substanzanalytik LC-MS/MS System Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika in Toilettenabwässern Bestimmung von Psychopharmaka mittels LC-MS/MS Bestimmung von Röntgenkontrastmittels mittels LC-MS und LC-MS/MS Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) Biochemischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen (BSB <sub>5</sub> ) Gesamter organischer und gelöster organischer Kohlenstoff (TOC und DOC) Leuchtbakterienhemmtest Genotoxizität Spektraler Absorptionskoeffizient Weitere Analysenparameter	22 22 23 23 23 26 28 30 30 31 31 31 31 32 32
<b>5</b> 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 5.2.1 5.2.2 5.3 5.4 5.4.1 5.4.2 5.4.3 5.5	Ergebnisse Installation und Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage Vorbehandlungseinheit Reaktionsbehälter Wasserstoffperoxiddosierung UV-Strahler Ozonisierung Test und Optimierung der Demonstrationsanlage im Batch-Betrieb Versuche mit dotiertem Leitungswasser Versuche mit dotiertem Toilettenabwasser Dauerfunktionstest der Demonstrationsanlage Oxidationstests mit weiteren Substanzen Röntgenkontrastmittel Psychopharmaka Mix mit 17 verschiedenen Substanzen Wirtschaftlichkeitsanalyse	<b>34</b> 35 36 37 38 39 40 41 44 57 57 57 62 62 64
<b>6</b> 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6	<b>Diskussion und Ausblick</b> Vergleich der drei untersuchten Verfahren Volumenabhängigkeit Wasserstoffperoxid-Dosierung Wirtschaftlichkeit Soll-Ist-Vergleich Ausblick	<b>68</b> 68 69 71 73 75 77

7	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU) 7		
7.1	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse	79	
7.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit d	der kmU80	
8	Veröffentlichungen	81	
9	Literaturverzeichnis	84	
10	Anhang	90	

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid in dotiertem Toilettenabwasser (c(CP) = 100 $\mu$ g/L, 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , batch-Dosierung) mit Hg-ND, Hg-MD und Ozon	10
Abbildung 3.1:	Eintragspfade für Arzneimittel in die aquatische Umwelt [27].	14
Abbildung 4.1:	LC-MS/MS-Chromatogramm (TIC) eines mit Antibiotika und Zytostatika dotierten Toilettenabwassers (100 µg/L).	25
Abbildung 4.2:	LC-MS/MS - Chromatogramm (MRM) von Diclofenac (100 µg/L) in dotiertem Toilettenabwasser.	26
Abbildung 4.3:	LC-MS/MS-Chromatogramm (TIC) eines mit Psychopharmaka dotierten Toilettenabwassers (100 µg/L).	28
Abbildung 4.4:	Beispielchromatogramm der vier Röntgenkontrastmittel	30
Abbildung 5.1:	Fließschema der Demonstrationsanlage	34
Abbildung 5.2:	Gegenüberstellung von Foto und technischer Zeichnung der Vorbehandlungseinheit	36
Abbildung 5.3:	Seitenansicht des Reaktionsbehälters und schematische Darstellung	37
Abbildung 5.4:	Foto der Wasserstoffperoxid-Dosiervorrichtung	38
Abbildung 5.5:	Foto der eingebauten UV-Strahler	39
Abbildung 5.6:	Foto der von der Fa. WEDECO zur Verfügung gestellten Ozonanlage (links) und des Ozon-Unterdruck-Injektors (rechts)	40
Abbildung 5.7:	Foto der gesamten Demonstrationsanlage mit den Anschlussleitungen an das Toilettenabwassersystem im IUTA.	40
Abbildung 5.8:	Abbau von SMX und CAP mittels Hg-ND <sub>1</sub> und 0,5 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch-Zugabe) in Leitungswasser ( $c_0 = 1 \text{ mg/L}$ ; 20 °C; 460 L).	42
Abbildung 5.9:	Abbau von SMX und CAP mittels Hg-MD mit 2 g/L $H_2O_2$ in Leitungswasser ( $c_0 = 1$ mg/L; 20 °C; 460 L)	43
Abbildung 5.10:	Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Ozon in Leitungswasser (27,6 g O <sub>3</sub> /h, $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 200 L; 15 °C)	43
Abbildung 5.11:	Vergleich der SAK-Werte des dotierten Überstands der verschiedenen gesammelten Toilettenabwässer vor Versuchsbeginn	44
Abbildung 5.12:	Vergleich der CSB- und DOC-Werte des dotierten Überstands der verschiedenen gesammelten Toilettenabwässer vor Versuchsbeginn	45
Abbildung 5.13:	Vergleich der Strahler Hg-ND <sub>1</sub> und Hg-ND <sub>2</sub> (nur Photooxidation, 230 L Leitungswasser, $c_0 = 100 \ \mu g/L$ )	46
Abbildung 5.14:	Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND <sub>1</sub> mit 0,5 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 1000 \ \mu$ g/L; 20 °C; 230 L)	46
Abbildung 5.15:	Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND <sub>1</sub> mit 2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser (c <sub>0</sub> (CP) = 100 $\mu$ g/L CP; c <sub>0</sub> (SMX + CAP) = 1000 $\mu$ g/L; 20 °C; 230 L)	47

Abbildung 5.16:	Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND <sub>2</sub> mit 2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0$ (CP) = 100 µg/L CP; $c_0$ (SMX + CAP) = 1000 µg/L; 20 °C; 230 L)	47
Abbildung 5.17:	Abbau von 5 Arzneimitteln mittels Hg-ND <sub>2</sub> mit 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> batch- Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 20 °C; 230 L)	48
Abbildung 5.18:	Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-ND <sub>1</sub> und Hg-ND <sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und $H_2O_2$ -Mengen in Abwasser.	49
Abbildung 5.19:	Vergleich der Halbwertszeiten mit den SAK-Werten vor und nach der Behandlung des Abwassers mit Hg-ND <sub>2</sub> und verschiedenen $H_2O_2$ -Konzentrationen (batch-Zugabe)	50
Abbildung 5.20:	Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Hg-MD mit 0,5 g/L $H_2O_2$ batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 20 °C; 230 L)	51
Abbildung 5.21:	Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Hg-MD mit 1 g/L $H_2O_2$ batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 20 °C; 230 L;)	51
Abbildung 5.22:	Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-MD mit Abwasser und verschiedenen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mengen (batch-Zugabe)	52
Abbildung 5.23:	Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-MD mit Abwasser und verschiedenen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mengen (kontinuierliche Zugabe)	53
Abbildung 5.24:	Vergleich der Halbwertszeiten mit den SAK-Werten vor und nach der Behandlung des Abwassers mit Hg-MD und $H_2O_2$ (batch bzw. kontinuierlich)	54
Abbildung 5.25:	Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid mit verschiedenen Ozonmengen in dotiertem Leitungswasser und Abwasser	55
Abbildung 5.26:	Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Chloramphenicol mit verschiedenen Ozonmengen in dotiertem Leitungswasser und Abwasser	55
Abbildung 5.27:	Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Ozon in Abwasser (47,44 g $O_3/h$ , 86 % Leistung; c <sub>0</sub> = 100 µg/L; 230 L; 15 °C)	56
Abbildung 5.28:	Abbau von lopromid mittels Hg-MD mit 1 g/L $H_2O_2$ mit der IBL- Versuchsanlage (2500 W, 16 L; 30°C;).	58
Abbildung 5.29:	LC-MS-Chromatogramm zu Beginn des AOP-Versuches	59
Abbildung 5.30:	LC-MS-Chromatogramm nach Ende des AOP-Versuches (160 min)	59
Abbildung 5.31:	Abbau von 4 Röntgenkontrastmitteln mittels Hg-MD mit 47 g/h kont. $H_2O_2$ -Zugabe (Dosierung über 3 h (c ~ 1 g/L) in Leitungswasser, $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 200 L; 20 °C).	60
Abbildung 5.32:	Abbau von 4 Röntgenkontrastmitteln mittels Hg-MD mit 32,4 g/h kont. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zugabe (Dosierung über 5 h (c ~ 0,7 g/L) in Abwasser, $c_0 = 100 \mu g/L$ ; 230 L; 20 °C).	61
Abbildung 5.33:	Abbau von 8 Psychopharmaka mittels Hg-MD mit ca. 1 g/L $H_2O_2$ kont. Zugabe in Abwasser (c <sub>0</sub> = 100 µg/L; 230 L; 20 °C).	62
Abbildung 5.34:	Abbau von 17 Wirkstoffen mittels Hg-MD mit 40 g/h $H_2O_2$ , kont. Dosierung über 5 h (c ~ 0,8 g/L) in Abwasser (c <sub>0</sub> = 100 µg/L; 230 L; 20 °C)	63

Abbildung 5.35:	Verlauf von CSB- und DOC-Werten während des Abbaus von 17 Wirkstoffen mittels Hg-MD mit 40 g/h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. Dosierung über 5 h (c ~ 0,8 g/L) in Abwasser (c <sub>0</sub> = 100 $\mu$ g/L; 230 L; 20 °C)	64
Abbildung 5.36:	Gegenüberstellung der Kosten pro Jahr und pro m <sup>3</sup>	66
Abbildung 5.37:	Kostenverteilung für Hg-ND (5.500 €/a, 365 m³/a)	66
Abbildung 5.38:	Kostenverteilung für Hg-MD (8.150 €/a, 1.140 m³/a)	67
Abbildung 5.39:	Kostenverteilung für Ozon (7.200 €/a, 1.280 m³/a)	67
Abbildung 6.1:	Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid in dotiertem Toilettenabwasser (c(CP) = 100 $\mu$ g/L, 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , batch-Dosierung) mit Hg-ND <sub>2</sub> , Hg-MD (Einsatz von VUV-Hg-MD für halbtechnische und Demonstrationsanlage) und Ozon	68
Abbildung 6.2:	Vergleich der Abbaukurven von Hg-ND <sub>2</sub> , Hg-MD (jeweils mit 1 g/L $H_2O_2$ batch) und Ozon mit 47,6 g $O_3$ /h (Abwasser, 100 µg/L CP, 20 °C, 230 L)	69
Abbildung 6.3:	Halbwertszeiten für CP, Leitungswasserversuche mit verschiedenen Volumina (Hg-MD, 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , batch)	70
Abbildung 6.4:	Abbaukurven ohne UV mit 480 g $H_2O_2$ (1 g/L) batch in Leitungswasser ( $c_0$ = 100 µg/L; 20 °C, 200 L)	71
Abbildung 6.5:	Vergleich der Halbwertszeiten von CP bei batch und kontinuierlicher Wasserstoffperoxid-Zugabe, Abwasser-Versuche	72
Abbildung 6.6:	Darstellung der berechneten und extrapolierten Kosten pro m <sup>3</sup> in Abhängigkeit vom behandelten Abwasservolumen	73
Abbildung 6.7:	Frachtenrechnung für SMX (c₀ = 1000 μg/L) im Vergleich zu den Ergebnissen des EU Projektes POSEIDON (c₀ = 0,6 μg/L)	74

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Gegenüberstellung der behandelbaren Abwasservolumina und Gesamtkosten für den Betrieb der Demonstrationsanlage mit Hg- ND, Hg-MD und Ozon.	11
Tabelle 4.1:	Auflistung der verwendeten Substanzen in den Standard- und Zusatzversuchen	22
Tabelle 4.2:	HPLC-Gradient zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika.	24
Tabelle 4.3:	MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) der Analysemethode für die Untersuchung von Zytostatika und Antibiotika.	24
Tabelle 4.4:	MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) von Diclofenac	26
Tabelle 4.5:	HPLC-Gradient zur Bestimmung von Psychopharmaka	27
Tabelle 4.6:	MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) der Analysemethode für die Untersuchung von Psychopharmaka in Abwasser.	27
Tabelle 4.7:	HPLC-Gradient zur Bestimmung der Röntrgenkontrastmittel.	29
Tabelle 4.8:	MS/MS-Einstellungen für die entwickelte RKM-Methode	29
Tabelle 4.9:	Zusammenstellung der weiteren Analysemethoden	33
Tabelle 5.1:	Technische Daten der eingesetzten UV-Strahler	38
Tabelle 5.2:	CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten Versuchen (Hg- ND <sub>2</sub> ; 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; batch und Hg-ND <sub>2</sub> ; 0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; kont.)	49
Tabelle 5.3:	CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten Versuchen (Hg- MD; 0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; kont. und Hg-MD; 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; batch)	53
Tabelle 5.4:	CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten Versuchen (Ozon, jeweils 47,6 g O <sub>3</sub> /h)	56
Tabelle 5.5:	Vergleich der DOC- und AOX-Werte	58
Tabelle 5.6:	Analysenwerte vor und nach AOP-Versuch.	60
Tabelle 5.7:	Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Röntgenkontrastmitteln in Leitungswasser und Toilettenabwasser	61
Tabelle 5.8:	Grundparameter der Kostenrechnung für die drei verschiedenen Behandlungsverfahren.	65
Tabelle 5.9:	Gegenüberstellung der Kosten für Hg-ND, Hg-MD und Ozon	65

### 1 Forschungsthema

Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur Beseitigung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika; Teil 2: Scale-up des Verfahrens, Aufbau und Optimierung einer Demonstrationsanlage

### 2 Zusammenfassung

Das verstärkte Vorkommen von Arzneimitteln in der Umwelt erfordert aufgrund der nicht absehbaren Auswirkungen auf den Menschen und die Natur konkrete Maßnahmen zur Minimierung der Arzneimitteleinträge. Neben den landwirtschaftlichen und häuslichen Einträgen werden über Krankenhausabwässer u. a. hochwirksame Pharmazeutika wie z.B. Zytostatika und Antibiotika in das Abwassersystem eingetragen.

In diesem Forschungsvorhaben wurde das im Vorgängervorhaben entwickelte Konzept zur Sammlung und direkten Behandlung der Toilettenabläufe weiterentwickelt und in einer Demonstrationsanlage im technischen Maßstab untersucht. Die Teilstrombehandlung von Krankenhausabwasser hat den Vorteil, dass eine effektive Behandlung von relativ kleinen Volumenströmen mit hohen Substanzkonzentrationen möglich ist, ohne dass dadurch der Klinikbetrieb gestört wird. Logistische Probleme treten bei diesem Ansatz nicht auf. Einzig die technische Infrastruktur (separate Toilettenablaufleitungen und ein kleiner Nebenraum) muss von den Kliniken bereitgestellt werden. Bei Neubauten ist dieses in der Regel leicht zu berücksichtigen, bei Altbauten wären zumeist Umbaumaßnahmen zum Anschluss derartiger Anlagen notwendig. Im Gegensatz zur end-of-pipe Behandlung in einer Kläranlage entspricht die direkte Behandlung von hochbelasteten Krankenhausabwasser-Teilströmen dem auch in der Industrie angewandten Nachhaltigkeitsprinzip der Vermeidung von Schadstoffeinträgen am Entstehungsort.

Die Ziele dieses Forschungsvorhabens waren die Übertragung des im vorherigen Forschungsvorhaben entwickelten Laborverfahrens auf den technischen Maßstab (Scale-up), der Aufbau einer Demonstrationsanlage, die Evaluierung von drei verschiedenen Behandlungsverfahren im Hinblick auf ihre Effektivität und die wirtschaftliche Optimierung der Verfahren. Der Betrieb der Demonstrationsanlage erfolgte in einem Kellerraum des IUTA mit Toilettenabwasser von 14 Toiletten (Ausscheidungen, Spülwasser und Ablauf der Handwaschbecken). Da die untersuchten Substanzen sehr gut wasserlöslich sind und die Adsorption an die abgesetzten Feststoffe zu vernachlässigen ist, wurde für die Untersuchung der flüssige Überstand des Toilettenabwassers nach 24-stündigem Absetzen verwendet. Beim Vergleich der drei ausgewählten Verfahren Hg-ND (Hg-Niederdruckstrahler +  $H_2O_2$ ), Hg-MD (Hg-Mitteldruckstrahler +  $H_2O_2$ ) und Ozon (reine Ozonisierung) wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen, Volumina und unterschiedlichen Wasserstoffperoxidkonzentrationen in Form von batch- und kontinuierlicher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass ein effektiver Substanzabbau (> 99 %) für sieben Zytostatika, acht Antibiotika, acht Psychopharmaka, Diclofenac und Carbamazepin erzielt werden konnte. Darüber hinaus konnte mit der oxidativen Behandlung die Genotoxizität (umu-Test) und Mutagenität (ames-Test) der untersuchten Abwässer vollständig reduziert werden. Das sowohl in den Voruntersuchungen im Labor als auch im technischen Maßstab am schwierigsten abzubauende Zytostatikum Cyclophosphamid (CP) wurde als Leitsubstanz zur Verfahrensbeurteilung über die Halbwertszeit  $\tau$  ausgewählt. Wie Abbildung 2.1 zeigt, ist von der Laboranlage über die halbtechnische Anlage bis hin zur fertigen Demonstrationsanlage eine Verringerung der volumenbezogenen Halbwertszeiten zu verzeichnen. Es konnte somit eine deutliche Verbesserung und Optimierung des Verfahrens erreicht werden.



Abbildung 2.1: Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid in dotiertem Toilettenabwasser (c(CP) = 100 μg/L, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, batch-Dosierung) mit Hg-ND, Hg-MD und Ozon

Die Demonstrationsanlage hat sich im Dauerbetrieb über 12 Monate bewährt. Eine wöchentliche Kontrolle der Anlage und Auffüllung von Wasserstoffperoxid bei Anwendung der UV-Verfahren ist ausreichend. Im Fall einer Störung ist die Ausgabe eines Signals an eine Leitwarte möglich. Alle drei Verfahrensvarianten können für den Abbau von Arzneimitteln eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Effektivitäten, Leistungsdaten und spezifischen Kosten zeigen, dass je nach den gestellten Anforderungen den Anlagenbauern nun verschiedene Verfahrensvarianten für Auslegung, Planung und Bau zur Verfügung stehen. Bei einem Abwasservolumen von 230 Litern ist ein 95%iger Substanzabbau mittels Hg-ND nach 285, mittels Hg-MD nach 50 und durch Ozonisierung nach 40 Minuten erreicht. In Tabelle 2.1 sind die mit der Demonstrationsanlage zu behandelnden Abwasservolumenströme und die jährlichen Betriebskosten dargestellt.

Tabelle 2.1:Gegenüberstellung der behandelbaren Abwasservolumina und Gesamtkosten für den Be-<br/>trieb der Demonstrationsanlage mit Hg-ND, Hg-MD und Ozon.

	Hg-ND	Hg-MD	Ozon
Maximal behandelbares Abwasservolu- men	365 m³/a	1.150 m³/a	1.280 m³/a
Gesamtkosten pro Jahr für das maximal behandelbare Abwasservolumen	5.504 €⁄a	8.148 €⁄a	7.200 €⁄a

Anhand der Untersuchungsergebnisse wurde eine Extrapolation der Kostenfunktion für den Vergleich der drei Verfahren aufgestellt. Bei vergleichbaren Anlagengrößen liegen die spezifischen Behandlungskosten bei einer Abwassermenge von 1 m<sup>3</sup>/Tag zwischen 16,89 €/m<sup>3</sup> und 18,45 €/m<sup>3</sup> und bei der Behandlung von 3,5 m<sup>3</sup>/d für Hg-ND bei 5,88 €/m<sup>3</sup>, für Hg-MD 6,64 €/m<sup>3</sup> und Ozon bei 5,60 €/m<sup>3</sup>.

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, dass die Teilstrombehandlung von hoch belasteten Krankenhausabwässern mit einem vertretbaren Kostenaufwand technisch möglich ist. Zu dem selben Schluss kommt die Arbeitsgruppe um Führhacker et al., die anhand einer Pilotanlage in einem Wiener Krankenhaus ebenfalls zeigen konnten, dass der Ansatz der Teilstrombehandlung sowohl technisch als auch logistisch sehr gut durchführbar ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass im Hinblick auf die frachtenspezifische Eliminierungsleistung die Behandlung am Eintragsort kostengünstiger ist.

Unter den derzeitigen gesetzlichen und politischen Voraussetzungen in Deutschland sehen die Forschungsstellen sowie die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses die Behandlung von so genannten Hotspots als sinnvoll an. Hier sind zum Beispiel psychiatrische Krankenhäuser, die als Haupteintragsweg von Psychopharmaka anzusehen sind, oder Schwerpunktkliniken mit hohen Verbrauchsmengen an toxischen und/oder persistenten Arzneimittelwirkstoffe wie z.B. Zytostatika und bestimmte Antibiotika zu nennen. Die Behandlung des gesamten Abwassers eines Krankenhauses ist zur Reduzierung von Arzneimittelfrachten nicht notwendig, kann allerdings im Einzelfall durch die Einsparungen von Starkverschmutzerzuschlägen wirtschaftlich lohnend sein. Aufgrund des Haupteintrags von Pharmazeutika aus Arztpraxen und insbesondere Privathaushalten wird auch vor dem Hintergrund der europäischen Wasserrahmenrichtlinie zur Reduzierung von Arzneimitteleinträgen in die Umwelt eine zusätzliche Behandlung der Kläranlagenabläufe empfohlen. Hierbei können die Ergebnisse des abgeschlossenen Forschungspunkt als Ausgangspunkt genutzt werden.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht!

## 3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Arzneimittelwirkstoffe bzw. deren aktive Metaboliten gelangen mit den Patientenausscheidungen in das Abwassersystem. Einige dieser Substanzen konnten außer in den Kläranlagenabläufen auch in Oberflächen-, Grund und Trinkwasser nachgewiesen werden. Aufgrund des weit verbreiteten Vorkommens von Arzneimitteln in der Umwelt und des vermuteten Zusammenhangs mit beobachteten endokrinen Wirkungen, der Ausbreitung von Resistenzen sowie der mutagenen Eigenschaften von Klinikabwässern sehen Wissenschaftler und Vertreter von Umweltbehörden derzeit akuten Handlungsbedarf. Im Vergleich mit anderen Minimierungsstrategien erscheint dabei die Behandlung hoch belasteter Teilströme von Kliniken besonders Erfolg versprechend, da die Konzentrationen im Abwasser von Krankenhäusern wesentlich höher sind als in kommunalen Abwässern. Diese Erkenntnisse werden voraussichtlich zukünftig zur Forderung nach Risikominderungsmaßnahmen unter anderem auch durch die anlagentechnische Erweiterung der Ab-

rungsmaßnahmen unter anderem auch durch die anlagentechnische Erweiterung der Abwasserbehandlung in Krankenhäusern führen. Geeignete Behandlungsmethoden bzw. anlagen, mittels derer eine effektive Reduzierung der Arzneimittelbelastung in Abwässern möglich ist, stehen jedoch derzeit nicht zur Verfügung. Die Komplexität der Matrix von Sanitärabwasser sowie die Heterogenität der Wirkstoffklasse bedingen einen hohen Forschungsaufwand bei der Entwicklung entsprechender Verfahren.

#### 3.1 Vorkommen und Auswirkungen von Arzneimitteln in der Umwelt

Bereits in den 70er Jahren wurden erste Arzneimittel in der Umwelt nachgewiesen. Nach ersten Steroidbefunden wurden Salicylsäure und Clofibrinsäure, ein Metabolit von Clofibrat, sowie zwei weitere Lipidsenker [1] in den 80er Jahren in Großbritannien [2] und Anfang der 90er auch in deutschen Gewässern gefunden [3, 4]. Insgesamt wurden in Deutschland bislang mehr als 100 verschiedene pharmazeutische Wirkstoffe in verschiedenen aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen [5-15]. Als Haupteintragspfade sind die Ausscheidungen medikamentös therapierter Personen bzw. Tiere identifiziert worden. Produktionsabwässer und unsachgemäße Entsorgung spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Am weitesten verbreitet sind Wirkstoffe mit hohen Verbrauchsmengen (Analgetika, Antibiotika, Lipidsenker, Hormone, Röntgenkontrastmittel etc.). Die Mehrzahl der bislang untersuchten Pharmazeutika erwies sich sowohl in Laborversuchen als auch bei Untersuchungen der Zu- und Abläufe von Kläranlagen als nicht biologisch abbaubar [5-19]. Aus diesem Grund werden Kläranlagen mittlerweile auch als Punkteintragsquellen für Arzneimittel in Oberflächengewässer angesehen. Darüber hinaus konnten einige dieser Substanzen auch in Grund- und teilweise in Trinkwasser nachgewiesen werden [9, 15]. Einen aktuellen Überblick zum Vorkommen von Pharmazeutika in der Umwelt geben Halling-Sørensen [20, 21], Daughton und Ternes [7, 8], Heberer [22], Thiele-Bruhn [23], Kümmerer [11, 15, 24], Frimmel und Müller [25] sowie Reemtsma und Jekel [26].

Die Aufklärung der in Abbildung 3.1 dargestellten Eintragspfade sowie Verhalten und Auswirkungen auf die Umwelt sind Gegenstand verschiedener nationaler und internationaler Forschungsvorhaben.



Abbildung 3.1: Eintragspfade für Arzneimittel in die aquatische Umwelt [27].

Die höchsten Konzentrationen finden sich in Abwässern von Kliniken (µg/L bis mg/L-Bereich) [28-32]. Krankenhausabwässer als Punktquellen enthalten nicht nur die höchsten Konzentrationen verschiedener Pharmazeutika, sondern, da deren Verabreichung i. d. R. stationär erfolgt, zugleich den überwiegenden Anteil hochwirksamer und besonders toxischer Medikamente. All diese Arzneimittel gehören aufgrund ihrer Wirkung nach den neuen EU-Regularien der EMEA und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) unabhängig von ihren Verbrauchsmengen bei der Bewertung des guten chemischen und biologischen Zustandes der Gewässer zu den zu berücksichtigenden und ggf. aus dem Wasserkreislauf zu eliminierenden Substanzen [33, 34]. Nach Abschätzungen und ersten Untersuchungen ist insbesondere für hochwirksame Arzneimittel, wie Antibiotika und Zytostatika, in Krankenhausabwässern mit den höchsten Konzentrationen zu rechnen. Maximalwerte lagen für Ciprofloxacin bei 125  $\mu$ g/L [35]. In Teilströmen können diese Konzentrationen punktuell sogar wesentlich höher sein, so dass in Toilettenabwässern mit Konzentrationen von bis zu 1 mg/L für Antibiotika und 0,01 bis 0,1 mg/L für Zytostatika zu rechnen ist [30, 31, 36-40].

Das Gesamtabwasser von Krankenhäusern ist zwar in seiner Zusammensetzung in vieler Hinsicht mit kommunalem Abwasser vergleichbar, wird aber aufgrund seiner Belastung mit Medikamenten, Diagnostika, Desinfektionsmitteln und Laborchemikalien zunehmend als problematisches Abwasser angesehen [41-44]. Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, dass Klinikabwasser häufig mutagene und bakterientoxische Eigenschaften aufweist [36, 45]. Als Ursache wurden verschiedene Arzneimittel, insbesondere die in der Chemotherapie eingesetzten Zytostatika sowie bestimmte Antibiotika, wie z. B. Fluorchinolone, identifiziert [28, 35, 46].

Für die ökotoxikologische Relevanz einer pharmazeutischen Substanz sind neben den von Verbrauchsmengen, Ausscheidungsraten, Stabilität und Persistenz abhängigen Umweltkonzentrationen insbesondere die durch diese Belastungen zu erwartenden Wirkungen auf exponierte Organismen bzw. den Menschen ausschlaggebend. Diskutiert werden vor allem genotoxische bzw. mutagene Effekte (Zytostatika, Virustatika, Immunsuppressiva, bestimmte Antibiotika usw.), endokrine Wirkungen (Hormone, bestimmte Zytostatika u. a.) sowie die Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen. Besondere Aufmerksamkeit hat der in Indien durch das Analgetikum Diclofenac verursachte Populationsrückgang von über 95 % der drei Geierarten *Gyps bengalensis*, *G. indicus* und *G. tenuirostris* erlangt [47-49]. Rückstände des bei Nutztieren eingesetzten Arzneimittels wurden in Kadavern der Geier gefunden. Die Tiere starben an Nierenversagen und Gicht durch im ganzen Körper abgelagerte Harnsäure. Neben Verweiblichungen von Fischpopulationen durch endokrin wirksame Substanzen [50-52] zählen diese Beobachtungen zu den bislang schwerwiegendsten ökotoxikologischen Auswirkungen von Arzneimittelrückständen in der Umwelt [53].

Wie diese Beispiele zeigen, können ökotoxikologische Effekte im Gegensatz zu den therapeutisch beabsichtigten Wirkungen von Pharmazeutika bereits durch sehr niedrige Konzentrationen ausgelöst werden. Insbesondere wenn eine lang anhaltende Exposition gegeben ist, kann dies zu einem Selektionsdruck und somit dem verstärktem Vorkommen antibiotikaresistenter Mikroorganismen im Bereich der Kläranlagen und Vorfluter führen [54-58].

Bereits im Bericht der Weltgesundheitsbehörde (WHO) von 1998 wird das zunehmende Auftreten resistenter Bakterienstämme und ihre rasche Verbreitung in der Weltbevölkerung als eines der größten gesundheitlichen Probleme des 21. Jahrhunderts bezeichnet [59, 60]. Kari et al. beschreiben die häufiger auftretende Antibiotikaresistenz bei tier- und humanpathogenen Keimen [56]. Es ist allerdings noch nicht abschließend geklärt, ob der Grund hierfür neben dem häufigeren Antibiotikaeinsatz auch die Konzentrationen in der Umwelt sind [61-63].

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden in Deutschland auf Länder- und Bundes-, aber auch auf EU-Ebene verschiedene Monitoring- und Minimierungskonzepte für Pharmazeutika, analog zu vergleichbaren Industriechemikalien oder Pflanzenschutzmitteln, verfolgt [33, 64-70]. Bereits heute sehen die Regelungen des deutschen und europäischen Arzneimittelrechts eine Prüfung der ökotoxikologischen Eigenschaften bei der Neuzulassung von Human- und Veterinärarzneimitteln vor. Im Gegensatz zu Veterinärarzneimitteln müssen für Humanarzneimittel zwar Umweltrisiken genannt werden, eine Risiko-Nutzen-Abwägung, die zur Verweigerung der Zulassung führen könnte, ist allerdings explizit ausgeschlossen. Das Verfahren sieht für jede Substanz die Abschätzung der zu erwartenden Umweltkonzentrationen PEC (predicted environmental concentration) und die Bestimmung der ökotoxikologisch unbedenklichen Konzentration PNEC (predicted no effect concentration) vor. Liegt das Verhältnis PEC/PNEC über dem derzeitigen Triggerwert von 0,01, so sind gestufte Maßnahmen zur genaueren Untersuchung und Bewertung des Umweltrisikos und ggf. zur Verringerung des Eintrags gefordert. Ab einem PEC/PNEC-Verhältnis > 1 wird ein Risiko für die Umwelt angesehen. Anstelle der erwarteten Umweltkonzentrationen (PEC) wurden im Rahmen der BLAC-Untersuchungen 2003 (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit) für eine exemplarische Umweltbewertung die gemessenen Umweltkonzentrationen MEC (measured environmental concentration) in die Betrachtung mit einbezogen. Von den ausgewerteten neun Arzneimitteln lagen Ciprofloxacin und Ethinylestradiol über dem Wert von 1, Carbamazepin im Bereich von 0,1 bis 1 und Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen sowie Propanolol im Bereich von 0,001 bis 0,01. Für das Zytostatikum Ifosfamid wurde ein Wert von 0,001 und für das sehr häufig eingesetzte, toxikologisch allerdings kaum relevante Röntgenkontrastmittel lopromid ein Wert zwischen 0,00001 und 0,0001 bestimmt [68]. Diese Ergebnisse zeigen, dass trotz der hohen Unsicherheitsfaktoren für einige Pharmazeutika ein direkter Handlungsbedarf besteht. Des Weiteren ist aufgrund der so genannten "However-Klausel" dieses Vorgehen für mutagene, endokrin wirkende sowie resistenzerzeugende Pharmazeutika grundsätzlich erforderlich, unabhängig von den im Wesentlichen aus den Verbrauchsmengen berechneten PEC- und den daraus folgenden PEC(MEC)/PNEC-Werten.

Vor diesem Hintergrund wird in der öffentlichen Diskussion großes Interesse an der Verringerung des Arzneimitteleintrags in die Umwelt geäußert und das Fehlen geeigneter Technologien beklagt. Die Suche nach technischen Lösungen spiegelt sich durch die stark steigende Zahl nationaler und internationaler Forschungsprojekte und Tagungen wider.

#### 3.2 Minimierungskonzepte

In der Humanmedizin und insbesondere in der Therapie lebensbedrohlicher Erkrankungen ist im Gegensatz zum industriellen, landwirtschaftlichen, aber auch veterinärmedizinischen Einsatz umweltbelastender Chemikalien eine Vermeidung bzw. ein Ersatz der Substanzen aus Risiken/Nutzen-Erwägungen in der Regel nicht zu vertreten. Daher bleibt im Wesentlichen nur die Möglichkeit der nachgeschalteten Reduktion der Pharmazeutikabelastungen durch Behandlung der belasteten Abwässer. Je nach Eintragspfad gibt es hierfür verschiedene Ansatzpunkte. Grundsätzlich gilt: Je früher die Elimination erfolgt, desto kürzer ist die Einwirkzeit zwischen den Substanzen und dem Ökosystem, wodurch eventuelle schädliche Einflüsse minimiert werden. Bei der nachgelagerten Trinkwasseraufbereitung kann zwar der Mensch vor der unbeabsichtigten Aufnahme von Arzneimitteln sowie weiteren toxischen Chemikalien geschützt werden, die Exposition der Umwelt bleibt dagegen unverändert. Außerdem lassen sich relativ kleine, hochkonzentrierte Volumina in der Regel effektiver und kostengünstiger behandeln. Durch Verdünnung, Adsorption sowie chemischen und biologischen Abbau nehmen die Arzneimittelkonzentrationen auf dem Weg über Zu- und Abläufe von Kläranlagen, Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern entsprechend ab. Allerdings wäre zur Erfassung aller Arzneimittel am Freisetzungsort die dezentrale Behandlung sehr verschiedener Matrices in Kliniken, dem häuslichen Bereich sowie in der Landwirtschaft erforderlich.

Die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) hat eine nachhaltige und ökologische Gewässerbewirtschaftung zum Ziel [71]. Dabei besteht ein wichtiger Teil der Umsetzung in der Vermeidung von Punktquelleneinträgen und in der Verbindlichkeit von Grenzwerten sowohl für Emissionen aus Kläranlagen, als auch für Immissionen in die Gewässer. Klär-

anlagenabläufe stellen einen Punktquelleneintrag für Oberflächengewässer dar, so dass hier ein besonderes Augenmerk auf die Inhaltsstoffe zu legen ist. Viele Stoffe, sowohl Vertreter aus der Liste der 33 prioritären Stoffe laut Anhang X der WRRL als auch noch nicht abschließend bewertete Substanzen, können im Ablauf von Kläranlagen nachgewiesen werden. Substanzen, bei denen ein PEC/PNEC Verhältnis von 1 auftritt, oder bei denen sogar Effekte in Größenordungen auftreten, wie sie in Oberflächengewässern nachweisbar sind, lösen Handlungsbedarf aus. Die Vielfalt der Substanzen, die hier eine Rolle spielen, ist allerdings so hoch, dass bisher kein einheitliches Verfahren vorgeschlagen werden konnte, welches alle Substanzen abbauen kann. Untersuchungen zu biologischmechanischen Kläranlagen zeigen, dass neben Industriechemikalien insbesondere Arzneimittel und Personal Care Produkte (Substanzen aus Haushaltsprodukten) im Ablauf nachweisbar sind [8, 15, 68, 72-74].

Beim Vergleich von Kläranlagen mit unterschiedlichen Verfahrenstechniken sind Unterschiede beim Rückhalt der Mikroverunreinigungen zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den EU-Forschungsvorhaben POSEIDON und P-THREE erzielt. Bisher unklar sind die Ursachen dieser Unterschiede. Ein Einflussfaktor scheint das Schlammalter zu sein. Eine effektive Eliminierung dieser Schadstoffe kann nach jetzigem Erkenntnisstand nur mit aufwändigen, noch zu erprobenden und optimierenden Zusatzverfahren aus den Bereichen der Nanofiltrations-, Sorptions- oder photochemischen Verfahren erreicht werden [75-82].

Nachfolgend werden verschiedene Konzepte zur Minderung von Arzneimitteleinträgen in die Umwelt vorgestellt und verglichen.

Die Sammlung der Patientenausscheidungen und deren anschließende Entsorgung durch Hochtemperaturverbrennung wurde zwar diskutiert, erfordert jedoch einen hohen logistischen Aufwand und verursacht entsprechende Kosten bei der Sammlung und Lagerung sowie dem Transport bis zur Behandlung. Trotz dieser Nachteile konnte in einer Studie des Kompetenzzentrums Wasser Berlin (KWB) gezeigt werden, dass bei Patienten und Mitarbeitern die Akzeptanz für ein solches Konzept vorhanden ist [83].

Mit dem Hauptziel der Nährstoffrückgewinnung aus Urin wurden verschiedene Separationstoiletten entwickelt [84-86]. Hierbei werden Faeces und Urin getrennt und die flüssige Phase, die den Großteil der Wirksubstanzen enthält, einer gesonderten Aufarbeitung zugeführt. Derzeit ist die Einsatzdauer derartiger Toiletten noch relativ kurz. Zudem ist z. B. bei Erbrechen oder Durchfällen die Trennung von Fest- und Flüssigphase nicht mehr gewährleistet. Neben den höheren Kosten für Installation, Reinigung und Wartung der Trenntoiletten sind auch hier die o. g. Probleme des Transports und der weiteren Behandlung der belasteten Flüssigkeiten zu lösen. Ein weiterer negativer Punkt ist die geringe Akzeptanz bei den Anwendern [87].

In diesem Forschungsvorhaben wird das im Vorgängervorhaben entwickelte Konzept zur Sammlung und direkten Behandlung der Toilettenabläufe weiterentwickelt. Dies hat den Vorteil, dass eine effektive Behandlung von relativ kleinen Volumenströmen mit hohen Substanzkonzentrationen möglich ist, ohne dass dadurch der Klinikbetrieb gestört wird. Logistische Probleme treten bei diesem Ansatz nicht auf. Einzig die technische Infrastruktur (separate Toilettenablaufleitungen und ein kleiner Nebenraum) muss von den Kliniken bereitgestellt werden. Bei Neubauten ist dieses in der Regel leicht zu berücksichtigen, bei Altbauten wären zumeist Umbaumaßnahmen zum Anschluss derartiger Anlagen notwendig. Neue Untersuchungen an einem Klinikum in Österreich haben gezeigt, dass dieser Ansatz sowohl technisch als auch logistisch sehr gut durchführbar ist [39].

Weitere Lösungsansätze befassen sich mit der Behandlung sehr großer Volumenströme. Dies gilt z. B. für die Behandlung des gesamten Krankenhausabwassers. Hier müssen neben den mit Pharmazeutika belasteten Toilettenabwässern auch Spül- sowie ggf. Küchen- und Wäschereiabwässer behandelt werden, was wesentlich höhere Investitionsund Betriebskosten zur Folge hat. Im Rahmen der EU-Forschungsvorhaben POSEIDON, REMPHARMAWATER und P-THREE wurden u. a. Technologien zur Entfernung von Arzneistoffen in Kläranlagen und Wasserwerken entwickelt [66, 67, 88].

Insbesondere die Untersuchungen in P-THREE zeigten, dass Membranbioreaktoren (MBR) eine gute alternative zur klassischen Belebtschlamm-Klärung darstellen, da je nach Schlammalter und Membran der biologische Abbau für viele Substanzen verbessert werden kann. Problemstoffe, wie z. B. biologisch nicht abbaubare Pharmazeutika, können allerdings mit der MBR-Technik ebenfalls nicht abgebaut werden. Hier sind erweiterte Oxidationsverfahren notwendig. Bei der Behandlung des Kläranlagenablaufs und des Trinkwassers durch z. B. Ozonisierung liegen die Pharmazeutika bereits stark verdünnt vor, und das zu behandelnde Volumen ist beträchtlich, wodurch die auf die Menge der enthaltenen Pharmazeutika bezogenen Kosten relativ hoch sind.

Im Gegensatz zur end-of-pipe Behandlung in einer Kläranlage entspricht die direkte Behandlung von hochbelasteten Krankenhausabwasser-Teilströmen dem auch in der Industrie angewandten Nachhaltigkeitsprinzip der Vermeidung von Schadstoffeinträgen am Entstehungsort. Die Teilstrombehandlung hat den Vorteil, dass hier nur die hoch belasteten Toilettenabwässer, nicht aber die Spül-, Küchen- und Wäschereiabwässer behandelt werden müssen. Auch sind die zu behandelnden Volumenströme wesentlich kleiner als bei Behandlung ganzer Krankenhaus- oder gar Kläranlagenabläufe.

#### 3.3 Forschungsziel

Ziele des Forschungsvorhabens sind die Übertragung des entwickelten Laborverfahrens auf den technischen Maßstab (Scale-up), die Evaluierung der drei AOP-Verfahren im Hinblick auf ihre Effektivität und die Optimierung zur Entfernung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika aus Krankenhausabwasser-Teilströmen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

#### 3.3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Angestrebt wird die Entwicklung eines auf reale Volumenströme angepassten, robusten und zuverlässigen Verfahrens zur Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen mittels UV-Oxidation zur Eliminierung persistenter, hochwirksamer Pharmazeutika. Durch eine Demonstrationsanlage im technischen Maßstab soll die Anwendbarkeit des Behandlungsverfahrens unter realen Bedingungen gezeigt werden. Zusätzlich werden die Erkenntnisse über das Abbauverhalten und die Abbaugeschwindigkeit der untersuchten Substanzen vertieft und weitere mögliche Einsatzfelder identifiziert.

#### 3.3.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Bislang fehlen, trotz großen Interesses seitens der Regelungsbehörden an Lösungen des Problems, effektive und wirtschaftliche Lösungen für die Minderung des Arzneimitteleintrages aus Krankenhäusern in das kommunale Abwassernetz. Die bislang vorgeschlagenen Lösungsansätze befassen sich mit der getrennten Sammlung und Behandlung der belasteten Ausscheidungen oder aber sehr großer Volumenströme (Kläranlagenabläufe, Trinkwasser) und sind relativ kostenintensiv. Die direkte Behandlung der Toilettenabläufe mit Wasserstoffperoxid und/oder Ozon in Kombination mit verschiedenen UV-Licht-Quellen nach dem sogenannten erweiterten Oxidationsverfahren (AOP) wurde bislang aufgrund der starken Matrixbelastung, Trübung und Färbung dieser Wässer als nicht durchführbar angesehen. Durch die bisherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass derartige Verfahren im Labormaßstab effektiv und zugleich verhältnismäßig kostengünstig sind. Die Übertragung des Verfahrens auf den realen Maßstab, verbunden mit einer Optimierung im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit, soll die Nutzbarkeit, Effektivität und Robustheit des Verfahrens und der zu entwickelnden Technologie demonstrieren. Zusätzlich zu den bereits exemplarisch untersuchten Substanzen können mit der Demonstrationsanlage auch weitere unerwünschte Wasserinhaltsstoffe reduziert werden. Dies gilt für andere Arzneistoffe sowie verschiedene persistente, toxische bzw. ökotoxische organische Belastungen des Klinikabwassers (Desinfektionsmittel, Röntgenkontrastmittel etc.), aufgrund der eingesetzten UV-Strahlung, aber auch für pathogene bzw. resistente Keime. Die grundlegenden Informationen aus diesem Projekt können darüber hinaus im Zusammenhang mit ähnlichen Problemstellungen, z. B. bei der Aufbereitung von Prozessabwässern oder der Behandlung landwirtschaftlicher Abwässer bzw. Gülle, genutzt werden.

Vor dem Hintergrund des allgemein zunehmenden Interesses an einer Reduzierung des Arzneimitteleintrags in die Umwelt soll im Rahmen des Vorhabens zunächst gezeigt werden, dass eine effektive Reduzierung des Gehaltes toxischer Medikamente in Klinikabwässern technisch realisierbar ist. Durch Festlegung der Verfahrensparameter können dabei die Anforderungen an eine entsprechende Kompaktanlage spezifiziert werden. Die Ergebnisse der wirtschaftlichen Betrachtung werden außerdem die vor Einführung einer solchen Technologie erforderliche Abschätzung des finanziellen Aufwandes ermöglichen.

## 4 Material und Methoden

#### 4.1 Auswahl der zu untersuchenden Substanzen

Die Entwicklung des Verfahrens zur Behandlung von Klinikabwasser wurde stellvertretend für andere organische Substanzen anhand der Substanzgruppe der Zytostatika und Antibiotika durchgeführt. Die Vertreter dieser Gruppe sind verhältnismäßig gut untersucht und besitzen, verglichen mit den anderen in der Diskussion stehenden Wasserinhaltsstoffen das größte toxische und ökotoxische Potenzial. Der weitaus größte Anteil dieser Substanzen wird stationär verabreicht und ist damit einer entsprechenden Abwasserbehandlung zugänglich. In Tabelle 4.1 sind alle in den Versuchen verwendeten Substanzen aufgelistet.

Substanzklasse	Standardversuche	Zusatzversuche
Antibiotika	Sulfamethoxazol Chloramphenicol Ciprofloxacin	Amoxicillin, Penicillin V, Trimethoprim, Cefuroxim, Ofloxacin,
Zytostatika	Cyclophosphamid	5-Fluorouracil, Cytarabin, Meth- otrexat, Chlorambucil, Etoposid, Capecitabin, Ifosphamid
Röntgenkontrast- mittel		lopromid, lopremol, lopamidol, Amidotrizoesäure
Psychopharmaka		Clozapin, Pipampeon, Perazin, Chlorprotixen, Melpheron, Benperi- dol, Zuclopenthixol, Haloperidol
Sonstige	Carbamazepin (Antiepileptikum)	Diclofenac (Analgetikum)

Tahelle 4 1 ·	Auflistung der verwendeten Substanzen in den Standard- und Zusatzversuchen
	Admistarig der verwendeten odbstanzen in den otandara und zusatzversdenen

#### 4.2 Substanzanalytik

Zur Kontrolle der Wirksamkeit des Behandlungsverfahrens wurden verschiedene substanzspezifische Analysemethoden für Pharmazeutika in Abwasser mittels LC-MS/MS angewandt. Dabei war es notwendig, dass zur Kontrolle der Versuchsergebnisse bei der Verfahrensentwicklung eine einfache und empfindliche Analysenmethode zur Verfügung stand. Die Analysemethoden wurden teilweise im Vorgängervorhaben und teilweise im Rahmen dieses Projektes entwickelt. Nachfolgend werden die verwendeten Geräte und Analysemethoden kurz dargestellt.

#### 4.2.1 LC-MS/MS System

Autosampler:	HTS PAL mit Cool Stack (CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz)
Pumpe:	1100 Series mit Degasser (Agilent Technologies GmbH, Waldbronn, Deutschland)
Säulenofen:	Jetstream Plus ( <i>VDS optilab, Berlin, Deutschland</i> )
	MistraSwitch (MayLab Analytical Instruments, Wien, Österreich)
MS:	API 3000 (Applied Biosystems / MDS Sciex, Darmstadt, Deutschland)

Die Software Analyst<sup>™</sup> in den Versionen 1.2 bis 1.4.2 (*Applied Biosystems / MDS Sciex, Darmstadt, Deutschland*) diente zur Steuerung und Auswertung der Daten.

#### 4.2.2 Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika in Toilettenabwässern

Zur Kontrolle der Wirksamkeit des Behandlungsverfahrens ist die Anwendung einer einfachen und robusten Multi-Methode ohne aufwändige Probenvorbereitung notwendig. Nach Filtration durch einen 0,45 µm Celluloseacetat-Spritzenfilter werden 20 µL der Probe direkt mittels LC-MS/MS analysiert. Die chromatographische Trennung erfolgt mit einem 0,1 % Ameisensäure enthaltenden Wasser-Acetonitril-Gradienten (Tabelle 4.2) auf einer 125x3 mm Nucleodur 100-5 C18 ec HPLC-Säule mit einer Flussrate von 400 µL/min bei 30°C. Nach Ionisierung mittels TurbolonSpray® bei 500°C erfolgt die Messung in drei Zeitfenstern sowohl im positiven und negativen MRM-Modus mit Polaritätswechselzeiten (settling time) und Verweilzeiten (dwell time) von 700 bzw. 100 ms. Die numerischen Gaseinstellungen betragen Nebulizer Gas = 15, Curtain Gas = 12 und Collision Gas = 6. Zur Quantifizierung ist eine gewichtete Matrix-Kalibration (1/x) notwendig. Zur Empfindlichkeitssteigerung wird die Analyse der 15 Substanzen in drei Zeitfenster unterteilt und auf die Messung eines zweiten MRM-Übergangs verzichtet. Zur Bestimmung von unbekannten Proben sollte ein zweiter Massenübergang zur Verifizierung hinzugefügt werden. Bei niedrig konzentrierten Proben ist ggf. die Aufkonzentrierung mittels Festphasenextraktion notwendig. Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 4.1 dargestellt, die MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen finden sich in Tabelle 4.3.

Zeit [min]	Mobile Phase A <sup>*</sup> [%]	Mobile Phase B <sup>*</sup> [%]
0	95	5
2	95	5
12	50	50
15	50	50
16	95	5
20	95	5

Tabelle 4.2: HPLC-Gradient zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika.

\* Mobile Phase A: 0,1 % HCOOH in H<sub>2</sub>O, Mobile Phase B: 0,1 % HCOOH in ACN.

Tabelle 4.3:MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) der Analysemethode für die Unter-<br/>suchung von Zytostatika und Antibiotika.

	<b>Q</b> <sub>1</sub>	$Q_3$	DP	FP	CE	СХР	NWG
	[amu]	[amu]	[V]	[V]	[eV]	[V]	[ng/mL]
5-Fluorouracil	129	42	-50	-350	-28	-5	0,5
Amoxicillin	366	208	46	310	19	14	2
Cefuroxim	423	207	-51	-320	-18	-15	0,5
Chlorambucil*	266	248	-31	-190	-26	-17	0,5
Chloramphenicol	321	152	-76	-330	-24	-17	0,5
Ciprofloxacin	332	289	56	340	27	24	2
Cyclophosphamid	261	140	31	60	31	10	0,2
Cytarabin	244	112	16	120	19	8	0,5
Etoposid	589	229	16	130	21	16	2
lfosfamid	261	92	36	200	37	8	0,2
Methotrexat	453	324	-56	-300	-30	-23	0,5
Ofloxacin	362	318	61	340	27	24	2
Penicillin V	349	208	-56	-350	-14	-17	1
Sulfamethoxazol	254	156	71	350	23	12	0,5
Trimethoprim	291	261	56	320	35	20	0,2

\* Messung der Dihydroxyverbindung nach Hydrolyse von Chlorambucil.



Abbildung 4.1: LC-MS/MS-Chromatogramm (TIC) eines mit Antibiotika und Zytostatika dotierten Toilettenabwassers (100 µg/L).

1: Cytarabin, 2: 5-Fluorouracil, 3: Amoxicillin, 4: Chlorambucil, 5: Trimethoprim, 6: Methotrexat, 7: Ofloxacin, 8: Ciprofloxacin, 9: Cefuroxim, 10: Sulfamethoxazol, 11: Ifosfamid, 12: Chloramphenicol, 13: Cyclophosphamid, 14: Etoposid, 15: Penicillin V.

Zusätzlich zu Antibiotika und Zytostatika wurde in einem Versuch auch der Abbau des Analgetikums Diclofenac untersucht. Die Messung erfolgte unter den gleichen chromatographischen Bedingungen wie die Bestimmung der Antibiotika und Zytostatika. In Abbildung 4.2 ist der zur Quantifizierung verwendete MRM-Übergang und in Tabelle 4.4 die MS/MS-Einstellungen aufgeführt.



Abbildung 4.2: LC-MS/MS - Chromatogramm (MRM) von Diclofenac (100 µg/L) in dotiertem Toilettenabwasser.

Tabelle 4.4:	MS/MS-Eins	MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) von Diclofenac							
	<b>Q</b> <sub>1</sub>	$Q_3$	DP	FP	CE	СХР	NWG		
	[amu]	[amu]	[V]	[V]	[eV]	[V]	[ng/mL]		
Diclofenac	294	250	-51	-240	-16	-17	0,5		

#### 4.2.3 Bestimmung von Psychopharmaka mittels LC-MS/MS

Die Bestimmung von Psychopharmaka wird ebenso wie bei der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Methode ohne aufwändige Probenvorbereitung durchgeführt. Nach Filtration durch einen 0,45 µm Celluloseacetat-Spritzenfilter können 20 µL der Probe direkt gemessen werden. Die chromatographische Trennung erfolgt auf einer 50 x 2 mm Shimadzu Shimpack XR-ODS-Säule (Partikelgröße 2,2 µm) mit einem 0,1 % Ameisensäure enthaltendem Wasser-Acetonitril-Gradienten (Tabelle 4.5), bei 30°C und einer Flussrate von 250 µL/min. Nach Ionisierung bei 400 °C erfolgt die Messung im positiven Messmodus (+5000 V), bei einer Verweilzeit (dwell time) von 100 ms. Die numerischen Gaseinstellungen sind Nebulizer Gas 12, Curtain Gas 8 und Collision Gas 6. Wie bei allen in dieser Arbeit dargestellten LC-MS/MS-Messungen wurde zur Quantifizierung eine gewichtete Matrix-Kalibration durchgeführt. In Tabelle 4.6 sind die MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen für die untersuchten Psychopharmaka aufgeführt.

Tabelle 4.5:	HPLC-Gradient zur Bestimmung von Psychopharmaka					
Zeit [min]	Mobile Phase A <sup>*</sup> [%]	Mobile Phase B <sup>*</sup> [%]				
0	95	5				
0,5	95	5				
2	70	30				
6	55	45				
7,5	95	5				
12	95	5				

\* Mobile Phase A: 0,1 % HCOOH in H<sub>2</sub>O, Mobile Phase B: 0,1 % HCOOH in ACN

Tabelle 4.6:MS/MS-Einstellungen und Nachweisgrenzen (s/n = 3:1) der Analysemethode für die Unter-<br/>suchung von Psychopharmaka in Abwasser.

	Q1 [amu]	Q3 [amu]	DP [V]	FP [V]	CE [eV]	CXP [V]	NWG [ng/mL]
Benperidol	382	165	101	370	35	12	0,05
Chlorprothixen	316	271	101	290	29	18	0,20
Clozapin	327	270	81	300	31	18	0,02
Haloperidol	376	165	51	180	37	12	0,02
Melpheron	264	165	81	340	27	12	0,03
Perazin	340	141	81	290	29	10	0,03
Pipamperon	376	165	86	290	33	12	0,02
Zuclopenthixol	401	231	101	370	47	20	0,20
Carbamazepin	237	194	91	120	25	14	0,04
Sulfamethoxazol	254	156	56	350	23	19	0,10



Abbildung 4.3: LC-MS/MS-Chromatogramm (TIC) eines mit Psychopharmaka dotierten Toilettenabwassers (100 µg/L).

1: Pipamperon, 2: Melpheron, 3: Clozapin, 4: Benperidol, 5: Perazin, 6: Haloperidol, 7: Sulfamethoxazol, 8: Zuclopenthixol, 9: Chlorprothixen, 10: Carbamazepin

#### 4.2.4 Bestimmung von Röntgenkontrastmittels mittels LC-MS und LC-MS/MS

Bei dem in Kapitel 5.4.1.1 dargestellten Testversuch mit RKM belasteten Urinproben wurden zunächst LC-MS-Scanuntersuchungen durchgeführt. Für die Experimente in der Demonstrationsanlage (Kapitel 5.4.1.2) wurden nachfolgend zusammengefasste LC-MS/MS-Methode entwickelt. Als HPLC-Säule wird eine ZORBAX Eclipse XDB- C18 150\*4,6 mm 1,8 µm Säule und als mobile Phasen 2 mmol Ammoniumacetat in VE-Wasser mit 0,1 % Ameisensäure und Acetonitril mit ebenfalls 0,1 % Ameisensäure verwendet. Die Flussrate beträgt 300 µL/min. Der HPLC-Gradient ist in Tabelle 4.7 dargestellt.

Zeit [min]	Flussrate [µL/min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0,1	300	95	5
1	300	95	5
5	300	60	40
10,5	300	60	40
11	300	95	5
15	300	95	5

Tabelle 4.7: HPLC-Gradient zur Bestimmung der Röntgenkontrastmittel.

Die Einstellungen des Tandemmassenspektrometers sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

	Q1	Q3	DP	FP	CE	СХР	NWG
	[amu]	[amu]	[V]	[V]	[eV]	[V]	[ng/mL]
lopromid	792	573	101	370	35	36	1,0
lopromid + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	809	573	76	375	41	38	0,2
lomeprol	778	405	101	360	57	32	6,0
lopamidol	778	559	101	375	33	40	6,0
lopamidol + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	795	559	81	350	39	38	4,0
Amidotrizoesäure	615	361	86	330	25	26	1,0

Tabelle 4.8: MS/MS-Einstellungen für die entwickelte RKM-Methode

Ein Beispielchromatogramm (Abbildung 4.3) der vier Röntgenkontrastmittel zeigt Amidotrizoesäure als ersten Peak, lopamidol als zweiten Peak, lomeprol als dritten und Iopromid als vierten Peak. Das Beispielchromatogramm wurde mit einer Konzentration der Röntgenkontrastmittel von 100 µg/L gemessen.



Abbildung 4.4: Beispielchromatogramm der vier Röntgenkontrastmittel1: Amidotrizoesäure, 2: Iopamidol, 3: Iomeprol, 4: Iopromid

#### 4.3 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf gibt Aufschluss über die in einem Wasser enthaltenen und durch das Oxidationsmittel Kaliumdichromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) oxidierbaren Inhaltsstoffe. Der CSB ist einer der Parameter, die bei den nach dem Abwasserabgabegesetz erhobenen Abgaben berücksichtigt werden. Nach einer oxidativen Behandlung sollte der CSB kleiner werden.

Die Bestimmung des CSB erfolgte mittels des Küvettentests LCK 414 von Dr. Lange, Düsseldorf.

#### 4.4 Biochemischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen (BSB<sub>5</sub>)

Unter dem biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) eines Abwassers versteht man die Menge an Sauerstoff, die im Wasser lebende Mikroorganismen zur Oxidation organischer Abwasserinhaltsstoffe bei 20 °C in 5 Tagen benötigen. Der Verbrauch an Sauerstoff wird respirometrisch im Sapromat der Firma Voith nach DIN EN 1899-2 [89] bestimmt und ist proportional zum Abbau der untersuchten Substanz. Je mehr Sauerstoff die Mikroorganismen verbrauchen, desto höher ist die Abbauaktivität. Der BSB dient als Grundlage für die Bewertung der biochemischen Abbaubarkeit und wird auch zur Beurteilung der Hemmwirkung der Abwasserproben eingesetzt. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass nach einer oxidativen Behandlung von persistenten organischen Verbindungen der BSB und damit die Bioverfügbarkeit der Proben höher werden.

### 4.5 Gesamter organischer und gelöster organischer Kohlenstoff (TOC und DOC)

Der gesamt organische Kohlenstoffgehalt (Total Organic Carbon - TOC) wird in Anlehnung an DIN EN 1484 [90] mit dem Gerät liquiTOC der Firma Elementar mit der Betriebsart TIC/NPOC/TC bestimmt. Vor der Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts (Dissolved Organic Carbon - DOC) wird die wässrige Probe über einen Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert.

#### 4.6 Leuchtbakterienhemmtest

Bei dem Leuchtbakterienhemmtest handelt es sich um einen empfindlichen biologischen Kurzzeit-Test, bei dem die Hemmwirkung einer Abwasserprobe auf die Lichtemission von Leuchtbakterien zur Ermittlung der akut toxischen Eigenschaften der eingesetzten Probe bestimmt wird. Die Leuchtbakterien werden mit verschiedenen Konzentrationen der Abwasserprobe versetzt und per Lichtmessung im Lumistox der Firma Dr. Lange nach DIN 38412 (EN ISO 11348-2) [91] untersucht. Die Leuchtstärke der Bakterien ist abhängig von ihrer Vitalität und wird photometrisch vor und nach der Zugabe der zu untersuchenden Lösung bestimmt und verglichen. Es wird so lange weiter verdünnt, bis die kleinstmögliche Verdünnungsstufe erreicht ist, bei der die Hemmung des Leuchtens weniger als 20 % beträgt. Der erhaltene Wert ist der sogenannte  $G_L$ -Wert. Ein hoher  $G_L$ -Wert weist auf eine große Belastung mit toxischen Stoffen oder auf eine hohe organische Belastung hin.

#### 4.7 Genotoxizität

Zur Erfassung der Genotoxizität wird häufig der sogenannte umu-Test nach DIN 38415-3 [92] eingesetzt. Als Testorganismus dient u. a. das gentechnisch veränderte Bakterium *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002. Es wird ähnlich wie beim Leuchtbakterienhemmtest eine Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Probe angesetzt. Über die Berechnung der Induktionsraten, Wachstumsfaktoren und der  $\beta$ -Galactosidase-Aktivität wird der G<sub>EU</sub>-Wert bestimmt. Der G<sub>EU</sub>-Wert ist als niedrigste Verdünnungsstufe mit einer Induktionsrate von kleiner 1,5 definiert. Die Probe ist bei einem Wert gleich 1,5 nicht genotoxisch. Bei einem Wert über 1,5 ist die Probe genotoxisch. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Genotoxizität ist der Einsatz des sogenannten Ames-Test. Bei den Testbakterien aller Ames-Test Versionen handelt es sich um Histidin-Mangelmutanten von *Salmonella typhimurium*, die nicht in der Lage sind, in histidinfreien Nährmedien zu wachsen. Unter Einwirkung gentoxischer Substanzen kann es zu Mutationen kommen, welche die Bakterien wieder dazu befähigen, die Aminosäure Histidin zu synthetisieren. Die so erzeugten His-Revertanten können sich dann wieder auf Histidin-Mangel-Agar oder in histidinfreiem Medium vermehren. Das Ergebnis des Ames-Test wird in Form des  $G_{EA}$ -Wertes angegeben. Nicht genotoxische Proben haben einen  $G_{EA}$ -Wert von 3 (kleinstmögliche verfahrensbedingte Verdünnungsstufe). Genotoxische Proben haben einen  $G_{EA}$ -Wert, der größer als 3 ist.

#### 4.8 Spektraler Absorptionskoeffizient

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK<sub>254</sub>) der Abwasserproben im UV-Bereich (254 nm) ist ein Maß für die Eigenfärbung der Proben und damit für die Eindringtiefe des UV-Lichtes. Diese Messwerte sind daher für die Anlagenauslegung relevant. Die Bestimmung der Werte erfolgt in Anlehnung an die DIN 38404-3 [93]. Die Extinktionsmessung der wässrigen Probe erfolgt in einer 1 cm Quarzglasküvette bei 254 nm ( $E_{254}$ ) und die Messung der Trübungskorrektur bei 550 nm ( $E_{550}$ ). Der SAK berechnet sich aus den beiden Messwerten wie folgt:

SAK<sub>254</sub> =  $((E_{254}-E_{550})/d)^*f$ d: optische Wellenlänge der Küvette in mm (hier f = 10) f: Faktor für die Angabe des SAK in m<sup>-1</sup> (hier f = 1000)

#### 4.9 Weitere Analysenparameter

Zur Bewertung der Versuche mit Röntgenkontrastmitteln wurde als Summenparameter für adsorbierbare organische Halogenverbindungen der AOX nach DIN 1485 (H14) bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung der Abwasserqualität wurden die bei der UV-Oxidation zur Belagbildung (Scaling) führenden Härtebildner Carbonat, Calcium und Magnesium sowie die ebenfalls wichtigen Elemente Eisen und Mangan untersucht nach den in Tabelle 4.9 aufgeführten DIN-Methoden untersucht. Die Analyse von Ozon in der Wasserphase erfolgte ebenso wie die Wasserstoffoperoxidbestimmungen bei einzelnen Versuchen zur Reaktionskontrolle.

Tabelle 4.9:	Zusammenstellung der weiteren Analysemethoden				
Parameter	Analysenmethode				
Chlorid	EN ISO 10304 – D 20	Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie			
Carbonat	DIN 38409 – H 7	Bestimmung der Säure -/ Basekapazität			
pH-Wert	DIN 38404 – C 5	Bestimmung des pH-Wertes			
Metalle: Fe, Mg, Ca, Mg	ISO 11885	E 22 - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom- Emissions-spektrometrie (ICP-OES)			

### 5 Ergebnisse

#### 5.1 Installation und Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage

Auf Basis der im Vorgängerprojekt (AiF-Nr. 13147) durchgeführten Laborversuche und Planungen erfolgte die Auslegung der Demonstrationsanlage. Aufgrund der Möglichkeit, die Anlage direkt an ein Toilettenabwassersystem anschließen zu können, erfolgte die Installation ähnlich dem möglichen Aufbau in einem Krankenhaus in einem Kellerraum des IUTA. In Abbildung 5.1 ist das Fließschema der Anlage dargestellt.



Abbildung 5.1: Fließschema der Demonstrationsanlage

Für die Versorgung der Anlage wird eine Abwasserleitung verwendet, durch die Toilettenabwasser von 14 Toiletten (Ausscheidungen, Spülwasser und Ablauf der Handwaschbecken) abgeleitet wird. Dieses Abwasser wird in der Vorbehandlungseinheit zur Sedimentation gesammelt. Der Überstand wird über einen Grobfilter und einen Feinfilter in den Vorlagebehälter der Reaktionseinheit gepumpt. Anschließend erfolgt die Dotierung mit den Leitsubstanzen. Die Behandlung mit dem jeweiligen Oxidationsverfahren findet im anschließenden Kreislauf statt. Nach abgeschlossener Behandlung werden das gereinigte Abwasser und der Rückstand aus dem Absetzbecken der Kanalisation zugeführt. Die Begleitung der Abbauversuche erfolgt durch die in Kapitel 4 beschriebene, teilweise bereits im Vorgängerprojekt entwickelte Analytik. Die Demonstrationsanlage ist aus Einzelkomponenten der in Klammern angegebenen Hersteller zusammengesetzt:

- Vorbehandlungseinheit (Feluwa)
- Reaktionseinheit (WEDECO)
- Mitteldruck-Strahler (IBL)
- Niederdruck-Strahler (WEDECO)
- Ozongenerator (WEDECO)

Im Vergleich zum Antrag wurden folgende Änderungen beim Bau der Demonstrationsanlage vorgenommen:

- Vorbehandlungseinheit
  - o 1000 L statt 500 L Sedimentationsbehälter
  - Einbau einer Sperrwand zur besseren Abtrennung von schwimmenden Abwasserbestandteilen und zum Schutz vor Verstopfungen
  - Integration einer einfachen Steuerung zur Notfallentleerung bei zu großem Abwasseranfall (Mehrkosten wurden von der Forschungsstelle getragen)
- Mitteldruck-Strahler
  - Einbau eines neuen Strahler-Typs mit erweitertem UVC-Spektrum und verlängerter Lebensdauer von bis zu 8000 h
- Reaktionseinheit
  - o Einbau eines neuen Niederdruck-Strahlers (Typ-Wechsel)
  - Einbau eines Edelstahl-Reaktionstanks mit Innenzylinder zur effektiveren Ozon-Nutzung mit einem Füllvolumen von mind. 150 und max. 480 L anstelle eines 150 L PE-Vorlagebehälters und 100 L Entgasungsbehälters

#### 5.1.1 Vorbehandlungseinheit

In der Vorbehandlungseinheit (siehe Abbildung 5.2) erfolgt die Sammlung und Sedimentation des Toilettenabwassers. Der Boden besteht aus einem schrägen Blech mit einer Neigung von 45 Grad. Durch den Einbau einer Trennwand vor den drei Entnahmestellen ist eine verwirbelungsarme Entnahme möglich. Direkt hinter dem Entnahmeventil befindet sich ein grobmaschiger Filter. Vor der Zufuhr zur Reaktionseinheit ist ein Filter mit einer Porengröße von 1 mm montiert. Durch die automatische Füllstandserfassung ist die Vorbehandlungseinheit automatisiert und für den kontinuierlichen Betrieb geeignet.



Abbildung 5.2: Gegenüberstellung von Foto und technischer Zeichnung der Vorbehandlungseinheit

Optimieren ließ sich der Vorgang der Sedimentation durch den Einbau eines langen Innenrohres, mit dessen Hilfe das Abwasser möglichst ohne Verwirbelungen eingebracht wird. So konnten die Absetzzeiten von 24 auf 12 Stunden verringert werden. Der Einbau von Überlaufrinnen zur kontinuierlichen Entnahme erwies sich als nicht notwendig, da die ausgewählte Position der Entnahmeventile eine Entnahme von gut abgesetztem Toilettenabwasser ausreichend gewährleistet.

#### 5.1.2 Reaktionsbehälter

Der Reaktionsbehälter kann wahlweise mit dem gesammeltem Toilettenabwasser oder mit Trinkwasser gefüllt werden. Im Batch-Betrieb erfolgt die Dosierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ebenso wie die Zugabe der Leitsubstanzen direkt in den Reaktionsbehälter. Im Reaktionsbehälter befindet sich ein zylindrisches Innenrohr mit einem Volumen von ca. 72 Liter (Abbildung 5.3). Der Zulauf wird zunächst in das Innenrohr geleitet. Damit wird eine gute Durchmischung gewährleistet und Kurzschlussströmungen verhindert. Es kann somit ein Abwasservolumen von 150 bis 480 L behandelt werden. Die Abbauversuche wurden mit Volumina von 200 L bis 460 L durchgeführt.


Abbildung 5.3: Seitenansicht des Reaktionsbehälters und schematische Darstellung

### 5.1.3 Wasserstoffperoxiddosierung

Für die Zugabe von Wasserstoffperoxid stehen zwei verschiedene Betriebsarten zur Verfügung: "batch" und "kontinuierlich". Bei der Betriebsart "batch" wird Wasserstoffperoxid beim Start des Versuchs in der angegebenen Konzentration manuell einmalig zugegeben. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise wird das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> über die in Abbildung 5.4 dargestellte Dosierpumpe in die Reaktionseinheit gefördert. Da keine Messwerterfassung vorhanden ist, mussten Durchflussmenge und Füllstandsanzeige der Dosiervorrichtung manuell abgelesen werden.



Abbildung 5.4: Foto der Wasserstoffperoxid-Dosiervorrichtung

# 5.1.4 UV-Strahler

Die Anlage ist mit zwei parallel eingebauten UV-Strahlern ausgestattet. Je nach Versuchsbedingungen kann wahlweise einer der beiden eingebauten Strahler verwendet werden (s. Abbildung 5.5). Der ND-Strahler ist horizontal eingebaut, der MD-Strahler vertikal. Die Strahler unterscheiden sich in ihrer Leistung sowie im emittierten Wellenlängen-Spektrum (s. Tabelle 5.1).

	Hg-ND-Strahler	Hg-MD-Strahler
Typ/Hersteller	Hg-ND <sub>1</sub> : LBX 3 / Wedeco	IBL-UV-2KW / IBL Umweltfactory
	Hg-ND <sub>2</sub> : XLR 10 IQ / Wedeco	
Leistung	UV-C-Bereich (254 nm), 33 W	UV-C-Bereich (200-280 nm), 300 W
	bzw.	UV-B-Bereich (280-315 nm), 160 W
	UV-C-Bereich (254 nm), 32 W	UV-A-Bereich (315-400 nm), 140 W
	UV-C-Bereich (185 nm), 8 W	
Nutzungsdauer	ca. 8800 h	ca. 8000 h
(It. Hersteller)		

 Tabelle 5.1:
 Technische Daten der eingesetzten UV-Strahler



Abbildung 5.5: Foto der eingebauten UV-Strahler

#### 5.1.5 Ozonisierung

Zur Ozonisierung wurde ein Generator der Fa Wedeco, Typ GSO 20 eingesetzt (s. Abbildung 5.6). Die Ozonerzeugung erfolgt nach dem Prinzip der "stillen elektrischen Entladung". Die dabei entstehende Wärme wird über einen integrierten Rohrbündelwärmetauscher abgeführt. Sauerstoff wird dem Generator über eine Druckgasflasche zugeführt. Zur Anpassung der Ozonproduktion wird die an den Ozonerzeuger angelegte Spannung variiert. Die elektrische Leistung des Ozongenerators kann zwischen 10 und 100 % eingestellt werden, wobei die Einstellung von 100 % einer Ozon-Zufuhr von ca. 50 g/h entspricht. Das erzeugte Ozon-Sauerstoffgemisch wird über PTFE-Schläuche dem Injektor (Abbildung 5.6) zugeführt. Durch eine Druckerhöhungspumpe wird am Injektor ein Unterdruck erzeugt, der das Gasgemisch über die Leitung ansaugt und in das Wasser einträgt. Um die Durchmischung zu optimieren, ist der Durchmesser der Rohrleitung im Bereich des Injektors reduziert. Durch den im Reaktionsbehälter eingebauten Innenzylinder wird eine optimale Reaktionsausbeute erzielt. Dies konnte auch durch Messungen der Ozonkonzentration im off-Gas der Reaktionseinheit bestätigt werden. Erst nach Abbau der Wirkstoffe konnte Ozon im off-Gas nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass das bis zu diesen Zeitpunkt eingetragene Ozon zur Reaktion mit den Wasserinhaltsstoffen vollständig umgesetzt wurde.



Abbildung 5.6: Foto der von der Fa. WEDECO zur Verfügung gestellten Ozonanlage (links) und des Ozon-Unterdruck-Injektors (rechts)

# 5.2 Test und Optimierung der Demonstrationsanlage im Batch-Betrieb

Für den Test der in Abbildung 5.7 in einer Gesamtansicht dargestellten Demonstrationsanlage wurden zunächst zur Überprüfung der Funktionalität Versuche mit dotiertem Leitungswasser durchgeführt.



Abbildung 5.7: Foto der gesamten Demonstrationsanlage mit den Anschlussleitungen an das Toilettenabwassersystem im IUTA.

Die Durchführung der weiteren Abbauversuche erfolgte mit sedimentiertem und dotiertem Toilettenabwasser. Für die Dotierung kamen zunächst die Antibiotika Sulfamethoxazol, Chloramphenicol und Ciprofloxacin sowie das Zytostatikum Cyclophosphamid zum Einsatz. Mit Hilfe der im vorangegangenen Forschungsvorhaben entwickelten Methode der LC-MS/MS Substanzanalytik konnte der Substanzabbau über die Zeit gemessen werden. Zusätzlich wurden vor und nach der Behandlung pH-Wert und spektraler Absorptionskoeffizient (SAK<sub>254</sub>) sowie die Summenparameter gesamter organischer Kohlenstoff (TOC), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und biochemischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen (BSB<sub>5</sub>) bestimmt. Des weiteren wurden die Härtebildner Carbonat, Calcium und Magnesium sowie die bei der störend wirkenden Belagbildung (Scaling) ebenfalls wichtigen Elemente Eisen und Mangan untersucht (Daten im Anhang). Zur Kontrolle der Toxizitätsreduzierung wurden genotoxische Untersuchungen (umuC- und ames-Test) und ökotoxikologische Tests (Leuchtbakterienhemmtest) von ausgewählten Proben durchgeführt.

### 5.2.1 Versuche mit dotiertem Leitungswasser

Die Versuche mit dotiertem Leitungswasser wurden zum einen zu Beginn der Versuchsreihen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit und Dichtigkeit der Anlage zu überprüfen. Zum anderen wurden immer wieder Leitungswasserversuche eingeschoben, um weitere Substanzen zu untersuchen.

Die ersten Versuche mit dotiertem Leitungswasser wurden alle mit einem Wasservolumen von 460 Liter und einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Die beiden Antibiotika Sulfamethoxazol und Chloramphenicol wurden mit einer Anfangskonzentration von jeweils 1 mg/L zudosiert. Nach der Untersuchung der Abbauleistung des Hg-Niederdruckstrahlers (ND) und des Hg-Mitteldruckstrahlers (MD) unter Verwendung von 0,5 g/L Wasserstoffperoxid wurde auch die photooxidative Wirkung der beiden Strahler miteinander verglichen.

Anhand des Abbaudiagramms in Abbildung 5.8 ist die Konzentrationsabnahme der zwei verwendeten Antibiotika deutlich erkennbar. Die Halbwertszeit (τ) von Sulfamethoxazol (SMX) beträgt 0,029 Minuten bezogen auf einen Liter Leitungswasser. Dies bedeutet, dass nach 0,029 Minuten die Hälfte der zugegebenen Substanz SMX aus einem Liter Wasser entfernt wurde. Bei Chloramphenicol (CAP) verläuft der Abbau langsamer. Die Halbwertszeit für CAP beträgt 0,072 min/L. Ein kompletter Abbau der Substanzen ist nach 150 (SMX), bzw. 240 (CAP) Minuten erkennbar.



Abbildung 5.8: Abbau von SMX und CAP mittels Hg-ND<sub>1</sub> und 0,5 g/L  $H_2O_2$  (batch-Zugabe) in Leitungswasser ( $c_0 = 1 \text{ mg/L}$ ; 20 °C; 460 L).

Um die photooxidative Wirkung des Hg-Niederdruckstrahlers zu testen, wurde der in Abbildung 5.8 dargestellte Versuch ohne die Zugabe von Wasserstoffperoxid wiederholt. Hierbei zeigte sich, dass sich die Substanzen viel langsamer zersetzen. So betragen die Halbwertszeiten 0,069 min/L (SMX) und 0,157 min/L (CAP). Ein kompletter Substanzabbau ist erst nach 960 bzw. 1080 Minuten erkennbar (Versuch Nr. X im Anhang). Die photooxidative Wirkung des Hg-Niederdruckstrahlers alleine reicht somit nicht aus, um annähernd so gute Ergebnisse zu erzielen, wie bei der zusätzlichen Verwendung von Waserstoffperoxid. Die photooxidative Wirkung des Hg-Mitteldruckstrahlers ist dagegen deutlich höher. Die Halbwertszeiten betragen für SMX 0,014 min/L und CAP 0,047 min/L. Somit kann der Hg-Mitteldruckstrahler die Substanzen durch reine Photooxidation schneller aus dem Leitungswasser entfernen als der Hg-Niederdruckstrahler in Kombination mit Wasserstoffperoxid.

Bei der Verwendung des Hg-Mitteldruckstrahlers unter Zugabe von Wasserstoffperoxid findet schon während der Warmlaufzeit des Strahlers Photooxidation statt (Abbildung 5.9). Dementsprechend schnell findet der Abbau nach der Zugabe von  $H_2O_2$  statt. Die Halbwertszeiten betragen für SMX 0,01 min/L und für CAP 0,022 min/L. Ein kompletter Abbau der Substanzen konnte nach 45 bzw. 60 Minuten festgestellt werden.



das Antiepileptikum Carbamazepin (CBZ) und das Zytostatikum Ciprofloxazin (CIPRO) lassen sich für den Abbau in Leitungswasser aufgrund eines zu schnellen Abbaus nicht berechnen. Wie Abbildung 5.10 zeigt, werden CBZ, CIPRO und SMZ nach dem Einschalten des Ozongenerators (Zeitpunkt 0) innerhalb von 2 Minuten bei einer Ozondosis von ca. 28 g/h fast vollständig abgebaut. Nach 10 Minuten Behandlungszeit sind auch CAP und CP nicht mehr nachzuweisen.



Abbildung 5.10: Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Ozon in Leitungswasser (27,6 g  $O_3/h$ ,  $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 200 L; 15 °C)

### 5.2.2 Versuche mit dotiertem Toilettenabwasser

In den folgenden Versuchen wurde das Abbauverhalten der Substanzen in der Abwassermatrix untersucht. Die Versuche wurden jeweils mit gesammelten Toilettenabwässern durchgeführt, die nach dem Absetzen in der Reaktionseinheit dotiert wurden. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde für Vergleichsversuche soweit wie möglich Toilettenabwasser der gleichen Sammlung (max. 3 Versuche pro Sammlung) verwendet. Anhand der in Abbildung 5.11 aufgetragenen spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) ist die unterschiedliche Zusammensetzung der abgesetzten Toilettenabwässer sehr gut zu erkennen. Die Optimierungsversuche fanden in einem Zeitraum von September 2006 bis Mai 2007 statt. Die SAK-Werte befinden sich in einem Bereich von 16 bis 80 m<sup>-1</sup>. Eine Abhängigkeit von dem Zeitpunkt der Untersuchung (Jahreszeit) ist nicht zu erkennen.



Abbildung 5.11: Vergleich der SAK-Werte des dotierten Überstands der verschiedenen gesammelten Toilettenabwässer vor Versuchsbeginn

Auch die in Abbildung 5.12 dargestellten CSB- und DOC-Werte der untersuchten Toilettenabwässer vor Versuchsbeginn zeigen die Schwankungsbreite der Proben. Die CSB-Werte liegen zwischen 25 und 214 mg/L und die DOC-Werte im Bereich von 7 bis 41 mg/L.



Abbildung 5.12: Vergleich der CSB- und DOC-Werte des dotierten Überstands der verschiedenen gesammelten Toilettenabwässer vor Versuchsbeginn

Bei dem Vergleich der drei verschiedenen Verfahren ("Hg-Niederdruckstrahler +  $H_2O_2$ ", "Hg-Mitteldruckstrahler +  $H_2O_2$ " und "Ozon") wurden Versuche mit verschiedenen Temperaturen, Volumina und unterschiedlichen Wasserstoffperoxidkonzentrationen in Form von batch- und kontinuierlicher  $H_2O_2$ -Zugabe durchgeführt. Als Substanzen wurden die Antibiotika Sulfamethoxazol (SMX) und Chloramphenicol (CAP) und das Zytostatikum Cyclophosphamid (CP) jeweils mit einer Anfangskonzentration von 100 µg/L eingesetzt. Teilweise wurden auch das Antibiotikum Ciprofloxacin (CIPRO) und das Antiepileptikum Carbamazepin (CBZ) ebenfalls mit einer Anfangskonzentration von 100 µg/L untersucht.

## 5.2.2.1 Hg-Niederdruckstrahler

Für die Abbauversuche in der Demonstrationsanlage wurden zwei verschiedene Hg-Niederdruckstrahler eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurde der anfangs verwendete Hg-Niederdruckstrahler (Hg-ND<sub>1</sub>) gegen einen neuen Niederdruckstrahler (Hg-ND<sub>2</sub>) ausgetauscht. Dieser besitzt im Gegensatz zum ersten neben der Emissionswellenlänge 254 nm auch eine Emissionslinie bei 185 nm. Hierdurch wird eine bessere Spaltung des Wasserstoffperoxids zum Hydroxyl-Radikal induziert, und neben radikalischen Reaktionsprozessen sind durch die zweite Wellenlänge im Vakuum-UV-Bereich auch photooxidative Abbaureaktionen möglich. Dies wird in Abbildung 5.13 deutlich, die den photooxidativen Abbau von Sulfamethoxazol (SMX) und Chloramphenicol (CAP) in Leitungswasser für beide Strahler zeigt. SMX wird mit Hg-ND<sub>1</sub> innerhalb von 180 Minuten und mit Hg-ND<sub>2</sub> bereits innerhalb von 60 Minuten zu mindestens 95 % abgebaut.



Abbildung 5.13: Vergleich der Strahler Hg-ND<sub>1</sub> und Hg-ND<sub>2</sub> (nur Photooxidation, 230 L Leitungswasser,  $c_0 = 100 \ \mu g/L$ )

In Abbildung 5.14 ist der Abbau von SMX und CAP mit dem Hg-ND<sub>1</sub> und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,5 g/L dargestellt. Aufgrund von Matrixeffekten (Scavenger-Reaktionen etc.) sind im Vergleich zu den Versuchen mit Leitungswasser die Abbauraten schlechter. Die Halbwertszeit beträgt für SMX 1,2 min/L und für CAP 0,59 min/L.



Abbildung 5.14: Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND<sub>1</sub> mit 0,5 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 1000 \ \mu g/L$ ; 20 °C; 230 L)

Bei einem weiteren Versuch mit Hg-ND<sub>1</sub> (Abbildung 5.15) wurde eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 2,0 g/L zugegeben. Ein Vergleich der Halbwertszeiten zeigt, dass die Abbaureaktion mit einer höheren Wasserstoffperoxidkonzentration deutlich schneller abläuft. Sie betragen für SMX 0,18, für CAP 0,50 und für CP 0,45 min/L.



Abbildung 5.15: Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND<sub>1</sub> mit 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser (c<sub>0</sub> (CP) = 100  $\mu$ g/L CP; c<sub>0</sub> (SMX + CAP) = 1000  $\mu$ g/L; 20 °C; 230 L)

Alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit dem neuen Niederdruckstrahler durchgeführt (Hg-ND<sub>2</sub>). Ein Vergleich der Halbwertszeiten zeigt, dass wie erwartet mit dem neuen Strahler eine bessere Abbauleistung erzielt werden kann. So liegen die Halbwertszeiten, wie in Abbildung 5.16 zu sehen ist, bei 0,081 min/L für SMX bzw. 0,26 min/L für CAP und CP. Ein vollständiger Abbau konnte nach 90 (SMX) bzw. 300 Minuten (CAP und CP) beobachtet werden.



Abbildung 5.16: Abbau von CAP, CP und SMX mittels Hg-ND<sub>2</sub> mit 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser (c<sub>0</sub> (CP) = 100  $\mu$ g/L CP; c<sub>0</sub> (SMX + CAP) = 1000  $\mu$ g/L; 20 °C; 230 L)

Wird die Wasserstoffperoxidmenge auf 1 g/L reduziert, kann eine leichte Verschlechterung der Abbaugeschwindigkeit beobachtet werden (Abbildung 5.17). Die Halbwertszeiten betragen für CP 0,526 min/L und für CAP 0,375 min/L. Das zusätzlich untersuchte Antibiotikum Ciprofloxacin (CIPRO) und das Antiepileptikum Carbamazepin (CBZ) sind deutlich besser abbaubar als CP und weisen Halbwertszeiten von 0,125 min/L (CIPRO) und 0,181 min/L (CBZ) auf. Hier zeigt sich erneut, dass Cyclophosphamid am schwersten abbaubar ist und daher hervorragend für den Einsatz als Leitsubstanz geeignet ist.



Abbildung 5.17: Abbau von 5 Arzneimitteln mittels Hg-ND<sub>2</sub> mit 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 20 °C; 230 L)

Vergleiche mit den schon vorhandenen Ergebnissen der Laboranlage (vorheriges Forschungsvorhaben) zeigen eine deutlich höhere Abbauleistung der Demonstrationsanlage mit dem Hg-Niederdruckstrahler (Hg-ND<sub>2</sub>). So beträgt die Halbwertszeit von Cyclophosphamid bei einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 2 g/L, einer Temperatur von 20 °C und unter Verwendung des Niederdruckstrahlers in der Laboranlage 4,4 min/L und in der halbtechnischen Anlage 0,415 min/L. In der Demonstrationsanlage konnte bei vergleichbaren Versuchsbedingungen eine Halbwertszeit für CP von 0,258 min/L erreicht werden.

In Abbildung 5.18 sind die Halbwertszeiten ausgewählter Versuche gegenübergestellt. Hier wird deutlich, dass sich der Abbau der Substanzen Sulfamethoxazol, Chloramphenicol und Cyclophosphamid zum einen durch die Erhöhung der Wasserstoffperoxidmenge und zum anderen durch den Einsatz des neuen Strahlers deutlich verbessert. Da sich in den Voruntersuchungen im Labormaßstab gezeigt hatte, dass bis 30 °C ein etwas schnellerer Substanzabbau erfolgt, ist der schlechtere Substanzabbau bei dem hier durchgeführten 30 °C-Versuch wahrscheinlich auf Matrixeinflüsse und nicht auf Temperatureinflüsse zurückzuführen. Aus verfahrenstechnischen und insbesondere wirtschaftlichen Gründen Hgist allerdings eine Temperierung nicht sinnvoll. Bei Verwendung von Mitteldruckstrahlern muss die eingebrachte Wärmeenergie über einen Wärmetauscher abgeführt werden. Bei der Ozonisierung sind aufgrund der besseren Ozonlöslichkeit etwas niedrigere Temperaturen (z.B. 15 °C) besser. Eine zusätzliche Kühlung ist allerdings weder für die Ozonisierung noch für die UV-Oxidation mit Hg-Niederdruckstrahlern notwendig. Da der Einbau einer zusätzlichen Temperierung und deren Steuerung in der Praxis mit erhöhtem technischen Aufwand und höheren Investitionskosten verbunden ist, wurden keine weiteren Versuche mit höheren Temperaturen durchgeführt. Bei der kontinuierlichen Zugabe von ca. 1 g/L Wasserstoffperoxid verlangsamt sich der Substanzabbau.



Abbildung 5.18: Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-ND<sub>1</sub> und Hg-ND<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und  $H_2O_2$ -Mengen in Abwasser.

Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Daten zur Toxizität bestätigen den Abbauerfolg. Die Genotoxizität der untersuchten Probe wird durch die Behandlung mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid vollständig reduziert. Auch der Leuchtbakterienhemmtest zeigt eine Verringerung der Hemmwirkung von G<sub>L</sub> 8 auf den niedrigsten Wert von G<sub>L</sub> 2.

			0 -	<b>o</b> ,	
Versuch	CSB [mg/L]	τ (SMX) [min/L]	τ (CP) [min/L]	Genotoxizität G <sub>EU</sub> [-]	Leuchtbakt. G <sub>L</sub> [-]
ND <sub>2</sub> , 20 °C,1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. (vor)	78,7	-	-	48	n. b.
ND <sub>2</sub> , 20 °C,1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. (nach)	85,8	0,115	0,526	1,5	2
ND <sub>2</sub> , 20 °C, 0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. (vor)	50,7	-	-	n. b.	8
ND <sub>2</sub> , 20 °C, 0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. (nach)	35,2	0,202	1,212	n. b.	2
n. b.: nicht bestimmt					

Tabelle 5.2:CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten<br/>Versuchen (Hg-ND2; 1 g/L H2O2; batch und Hg-ND2; 0,2 g/L H2O2; kont.)

Zusätzlich zu dem Substanzabbau, der Toxizität und den Summenparametern wurde auch der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) der Abwässer vor und nach der Behandlung bestimmt. Der SAK ist ein Maß für den Gehalt an Verbindungen mit chromophoren Gruppen, die die Eindringtiefe des UV-Lichtes und damit die Abbaubarkeit der untersuchten Abwässer beeinflussen. In Abbildung 5.19 sind die Halbwertszeiten für den Abbau von Chloramphenicol und Cyclophosphamid zusammen mit den SAK-Werten vor und nach Behandlung aufgetragen. Die SAK-Werte nach Behandlung sind bei allen betrachteten Versuchen niedriger als vor der Behandlung. Eine Abhängigkeit der Halbwertszeiten von den SAK-Werten ist nicht zu erkennen.





### 5.2.2.2 Hg-Mitteldruckstrahler

Schon die ersten Versuche mit dem Hg-Mitteldruckstrahler zeigen, dass der Substanzabbau deutlich schneller ist, als bei der Verwendung der Hg-Niederdruckstrahler. Bei der Zugabe von 0,5 g/L Wasserstoffperoxid ist ein vollständiger Abbau der drei untersuchten Substanzen nach 30 (SMX), 90 (CAP) und 120 (CP) Minuten zu sehen. Ein Vergleich der Halbwertszeiten zeigt ebenfalls einen sehr schnellen Abbau. So beträgt die Halbwertszeit für SMX 0,018, für CAP 0,048 und für CP 0,064 min/L. In Abbildung 5.20 ist zu erkennen, dass der Abbau der Substanzen auch schon vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid zum Zeitpunkt 0 stattfindet.



Abbildung 5.20: Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Hg-MD mit 0,5 g/L  $H_2O_2$  batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 20 °C; 230 L)

Die Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration auf 1 g/L bewirkt eine Beschleunigung des Substanzabbaus (Abbildung 5.21). Bereits nach 80 Minuten ist CP abgebaut. Die beiden zusätzlich untersuchten Substanzen CIPRO und CBZ werden ebenfalls sehr schnell abgebaut (CIPRO: 60 min, CBZ: 30 min).



Abbildung 5.21: Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Hg-MD mit 1 g/L  $H_2O_2$  batch-Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 20 °C; 230 L;)

Auch bei den Versuchen mit dem Hg-Mitteldruckstrahler wurde Wasserstoffperoxid zum einen kontinuierlich und zum anderen als batch-Variante zugegeben. Wie in Abbildung 5.22 dargestellt wird, ist der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Doppelbestimmungen bei der batch-Variante relativ hoch. Hierbei ist auch zu sehen, dass der CSB als Kenngröße zur Beschreibung der Matrixzusammensetzung nicht mit den Abbauergebnissen korreliert werden kann. So ist z. B. das Verhältnis von CSB und Halbwertszeit bei den Doppelversuchen mit verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen bei der Zugabe von 0,5 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proportional (hoher CSB, hohe Halbwertszeit) und bei der Zugabe von 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umgekehrt proportional (hoher CSB, niedrige Halbwertszeit). Bei einer Wasserstoffperoxidzugabe von 2 g/L beträgt die Halbwertzeit für CP 0,192 min/L, bei 1 g/L Wasserstoffperoxid 0,055 bzw. 0,122 min/L und bei 0,5 g/L Wasserstoffperoxid 0,064 bzw. 0,13 min/L. Die Halbwertszeit von CP verbessert sich bei der Verringerung der Wasserstoffperoxidmenge von 2 g/L auf 1 g/L. Bei SMX und CAP ist diese Tendenz nicht so deutlich zu erkennen. Werden hier die Mittelwerte der Halbwertszeiten gebildet, lassen sich ähnliche Werte bei dem Einsatz von 1 g/L bzw. 0,5 g/L Wasserstoffperoxid erkennen.



Abbildung 5.22: Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-MD mit Abwasser und verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mengen (batch-Zugabe)

Die kontinuierliche Dosierung von Wasserstoffperoxid stellt die praxisnähere Variante dar. In Abbildung 5.23 sind die Halbwertszeiten von SMX, CAP und CP für verschiedene kontinuierlich zudosierte Wasserstoffperoxidmengen dargestellt. Hier zeigt sich, dass bei dem Einsatz von 1 g/L Wasserstoffperoxid bessere Ergebnisse für CP erzielt werden als bei 2 g/L und bei 0,2 g/L.



Abbildung 5.23: Vergleich der Halbwertszeiten von den Versuchen mit Hg-MD mit Abwasser und verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mengen (kontinuierliche Zugabe)

Eine eindeutige Tendenz ist bei den verschiedenen Versuchen nicht feststellbar. Die schwankenden Halbwertzeiten zeigen, dass bei Hg-MD die Art der Zugabe und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Grund ist der hohe Anteil an photooxidativen Abbau. Die besten Ergebnisse werden mit 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in batch-Zugabe erzielt. Der schnelle Substanzabbau durch den Hg-MD-Strahler geht einher mit einer deutlich Verringerung der Genotoxizität der Abwasserproben. Tabelle 5.3 zeigt die G<sub>EU</sub>-Werte für die Proben nach Behandlung mit Hg-MD und Wasserstoffperoxid. Der Wert von 1,5 ist der niedrigste erreichbare Wert und beweist damit, dass nach der Behandlung keine Genotoxizität mehr feststellbar ist. Auch der Leuchtbakterienhemmtest zeigt eine Verringerung der Hemmwirkung von G<sub>L</sub> 16 auf den nicht toxischen Wert von G<sub>L</sub> 2.

versuchen (ng-wid, 0,2 g/L $n_2O_2$ , kont. und Hg-wid, 1 g/L H $_2O_2$ , batch)							
Versuch	CSB [mg/L]	τ (SMX) [min/L]	τ (CP) [min/L]	Genotoxi- zität G <sub>EU</sub> [-]	Leucht- bakt. G <sub>L</sub> [-]		
MD, 0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kont. (vor)	67	-	-	n. b.	16		
MD, 0,2 g/L $H_2O_2$ , kont. (nach)	44,6	0,087	1,28	1,5	2		
MD, 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , batch (vor)	56,1	-	-	n. b.	n. b.		
MD, 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , batch (nach)	71,7	0,046	0,122	1,5	n. b.		

Tabelle 5.3:CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten<br/>Versuchen (Hg-MD; 0,2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; kont. und Hg-MD; 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; batch)

n. b.: nicht bestimmt

Zusätzlich zu dem Substanzabbau und den oben beschriebenen Parametern wurde auch der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) der Abwässer vor und nach der Behandlung bestimmt. Der SAK ist ein Maß für den Gehalt an Verbindungen mit chromophoren Gruppen, die die Eindringtiefe des UV-Lichtes und damit die Abbaubarkeit der untersuchten Abwässer beeinflussen. In Abbildung 5.24 sind die Halbwertszeiten für den Abbau von CAP und CP zusammen mit den SAK-Werten vor und nach Behandlung aufgetragen. Die SAK-Werte nach Behandlung sind bei allen betrachteten Versuchen niedriger als vor der Behandlung. Eine Abhängigkeit der Halbwertszeiten von den SAK-Werten ist wie bei Hg-ND nicht zu erkennen.



Abbildung 5.24: Vergleich der Halbwertszeiten mit den SAK-Werten vor und nach der Behandlung des Abwassers mit Hg-MD und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch bzw. kontinuierlich)

### 5.2.2.3 Ozonisierung

Mit dem Ozongenerator, der den Projektpartnern von der Firma Wedeco kostenlos zur Verfügung gestellt wurde, konnte der Abbau der Antibiotika und Zytostatika durch reine Ozonisierung untersucht werden. Der Abbau von Chloramphenicol (CAP) und Cyclophosphamid (CP), der in Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26 dargestellt ist, verläuft ähnlich. Beim Abbauversuch mit Abwasser und einer Ozondosis von 8,4 g O<sub>3</sub>/h liegt die Halbwertszeit für CAP bei 0,120 und für CP bei 0,130 min/L. Bei einer Erhöhung der Ozondosis auf 50 Prozent der Generatorleistung (25,5 g O<sub>3</sub>/h) verringert sich die Halb-

wertszeit auf 0,041 bzw. 0,039 min/L. Eine weitere Erhöhung der Ozondosis auf 47,6 g O<sub>3</sub>/h bewirkt keine weitere Verbesserung der Halbwertszeit.



Abbildung 5.25: Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid mit verschiedenen Ozonmengen in dotiertem Leitungswasser und Abwasser



Abbildung 5.26: Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Chloramphenicol mit verschiedenen Ozonmengen in dotiertem Leitungswasser und Abwasser

In Toilettenabwasser werden die Substanzen SMX, CIPRO und CBZ nach ca. 20 Minuten abgebaut, CAP und CP nach 50 Minuten (Abbildung 5.27).



Abbildung 5.27: Abbau von fünf Arzneimitteln mittels Ozon in Abwasser (47,44 g  $O_3/h$ , 86 % Leistung;  $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 230 L; 15 °C)

Neben dem schnellen Abbau wird auch die Genotoxizität der Abwasserproben um 97 % reduziert. Auch der Leuchtbakterienhemmtest zeigt eine Verringerung der Hemmwirkung von  $G_L$  8 auf  $G_L$  2 (Tabelle 5.4).

	CSB	τ <b>(SMX)</b>	τ <b>(CP)</b>	Genotoxizität		Leucht- bakt.
Versuch	[mg/L]	[min/L]	[min/L]	G <sub>EU</sub> [-]	<b>G</b> <sub>EA</sub> [-]	G∟ [-]
Ozon, 47,6 g O <sub>3</sub> /h (vor)	214	-	-	48	n.b.	8
Ozon, 47,6 g O <sub>3</sub> /h (nach)	70,4	0,0079	0,023	1,5	n.b.	2
Ozon, 47,6 g O <sub>3</sub> /h (vor)	122	-	-	48	48	n.b.
Ozon, 47,6 g $O_3$ /h (nach)	54,3	0,02	0,035	1,5	3	2

Tabelle 5.4: CSB, Halbwertszeiten, Genotoxizität und Leuchtbakterienhemmung zu zwei ausgewählten Versuchen (Ozon, jeweils 47,6 g  $O_3/h$ )

n. b.: nicht bestimmt

## 5.3 Dauerfunktionstest der Demonstrationsanlage

Während der Versuche zur Dauerfunktion der Anlage stellte sich heraus, dass auf den Oberflächen des Vakuum-UV-Hg-Mitteldruckstrahler (VUV-Hg-MD) eine Verkrustung auftrat. Nach Angaben der Firmen IBL und Likusta handelte es sich hierbei um abgelagertes Polycarbonat, dass sich weder mechanisch noch chemisch entfernen ließ. Das Tauchrohr und der VUV-Strahler wurden gegen neues Equipment, das eine bessere Langzeitstabilität aufweist, getauscht. Zur Vermeidung von Verkrustungen, Belagbildung oder Ablagerungen (Scaling) aus der Toilettenabwassermatrix wurden die Hüllrohre alle vier Wochen mit verdünnter Phosphorsäure und Leitungswasser gespült. Bei keinem der Strahler konnten während der Projektlaufzeit sichtbare Verschmutzungen oder Beläge festgestellt werden. Aus diesem Grund ist auch aus betriebstechnischer und wirtschaftlicher Sicht weiterhin eine manuelle Reinigung zu empfehlen. Auf eine automatisierte Wischeinrichtung oder Reinigungssequenzen mit Spezialreinigern kann verzichtet werden. Mit der eingesetzten vertikalen Mehrstufenpumpe der Fa. Lowara (Typ SV 206 mit einer Nennleistung von 2 m<sup>3</sup>/h), führte die vollständige Entleerung der Anlage mehrfach zu Problemen beim Anfahren. Beim Dauerbetrieb sollte aus diesem Grund ein Restvolumen von ca. 20 bis 50 L in der Anlage verbleiben.

### 5.4 Oxidationstests mit weiteren Substanzen

Zusätzlich zu den untersuchten Antibiotika und Zytostatika wurde der Abbau von Carbamazepin (Antiepileptikukm), Diclofenac (Analgetikum), vier Röntgenkontrastmitteln und acht Psychopharmaka betrachtet. Um das Auftreten von vielen verschiedenen Arzneimitteln in einem realen Krankenhausabwasserteilstrom zu simulieren, wurde ein Versuch mit Abwasser durchgeführt, dem 17 verschiedenen Substanzen zudotiert waren.

# 5.4.1 Röntgenkontrastmittel

# 5.4.1.1 Testversuch mit einer Berliner Sammelurinprobe

Im Rahmen des vom KompetenzZentrum Wasser Berlin in Zusammenarbeit mit der GÖK Consulting AG, den Berliner Wasserbetrieben und den beiden Berliner Krankenhäusern Universitätsklinikum Charité - Campus Virchow-Klinikum (CVK) und Maria Heimsuchung Caritas-Klinik Pankow durchgeführten Forschungsprojekts "Getrennte Erfassung von iodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Krankenhäusern" wurden den Forschungsstellen eine Urinmischprobe für erste AOP-Testversuche zur Verfügung gestellt. Wie Tabelle 5.5 zu entnehmen ist, stimmen die DOC- und AOX-Analysenwerte mit den in Berlin bestimmten Einzelwerten sehr gut überein.

	DOC [mg/L]	AOX [µg/L]
Caritas (15.09.05)	19.000	5.600
Charité (15.09.05)	15.000	4.700
IUTA-Mischprobe	16.000	5.100

Tabelle 5.5: Vergleich der DOC- und AOX-Werte

Die Behandlung der Probe (V = 16 L) erfolgte in einer von der Fa. IBL kostenlos zur Verfügung gestellten Versuchsanlage mit einem 2,5 kW HG-MD-Strahler und 1 g/L Wasserstoffperoxid bei 30 °C (Abbildung 5.28). Die Bestimmung des RKM-Gehaltes war aufgrund der bis dahin fehlenden analytischen Möglichkeiten zum Versuchszeitpunkt noch nicht möglich. Der Abbauerfolg wurde mittels ESI-LC-MS im positiven Scan-Modus untersucht und für lopromid ausgewertet.



Abbildung 5.28: Abbau von lopromid mittels Hg-MD mit 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit der IBL-Versuchsanlage (2500 W, 16 L; 30°C;).
 Da keine Quantifizierung vorgenommen werden konnte wird anstelle des Konzentrationsverhältnisses c/c<sub>0</sub> das Peakflächenverhältnis A/A<sub>0</sub> dargestellt.

Bei m/z = 778 und m/z = 822 konnten noch zwei weitere Substanzen beobachtet werden. Da das eingesetzte Imeron eine molare Masse von 777 g/mol besitzt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei m/z = 778 um Iomeprol (Imeron) handelt. Aufgrund fehlender Referenzsubstanzen war eine Identifizierung leider nicht möglich. In Abbildung 5.29 und 5.30 sind die Chromatogramme nach 1 min sowie nach 160 min (Versuchende) dargestellt. Man erkennt einen leichten Intensitäts-Rückgang bei den einzelnen Massenspuren. Allerdings können aufgrund der Retentionszeit-Verschiebungen und den fehlenden Standards insbesondere bei den Massenspuren 778 und 822 keine eindeutigen Aussagen über einen Abbau oder die Bildung von Abbauprodukten getroffen werden.



Abbildung 5.29: LC-MS-Chromatogramm zu Beginn des AOP-Versuches



Abbildung 5.30: LC-MS-Chromatogramm nach Ende des AOP-Versuches (160 min)

In Tabelle 5.6 sind die Analysenwerte vor und nach dem AOP-Versuch zusammengestellt. Das verbesserte BSB<sub>5</sub>/CSB-Verhältnis deutet auf eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit hin. Allerdings gilt eine Probe erst bei einem BSB<sub>5</sub>/CSB-Verhältnis von über 60 % als biologisch gut abbaubar. Die hohen DOC- und AOX-Werte zeigen, dass es sich bei dieser Probe, wie erwartet, um ein sehr komplexes Abwasser handelt.

	vor AOP	nach AOP	Reduktion
DOC [mg/L]	16.000	15.000	6 %
AOX [µg/L]	5.100	4.400	14 %
CSB [mg/L]	37.000	9.400	75 %
BSB₅ [mg/L]	3.500	4.600	-31 %
BSB <sub>5</sub> /CSB	9 %	49 %	-
Iopromid	n.b.	n.b.	ca. 20 %

Tabelle 5.6: Analysenwerte vor und nach AOP-Versuch.

#### 5.4.1.2 Versuche mit dotierten Toilettenabwässern in der Demonstrationsanlage

Nach Aufbau der Analysenmethode (Kapitel 4.2.4) wurde der Abbau der Röntgenkontrastmittel lopromid, lopremol, lopamidol und Amidotrizoesäure in der Demonstrationsanlage untersucht. Die vier verschiedenen Röntgenkontrastmittel wurden mit dem Hg-MD-Strahler und einer kontinuierlich zudosierten Wasserstoffperoxidkonzentration von ca. 1 g/L in Leitungswasser (Abbildung 5.31) und in Abwasser (Abbildung 5.32) behandelt.



Abbildung 5.31: Abbau von 4 Röntgenkontrastmitteln mittels Hg-MD mit 47 g/h kont. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe (Dosierung über 3 h (c ~ 1 g/L) in Leitungswasser,  $c_0 = 100 \mu g/L$ ; 200 L; 20 °C). In Tabelle 5.7

sind für den besseren Vergleich die Halbwertszeiten für den Abbau der Röntgenkontrastmittel in Leitungswasser und Toilettenabwasser gegenübergestellt. Wie zu erwarten war, verläuft der Abbau in Toilettenabwasser durch die Abwassermatrix etwas schlechter. Mit Halbwertszeiten zwischen 0,11 und 0,16 min/L ist der Abbau in Abwasser jedoch immer noch vergleichsweise sehr gut. Trotz des guten Abbaus kann aber ähnlich wie bei den Untersuchungen mit den Berliner Urinproben nur eine geringe AOX-Reduktion erreicht werden. Wie in Abbildung 5.32 zu sehen ist, schwanken die AOX-Werte stark, was an der Rekombination von zuvor abgespaltenen Iod mit organischen Abwasserbestandteilen sein kann. Die Arbeiten von Putschew et al. [94, 95] sowie dem TZW Karlsruhe [96, 97] haben gezeigt, dass ähnlich wie bei den hier gezeigten Experimenten bei der oxidativen Behandlung zwar eine Substanzeliminierung möglich ist, aufgrund des sehr stabilen Triiodbenzolkomplexes aber kein Abbau des AOI stattfindet.

Tabelle 5.7:	5.7: Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Röntgenkontrastmitteln in Leitungswas und Toilettenabwasser						
	lopromid	lopremol	lopamidol	Amidotri- benzoesäure			
Leitungswass	er 0,081 min/L	0,105 min/L	0,081 min/L	0,104 min/L			
Toilettenabwa	sser 0,157 min/L	. 0,123 min/L	0,105 min/L	0,157 min/L			



Abbildung 5.32: Abbau von 4 Röntgenkontrastmitteln mittels Hg-MD mit 32,4 g/h kont. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe (Dosierung über 5 h (c ~ 0,7 g/L) in Abwasser,  $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 230 L; 20 °C).

#### 5.4.2 Psychopharmaka

Folgende Psychopharmaka wurden mit dem Hg-MD-Strahler in der Demonstrationsanlage behandelt: Clozapin, Pipampeon, Perazin, Chlorprotixen, Melpheron, Benperidol, Zuclopenthixol und Haloperidol. Zur besseren Beurteilung der Abbaubarkeit wurden das Antibiotikum Sulfamethoxazol und das Antiepileptikum Carbamazepin gemeinsam mit den Psychopharmaka untersucht. Die Konzentration betrug für alle untersuchten Substanzen jeweils 100 µg/L. Die in Abbildung 5.33 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Psychopharmaka alle relativ gut abbaubar sind. Nach 330 Minuten ist nur das Antiepileptikum Carbamazepin noch nicht zu 95 % abgebaut.



Abbildung 5.33: Abbau von 8 Psychopharmaka mittels Hg-MD mit ca. 1 g/L  $H_2O_2$  kont. Zugabe in Abwasser ( $c_0 = 100 \ \mu$ g/L; 230 L; 20 °C).

### 5.4.3 Mix mit 17 verschiedenen Substanzen

Um ein möglichst praxisnahes Abwasser zu simulieren, wurde ein Abbauversuch mit 17 verschiedenen Substanzen (Konzentration von jeweils 100 µg/L) in der Demonstrationsanlage durchgeführt. Zum Einsatz kamen hierbei sieben Zytostatika (Cyclophosphamid, 5-Fluorouracil, Cytarabin, Etoposid, Ifosphamid, Methotrexat, Chlorambucil), acht Antibiotika (Chloramphenicol, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Amoxicillin, Cefuroxim, Ciprofloxacin, Ofloxacin, Penicillin V), das Antiepileptikum Carbamazepin sowie das Analgetikum Diclofenac. In Abbildung 5.34 sind die Abbaukurven aller 17 Substanzen dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass Cyclophosphamid am schlechtesten abbaubar ist und somit als Leitsubstanz sehr gut die Effektivität der verschiedenen Behandlungsverfahren aufzeigen kann. Die Genotoxizität des Abwassers reduzierte sich durch die Behandlung um 98 % von  $G_{EU}$  96 (genotoxisch) auf  $G_{EU}$  1,5 (nicht genotoxisch). Auch konnte die Mutagenität des dotierten Toilettenabwassers von  $G_{EA}$  48 (mutagen) auf  $G_{EA}$  3 (nicht mutagen) voll-ständig abgebaut werden.



Abbildung 5.34: Abbau von 17 Wirkstoffen mittels Hg-MD mit 40 g/h  $H_2O_2$ , kont. Dosierung über 5 h (c ~ 0,8 g/L) in Abwasser (c<sub>0</sub> = 100  $\mu$ g/L; 230 L; 20 °C)

Zusätzlich zum Substanzabbau gibt Abbildung 5.35 Aufschluss über den Verlauf des CSB- und DOC-Gehaltes des Abwassers während der Oxidation. Der CSB nimmt proportional zum Substanzabbau ab, der DOC steigt zu Anfang leicht an, nimmt im weiteren Verlauf des Versuchs parallel zum CSB ab.



Abbildung 5.35: Verlauf von CSB- und DOC-Werten während des Abbaus von 17 Wirkstoffen mittels Hg-MD mit 40 g/h  $H_2O_2$ , kont. Dosierung über 5 h (c ~ 0,8 g/L) in Abwasser (c<sub>0</sub> = 100 µg/L; 230 L; 20 °C)

### 5.5 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit wurden die drei untersuchten Verfahrensvarianten "Hg-ND +  $H_2O_2$ " (Hg-ND), "Hg-MD +  $H_2O_2$ " (Hg-MD) und "Ozon" verglichen. Die Festlegung der Behandlungsdauer erfolgte an Hand des 95-prozentigen Substanzabbaus der Leitsubstanz Cyclophosphamid. Die Grundlage für die Berechnungen der UV-Verfahren bildeten Versuche, in denen die Wasserstoffperoxidmenge einmalig in einer Konzentration von 1 g/L zugegeben wurde (batch).

Die verschiedenen Kosten wurden wie folgt unterteilt:

- Fixe Kosten (Investitionskosten, Wartung, Personal)
- Betriebsmittel (Wasserstoffperoxid, Sauerstoff)
- Stromkosten

Auf der Basis einer Nutzungsdauer von zwölf Jahren mit jährlichen Zinsen von sechs Prozent wurden die Investitionskosten in eine Annuität umgerechnet. Die Wartungskosten wurden mit drei Prozent der Investitionskosten pro Jahr festgelegt. Die angenommenen Personalkosten betrugen 0,5 Stunden pro Woche für die UV-Verfahren und 0,2 Stunden pro Woche für das Ozonverfahren mit jeweils 40 € pro Stunde. Die Stromkosten ergeben sich aus dem Stromverbrauch der Pumpen, der Strahler, der Kühlung und des Ozongenerators. In Abhängigkeit von der Abbaugeschwindigkeit für die Leitsubstanz Cyclophosphamid wurde der Stromverbrauch pro Charge für jedes der drei Verfahren ausgerechnet. Eine Charge besteht aus einem Volumen von 230 Litern und setzt sich zusammen aus den Arbeitsschritten "Befüllen", "Behandlung", "Entleeren" und einer Sicherheitsreserve von 30 Minuten. In Tabelle 5.8 sind diese Kosten für die drei verschiedenen Behandlungsverfahren aufgelistet.

I	9		5
	Hg-ND	Hg-MD	Ozon
Investitionskosten	23.600 €	28.100 €	41.000 €
Annuität (12 Jahre Nutzungsdauer, 6 % Zins)	2.815 €⁄a	3.352 €⁄a	4.902 €⁄a
Behandlungsdauer 1 Charge (Volumen 230 L)	342 min	106 min	94 min
Stromkosten (0,1 €/kWh)	781 €⁄a	2.398 <i>€</i> /a	648 €⁄a
Betriebsmittelkosten (0,45 €/kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	160 €⁄a	515 €⁄a	
Wartungsaufwand (3 % der Investitionskosten)	708 €⁄a	843 <b>€</b> /a	1233 €⁄a
Personalbedarf (0,5 bzw. 0,2 h/Woche, 40 €/h)	1040 €⁄a	1040 €⁄a	416 <b>€</b> /a

Tabelle 5.8:Grundparameter der Kostenrechnung für die drei verschiedenen Behandlungsverfahren.

Wie Tabelle 5.9 zeigt, liegt das theoretische behandelbare Abwasservolumen für Hg-ND bei 1 m<sup>3</sup>/d, für Hg-MD bei 3,1 m<sup>3</sup>/d und für Ozon bei 3,5 m<sup>3</sup>/d. Bei den angegeben Kosten pro Jahr und pro m<sup>3</sup> wird von einer maximalen Auslastung der Anlage ausgegangen.

Tabelle 5.9: Gegenüberstellung der Kosten für Hg-ND, Hg-MD und Ozon

	Hg-ND	Hg-MD	Ozon
Maximal behandelbares Abwasservolumen pro Tag [m <sup>3</sup> /d]	1,0	3,1	3,5
Kosten pro Jahr für das maximal behandelbare Abwasservolumen [€/a]	5.504	8.148	7.200
Kosten pro m³ [€/m³]	15,49	7,12	5,60

Zur Veranschaulichung sind die Kosten pro Jahr und die Kosten pro m<sup>3</sup> in Abbildung 5.36 für die drei verschiedenen Behandlungsverfahren gegenübergestellt. Hg-ND verursacht die niedrigsten Betriebskosten pro Jahr (5.504 €), aber aufgrund des geringeren Abwasservolumens mit 15,49 € die höchsten Behandlungskosten pro m<sup>3</sup>.



Abbildung 5.36: Gegenüberstellung der Kosten pro Jahr und pro m<sup>3</sup>

In den Abbildungen 5.37, 5.38 und 5.39 sind die Kostenverteilungen für die drei Verfahren aufgeschlüsselt in Annuität, Personal, Wartung, Stromkosten und Betriebsmittel dargestellt. Das Potenzial zur Kosteneinsparung wird besonders beim Ozon (Abbildung 5.39) deutlich, da hier die Annuität 68 % der Gesamtkosten ausmacht. Durch eine Anpassung der Anlagendimension ließen sich Kosten einsparen. Auch für Hg-MD ist die Dimensionierung der Strahlerleistung zu hoch. Abbildung 5.38 verdeutlicht, dass die Stromkosten und die Annuität mit 34 bzw. 39 % die größten Anteile an den Gesamtkosten haben.



Abbildung 5.37: Kostenverteilung für Hg-ND (5.500 €/a, 365 m<sup>3</sup>/a)



Abbildung 5.38: Kostenverteilung für Hg-MD (8.150 €/a, 1.140 m<sup>3</sup>/a)



Abbildung 5.39: Kostenverteilung für Ozon (7.200 €/a, 1.280 m<sup>3</sup>/a)

■ Annuität
☑ Personal

WartungStromkostenBetriebsmittel

# 6 Diskussion und Ausblick

### 6.1 Vergleich der drei untersuchten Verfahren

Die Effektivität der drei untersuchten Verfahren Hg-ND, Hg-MD und Ozon wurde über die Halbwertszeit  $\tau$  für den Abbau von Cyclophosphamid (CP) bestimmt. In Abbildung 6.1 sind die Halbwertszeiten für CP für den Einsatz der drei Verfahren in der Laboranlage, in der halbtechnischen Anlage (beide aus dem vorigen Forschungsvorhaben) und in der Demonstrationsanlage aufgetragen. Von der Laboranlage über die halbtechnische Anlage bis hin zur fertigen Demonstrationsanlage ist eine Verringerung der volumenbezogenen Halbwertszeiten zu verzeichnen. Die beste Halbwertszeit wird in der Demonstrationsanlage durch den Einsatz der Ozonisierung erreicht (0,04 min/L). Bei der Behandlung des Abwassers mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid werden Halbwertszeiten von 0,5 min/L (Hg-ND) und 0,1 min/L (Hg-MD) erzielt.



Abbildung 6.1: Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid in dotiertem Toilettenabwasser (c(CP) = 100 μg/L, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, batch-Dosierung) mit Hg-ND<sub>2</sub>, Hg-MD (Einsatz von VUV-Hg-MD für halbtechnische und Demonstrationsanlage) und Ozon

Der 95prozentige Abbau von CP in einem Abwasservolumen von 230 Litern wird bei Ozon nach 40 Minuten, bei Hg-MD nach 50 Minuten und bei Hg-ND nach 285 Minuten erreicht. In Abbildung 6.2 sind die Abbaukurven für Hg-ND, Hg-MD und Ozon aufgetragen, die auch für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit zugrunde gelegt wurden. Der Abbau von CP verläuft bei gleicher Wasserstoffperoxidmenge mit dem Hg-ND-Strahler deutlich langsamer als mit dem Hg-MD-Strahler.



Abbildung 6.2: Vergleich der Abbaukurven von Hg-ND<sub>2</sub>, Hg-MD (jeweils mit 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> batch) und Ozon mit 47,6 g O<sub>3</sub>/h (Abwasser, 100  $\mu$ g/L CP, 20 °C, 230 L)

#### 6.2 Volumenabhängigkeit

Für den Vergleich der verschiedenen Behandlungsverfahren wurde die Halbwertszeit τ von Cyclophosphamid (CP) in min/L verwendet. Grundlage hierfür ist die Annahme, dass der Reaktionsbehälter ideal durchmischt ist und die Oxidation nur im Bereich der UV-Lampen statt findet. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Versuche mit Leitungswasser und verschiedenen Volumina durchgeführt. Alle Volumenversuche wurden mit dem Hg-MD-Strahler und einer einmalig zugegebenen Wasserstoffperoxidkonzentration von 1 g/L durchgeführt. Es wurden ein Versuch mit 340 Litern, zwei Versuche mit 460 und fünf Versuche mit 200 Litern durchgeführt. In Abbildung 6.3 sind die Halbwertszeiten von CP für die verschiedenen Volumina dargestellt. Bei den Versuchen mit 460 L liegt die Abweichung lediglich bei 5 %. Für die 200 L Versuche wurde ein Mittelwert gebildet und die berechnete Standardabweichung in Form von Fehlerbalken aufgetragen. Werden nur die Werte für die Halbwertszeiten ohne die Fehlerbalken betrachtet, so wird der Eindruck erweckt, dass die Abbaubarkeit von CP mit abnehmendem Behandlungsvolumen verschlechtert. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ist dies nicht der Fall.



Abbildung 6.3: Halbwertszeiten für CP, Leitungswasserversuche mit verschiedenen Volumina (Hg-MD, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, batch)

Bei der photokatalytischen Reaktion kann wegen der extrem kurzen Lebensdauer der intermediär erzeugten Radikale davon ausgegangen werden, dass die Oxidationsreaktionen nur in einem kleinen Volumen im Umfeld des Strahlers stattfinden. Die Größe dieses Volumens ist nur sehr eingeschränkt erfassbar und sie muss nicht mit der Größe des Reaktionsgefäßes übereinstimmen. Unter dieser Annahme sollte es für die Reaktionsgeschwindigkeiten in der reaktiven Zone unerheblich sein, mit welcher Füllmenge gearbeitet wird, solange dafür gesorgt wird, dass das Reaktionsgefäß ideal durchmischt ist.

Um Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffperoxid und dem Edelstahlreaktor auszuschließen, wurde ein Versuch ohne die Verwendung der UV-Lampen nur unter Zugabe von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, kann wie zu erwarten ohne UV-Licht kein Abbau der Substanzen erzielt werden.



Abbildung 6.4: Abbaukurven ohne UV mit 480 g  $H_2O_2$  (1 g/L) batch in Leitungswasser ( $c_0 = 100 \ \mu g/L$ ; 20 °C, 200 L)

#### 6.3 Wasserstoffperoxid-Dosierung

Für die Zugabe von Wasserstoffperoxid stehen zwei verschiedene Betriebsarten zur Verfügung: "batch und "kontinuierlich". Bei der Betriebsart "batch" wird Wasserstoffperoxid beim Start des Versuchs innerhalb ca. 1 min im stöchiometrischen Überschuss zugegeben. Die kontinuierliche Betriebsweise ermöglicht hingegen eine dauerhafte Zugabe während der Versuchsdurchführung. Hier sind Dosierungen im Bereich von 2 - 7 Stunden bis zum Abbau der Substanzen möglich. In Abbildung 6.5 ist ein Vergleich der Halbwertszeiten für den Abbau von Cyclophosphamid (CP) im Abwasser mit unterschiedlicher Wasserstoffperoxid-Dosierung dargestellt. Bei dem Versuch mit dem Hg-ND-Strahler bewirkt die kontinuierliche Zugabe der selben Stoffmenge Wasserstoffperoxid (6,76 mol = 230 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsprechend ca. 1 g/L bei batch-Dosierung) eine Verschlechterung der Halbwertszeit von 0,53 min/L auf 1,1 min/L. Wird die Wasserstoffperoxidmenge reduziert, erfolgt eine weitere Verschlechterung der Halbwertszeit. Für den Hg-MD-Strahler ist mit 230 g Wasserstoffperoxid (ca. 1 g/L) kein Unterschied beim Vergleich der batch und kontinuierlichen Dosierung zu erkennen. Bei einer Reduktion der Wasserstoffperoxidmenge verschlechtern sich auch hier die Abbauergebnisse.



Abbildung 6.5: Vergleich der Halbwertszeiten von CP bei batch und kontinuierlicher Wasserstoffperoxid-Zugabe, Abwasser-Versuche

Für die Verschlechterung der Halbwertszeit beim Hg-ND-Strahler durch den Wechsel vom Batch-Betrieb zur kontinuierlichen Dosierung lässt sich folgende Erklärung finden. Da der Hg-ND-Strahler eine geringere Photooxidationsleistung hat als der MD-Strahler, haben die Art der Zugabe und die Konzentration des Wasserstoffperoxids beim Hg-ND-Strahler einen größeren Einfluss. Der Abbau der Substanzen erfolgt über die aus dem Wasserstoffperoxid gebildeten Hydroxylradikale. Bei der kontinuierlichen Dosierung wird über einen längeren Zeitraum eine geringe Wasserstoffperoxidmenge zugegeben und dementsprechend werden auch weniger Hydroxylradikale gebildet. Obwohl über die Gesamtversuchsdauer der gleiche Abbauerfolg erreicht wird, reduziert sich durch die geringere Konzentration der verfügbaren Hydroxylradikale die Abbaugeschwindigkeit. Da die Photooxidation bei dem Hg-MD-Strahler einen hohen Anteil besitzt, hat die Art der Zugabe von Wasserstoffperoxid hier einen geringeren Einfluss. Erst bei deutlicher Reduzierung der Wasserstoffperoxidmenge wird wie beim Hg-ND-Strahler die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer.
#### 6.4 Wirtschaftlichkeit

Alle drei untersuchten Verfahren (Hg-ND, Hg-MD und Ozonisierung) wurden einer Wirtschaftlichkeitsanalyse unterzogen. Bei der Berechnung der Wirtschaftlichkeit zeigte sich, dass die Anlagenauslegung für die beiden Verfahren Hg-MD und Ozon mit einem maximal behandelbaren Abwasservolumen von 2,5 bzw. 3,5 m<sup>3</sup> pro Tag überdimensioniert ist. Das eigentliche Ziel war die Behandlung von 1 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tag und Behandlungskosten unterhalb von 10 €/m<sup>3</sup>. Zur besseren Vergleichbarkeit der drei Verfahren wurde für die Berechnung der Behandlungskosten beim Einsatz von Hg-ND vier parallel geschaltete Strahler zur Erhöhung der Volumenleistung zugrunde gelegt. Basierend auf dieser Annahme erhöhen sich die Investitionskosten für Hg-ND auf 34.100 € und das theoretisch pro Tag behandelbare Abwasservolumen auf 2,6 m<sup>3</sup>. So konnte durch eine rechnergesteuerte Extrapolation eine Kostenfunktion für den Vergleich der drei Verfahren aufgestellt werden. Die in Abbildung 6.6 schwarz markierten Datenpunkte basieren auf den experimentell bestimmten Versuchsdaten, die Datenpunkte davor und dahinter wurden rechnerisch bestimmt. So liegen die Kosten für die Behandlung von 1 m<sup>3</sup>/d mit Hg-ND bei 17,88 €/m<sup>3</sup>, mit Hg-MD bei 16,89 €/m<sup>3</sup> und mit Ozon bei 18,45 €/m<sup>3</sup>. Für die Behandlung von 3,5 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tag fallen folgende Kosten an: Hg-ND 5,88 €/m<sup>3</sup>, Hg-MD 6,64 €/m<sup>3</sup> und Ozon 5,60 €/m<sup>3</sup>.



Abbildung 6.6: Darstellung der berechneten und extrapolierten Kosten pro m<sup>3</sup> in Abhängigkeit vom behandelten Abwasservolumen

Zusätzlich zu den Kosten pro Jahr und pro m<sup>3</sup> können auch die Kosten für den reinen Substanzabbau bezogen auf die eingesetzte Menge berechnet werden. Um die Daten mit

dem EU-Projekt POSEIDON vergleichen zu können, wurden die Frachten für das Antibiotikum Sufamethoxazol (SMX) berechnet. Ausgehend von einer Antibiotikakonzentration von 1000 µg/L und einer Reduktion von 95 % entstehen für Hg-ND Kosten von 5,28 €/g Substanzabbau, für Hg-MD 4,83 €/g und für Ozon 4,57 €/g (Abbildung 6.7). Beim EU-Projekt POSEIDON wurden Kläranlagenabläufe mit Ozon behandelt. Dementsprechend ist hier die zu behandelnde Antibiotikakonzentration geringer und beträgt lediglich 0,6 µg/L. Bei den Berechnungen wurde von einer Reduktion größer als 95 % ausgegangen. Die Kosten für die Elimination von SMX liegen für POSEIDON bei ca. 70 €/g Wirkstoff. Die deutlichen Unterschiede resultieren letztlich aus der Tatsache, dass bei der Teilstrombehandlung nicht das gesamte Abwasser behandelt werden muss und somit unbelastete Abwässer, die zu einer Erhöhung des zu behandelnden Volumenstroms führen, nicht mitbehandelt werden müssen. Aus diesem Grund ist in Hinblick auf die frachtenspezifische Eliminierungsleistung die Behandlung am Eintragsort nicht nur unter dem Nachhaltigkeitsprinzip sinnvoller, sonder auch kostengünstiger.



Abbildung 6.7: Frachtenrechnung für SMX ( $c_0 = 1000 \ \mu g/L$ ) im Vergleich zu den Ergebnissen des EU Projektes POSEIDON ( $c_0 = 0.6 \ \mu g/L$ )

### 6.5 Soll-Ist-Vergleich

Im folgenden werden die im Antrag beschriebenen Arbeitsschritte und Zielvorgaben den erreichten Ergebnissen gegenübergestellt.

- Soll: Installation und Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage, Dauerfunktionstest
- <u>Ist:</u> Die Demonstrationsanlage wurde wie geplant aufgebaut, in Betrieb genommen und hat sich im Dauerbetrieb bewährt.
- Soll: Sedimentationsversuche und Anpassung der Vorbehandlungseinheit
- Ist: Für die Behandlung des Abwassers ist ein 24-stündige Absetzzeit ausreichend. Durch den Einbau eines langen Innenrohres, mit dessen Hilfe das Abwasser ohne Verwirbelungen eingebracht werden kann, ist eine Verringerung der Absetzzeiten auf zwölf Stunden möglich. Der Einbau von Überlaufrinnen ist nicht notwendig, da die Entnahme des Überstands mit den vorgesehenen Entnahmeventile gut durchführbar ist.
- Soll: Test und Optimierung der Anlage im Batch-Betrieb
- <u>Ist:</u> Die Anlage wurde mit Leitungswasser und Abwasser betrieben, das mit verschiedenen Arzneimitteln unterschiedlicher Konzentrationen dotiert wurde. Die Auflistung sämtlicher durchgeführter Versuche samt Analysenergebnissen und Abbaukurven befindet sich im Anhang.
- Soll: Optimierung der Behandlungszeiten und des Energie- und Oxidationsmittelverbrauchs
- Ist: Alle drei Verfahrenstechniken sind geeignet. Die Abbauraten, ausgedrückt durch volumenbezogene Halbwertszeiten, sind geringer als bei den Labor- und Technikumsversuchen.
- Soll: Untersuchung der Abwasserqualität nach Behandlung in der Demonstrationsanlage
- <u>Ist:</u> Bei allen drei Verfahren ist nach Oxidation eine deutliche Verringerung der Ökotoxizität (Leuchtbakterienhemmtest), vollständige Reduzierung der Genotoxizität (umu-Test) und Mutagenität (ames-Test) sowie teilweise eine Erhöhung des BSB (und damit eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit) festzustellen.

Ist: Untersucht wurden die folgenden Substanzen: sieben Zytostatika (Cyclophosphamid, 5-Fluorouracil, Cytarabin, Etoposid, Ifosphamid, Methotrexat, Chlorambucil), acht Antibiotika (Chloramphenicol, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Amoxicillin, Cefuroxim, Ciprofloxacin, Ofloxacin, Penicillin V), ein Analgetikum (Diclofenac), acht Psychopharmaka (Clozapin, Pipampeon, Perazin, Chlorprotixen, Melpheron, Benperidol, Zuclopenthixol, Haloperidol), vier Röntgenkontrastmittel (Iopromid, Iopremol, Iopamidol, Amidotrizoesäure) und ein Antiepileptikum (Carbamazepin). Alle untersuchten Substanzen sind in der Demonstrationsanlage abbaubar. Bei den Röntgenkontrastmitteln konnte allerdings nur eine geringfügige Reduktion des AOX festgestellt werden.

#### Soll: Wirtschaftliche Optimierung der Anlage

<u>Ist:</u> Die Demonstrationsanlage ist für zwei Verfahrensvarianten bezogen auf die erwartete Abwassermenge überdimensioniert. Die maximal behandelbare Abwassermenge liegt je nach Verfahren zwischen 1 und 3,5 m<sup>3</sup> pro Tag, die jährlichen Kosten für den Betrieb der Anlage bewegen sich zwischen 5.500 und 8.150 € und die Kosten der Abwasserbehandlung liegen im Bereich von 5,60 und 15,50 €/m<sup>3</sup>. Eine Kostensenkung ist durch die Senkung der Investitionskosten möglich. Die spezifischen frachtenbezogenen Abbaukosten sind im Vergleich zur Behandlung des Kläranlagenablaufs wesentlich günstig.

#### 6.6 Ausblick

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, dass die Teilstrombehandlung von hoch belasteten Krankenhausabwässern mit einem vertretbaren Kostenaufwand technisch möglich ist. Zu dem selben Schluss kommt die Arbeitsgruppe um Führhacker et al. [39, 98], die anhand einer Pilotanlage in einem Wiener Krankenhaus ebenfalls zeigen konnten, dass der Ansatz der Teilstrombehandlung sowohl technisch als auch logistisch sehr gut durchführbar ist. Für Krankenhäuser, die aufgrund der Starkverschmutzer-Zulage höhere Abwassergebühren bezahlen müssen, bedeutet die Einrichtung einer solchen Anlage nicht nur die Reduzierung der Arzneimittelfracht sondern kann aufgrund der verbesserten Abwasserqualität auch eine Kostenersparnis bedeuten. Da ein großer Anteil der Verschmutzungen auch durch den Eintrag aus Privathaushalten (immer weniger Menschen werden stationär behandelt) und Arztpraxen verursacht wird, ist zukünftig auch die Abwasserbehandlung im Kläranlagen-Ablauf sinnvoll. Dadurch ist auch die Eliminierung weiterer Mikroverunreinigungen (Personal Care Produkte, Industriechemikalien etc.) möglich. Insbesondere bei der oxidativen Behandlung von Kläranlagenabläufen ist die Bildung und Wirkung von Oxidationsnebenprodukten bisher nur unzureichend untersucht.

Gemeinsam mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurden folgende Empfehlungen erarbeitet:

- Aus der Sicht der Trinkwasseraufbereitung sollten die Arzneimittel-Belastungen am Eintragsweg eliminiert werden. Die Entfernung ist auch bei der Trinkwasseraufbereitung möglich, da aber von der Eintragsquelle bis zur Trinkwasseraufbereitung ein Eintrag in die Umwelt stattfindet, ist hierfür eine Risikoabschätzung zwingend notwendig. Auch die Vorfluter-Bedingungen sollten beachtet werden. Bei Starkregenereignissen wird z.B. ein Teil des belasteten Abwassers nicht in der Kläranlage behandelt, sondern direkt in den Vorfluter geschwemmt. Besteht dann eine räumliche Nähe zur Trinkwassergewinnung, kann es zur Kontaminationen des Trinkwassers kommen.
- Die Teilstrombehandlung f
  ür sogenannte Hotspots wird als sinnvoll erachtet. Dies sind zum Beispiel psychatrische Krankenh
  äuser, die als Haupteintragweg von Psychopharmaka anzusehen sind oder Schwerpunktkliniken mit hohen Konzentrationen toxischer und/oder persistenter Arzneimittelwirkstoffe im Abwasser, die im Kl
  äranlagen-Ablauf und bis zur Trinkwasseraufbereitung wieder zu finden sind.

- Die Behandlung des gesamten Krankenhausabwassers kann durch Einsparung von Starkverschmutzerzuschlägen auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten interessant sein.
- Wegen des Haupteintrags von Arzneimitteln aus Privataushalten wird eine zusätzliche Behandlung des Kläranlagenablaufs empfohlen.
- Bei Neubauten von Krankenhäusern sollten bautechnische Maßnahmen zur Trennung der Ab- und Regenwasserströme vorgesehen werden. Auch die separate Erfassung von arzneimittelfreien Abwasserströmen, wie beispielsweise aus Spülküche und Wäscherei, kann bei der dezentralen Abwasserbehandlung eine Minimierung der Kosten bedeuten.
- Die Kläranlagentechnik und die Informationspolitik muss verbessert werden. Die Umsetzung vorhandener Rücknahmesysteme für Altpharmaka über Apotheken würde zu einer deutlichen Entlastung der Umwelt führen. Die Entsorgung über den Hausmüll ist bei thermischer Verwertung zwar als unproblematisch anzusehen, da aber auch eine stoffliche Verwertung nicht ausgeschlossen ist und die Bevölkerung i.d.R. keine Kenntnis über den Entsorgungsweg hat, sollte die Entsorgung über den Hausmüll nicht empfohlen werden.

# 7 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

### 7.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

In dem hier abgeschlossenem Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Reduzierung besonders bedenklicher Inhaltsstoffe von Klinikabwasser realisierbar ist. Die hierfür notwendigen Grundlagen für die Entwicklung eines modularen Abwasserreinigungsverfahrens zur Behandlung von komplexen Abwässern mit besonders umweltbelastenden Inhaltsstoffen konnten erarbeitet werden. Auf der Basis dieser Ergebnisse wird kleinen und mittleren Unternehmen des Anlagenbaus, aber auch den zuliefernden Apparatebaufirmen und EMSR-Ausstattern eine neue Produktentwicklung ermöglicht. Eine unmittelbare Umsetzung sollen die in diesem Projekt gewonnene Erkenntnisse beim Bau und Probebetrieb einer entsprechenden Demonstrationsanlage finden. Die erste Umsetzung des in den beiden aufeinander aufbauenden Forschungsvorhaben entwickelten Verfahrenskonzepts zur Eliminierung von Arzneimitteln mittels oxidativer Verfahren erfolgt derzeit am Kreiskrankenhaus Waldbröl. Allerdings wird hier nicht ein hoch belasteter Teilstrom sondern vor dem Hintergrund der Reduzierung des "Starkverschmutzerzuschlag" derzeit der Bau einer Membranbioreaktoranlage zur Vorklärung und eine nachgeschaltet AOP-Anlage mit ggf. integrierter Pulverkohleadsorption gebaut.

Über den konkreten Anwendungsfall Krankenhausabwasser hinaus sind die aus diesem Projekt erhaltenen grundlegenden Erkenntnisse über AOP-Verfahren und deren Scale-up auf eine Vielzahl ähnlicher Problemstellungen übertragbar. Als Beispiele seien hier genannt:

Behandlung problematischer Abwässer von Produktionsbetrieben in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, Deponiesickerwasserreinigung, Abwasserreinigung an Teilströmen der metallverarbeitenden Industrie (z.B. Galvanik, mechanische Werkstätten) und der Elektroindustrie, Beseitigung von Tierarzneimitteln, pharmakologisch wirksamen Futterzusatzstoffen und anderen Problemstoffen aus Abwässern in der Landwirtschaft und Aquakulturen.

Die angestrebten Forschungsergebnisse können demnach hauptsächlich in den Fachgebieten Chemie, Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (Zuordnung gemäß Vordruck [4.1.23]) genutzt werden. Eine Anwendung in den Gebieten Konstruktion, Produktion, E-

lektrotechnik, Mikrosystemtechnik, Medizintechnik sowie Mess-, Regel und Automatisierungstechnik ist ebenfalls möglich.

Zu den Wirtschaftszweigen, in denen die Ergebnisse einsetzbar sind, gehören insbesondere Erbringer von Dienstleistungen (Gesundheitswesen, Laboratorien), Chemische Industrie und Energie- und Wasserversorgung (Zuordnung gemäß Vordruck [4.1.24]). Darüber hinaus sind Einsatzgebiete in den Wirtschaftszweigen Textil- und Bekleidungsgewerbe, Ledergewerbe, Papier-, Verlags- und Druckgewerbe, Metallerzeugung und – bearbeitung, Herstellung von Metallerzeugnissen zu sehen.

# 7.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Zur Zeit gibt es kein für die geschilderte Problemstellung geeignetes Abwasserbehandlungsverfahren auf dem Markt. Eine entsprechende Technologie stellt jedoch im Hinblick auf die stärker werdende Beachtung des Themas auf nationaler und europäischer Ebene bereits im Vorfeld möglicher gesetzlicher Maßnahmen einen wichtigen Beitrag zur Reduzierung von Arzneimitteleinträgen in die Umwelt dar. In Deutschland existieren viele Hundert kleine und mittlere Unternehmen, die mit der Herstellung kompakter Abwasserreinigungsverfahren befasst sind. Die Verfügbarkeit einer geeigneten Verfahrenstechnik stellt vor dem dargelegten Hintergrund für diese kmU einen beträchtlichen Wettbewerbsvorsprung auch gegenüber der ausländischen Konkurrenz dar. Durch die in den beiden aufeinander aufbauenden Forschungsvorhaben durchgeführten Entwicklungsarbeiten werden die entsprechenden kmU in die Lage versetzt, eine entsprechende Technologie nun anbieten zu können.

In Deutschland gab es 2005 2139 Krankenhäuser mit einer Gesamtbettenzahl von ca. 525.000 sowie 1268 Vorsorge- und Rehabilationseinrichtungen, so dass ein beträchtliches Marktpotenzial gegeben ist [99]. Für die in diesem Bereich aktiven kmU ergeben sich neue Tätigkeitsfelder beim Bau, der Installation und insbesondere langfristig bei der Wartung der Anlagen.

In Gebieten ohne Anschluss an die Abwasserkanalisation bzw. in wasserarmen Gebieten kann das hier entwickelte Anlagenkonzept zur effektiveren dezentralen Wiederaufbereitung von häuslichen Abwassern weiterentwickelt werden. Auch in diesem Zusammenhang wird derzeit insbesondere die Belastung der Abwässer mit Humanpharmaka als problematisch angesehen. Dies gilt in ariden Gebieten (z. B. Arabische Halbinsel, Nordafrika) noch stärker als bisher in Europa. Hier entstehen derzeit interessante Exportmärkte für Firmen, die sichere und abgesicherte Technologie für die Wasserbehandlung anbieten können.

## 8 Veröffentlichungen

Im Rahmen des abgeschlossenen Projektes wurden die Ergebnisse den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses in zwei Sitzungen zeitnah mitgeteilt und ausgiebig diskutiert. Darüber hinaus wurden und werden die Ergebnisse einen breiten Interessentenkreis durch Publikationen, Vorträge und Poster auf nationalen und internationalen Tagungen und Kongressen vorgestellt. Aus diesen Veranstaltungen ergab sich eine Vielzahl weiterer Veröffentlichungen. Nachfolgend sind die aus diesem Forschungsvorhaben resultierenden Veröffentlichungen und die im Rahmen der Ingenieurs- und Chemiestudiengänge mit den Universitäten des Ruhrgebiets durchgeführten Arbeiten aufgeführt:

### Artikel:

- H. Nordwig: *Keine Medikamente im Abwasser*. Fraunhofer Magazin, 2007. **4**: 54-55
- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss: *Degradation of hazardous pharmaceuticals in hospital and industrial waste waters*. Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment – Special Topic: Recalcitrant and Anthropogenic Micropollutants. Proceedings of the 4th International Conference (AOP4) May 15-17, 2006, Goslar, Ed.: A. Vogel, M. Sievers, S.-V. Geißen, CUTEC Serial Publication No 68, p. 787-792.
- J. Türk, T.K. Kiffmeyer, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuß. Medikamente im Klinikabwasser. UmweltMagazin, 2007. 37(1/2): 22-23.

#### Vorträge:

- J. Türk, J. Plöger, T.K. Kiffmeyer, B. Becker, S. Kabasci, K.G. Schmidt, H.-M. Kuss. Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur Eliminierung von Pharmazeutika.
   1. Kölner Wasser und Abwassertage, 29./30.11.2005, Köln.
- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss. Advanced oxidation processes (AOP) for the degradation of hazardous pharmaceuticals in hospital and industrial waste waters. INDUSTRIAL WATER 2006, 6.-8.02.2006, Frankfurt/Main.

- J. Türk. Abbau von Pharmazeutika in Krankenhausabwasser Teilströmen mittels AOP. RKM Workshop 2006, 27.03.2006, Berlin.
- B. Becker. Entwicklung eines Verfahrens zur oxidativen Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen - insbesondere zur Eliminierung von Zytostatika im Abwasser. 2. Krankenhaus-Umwelttag NRW, 26.09.2006, Bochum.
- J. Türk, T.K. Kiffmeyer, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss. Oxidative Behandlung von hoch belasteten Teilströmen aus Krankenhäusern und der pharmazeutischen Industrie zum Abbau von Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika und Zytostatika. DECHEMA/DWA - Industrietage Wassertechnik, 13-14. November 2007, Frankfurt.
- J. Türk. Removal of pharmaceuticals from the water cycle: efficiency, costs and benefits of different concepts and treatment technologies. Workshop on mitigation technologies – elimination trace organics during water treatment. AQUABase, 27.-28. November 2007, Aachen.

## Poster:

- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss: *Development of an advanced oxidation process (AOP) for the degradation of hazardous pharmaceuticals in hospital waste water.* SETAC Europe 16th Annual Meeting, 07.-11.05.2006, Den Haag, Niederlande.
- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss. *Degradation of hazardous pharmaceuticals in hospital and industrial waste waters*. 4th IWA Specialist Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment (AOP4), 15.-17.05.2006, Goslar.
- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss. *Development and application of advanced oxidation processes (AOP) for the degradation of pharmaceuticals.* SETAC Europe 17<sup>th</sup> Annual Meeting, 20.-24.05.2007, Porto, Portugal.

- J. Tuerk, A. Boergers, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt, B. Becker, S. Kabasci, C. Hadtstein, H.-M. Kuss. *Development of an AOP pilot plant for the degradation of pharmaceuticals in hospital waste waters*. MICROPOL & ECOHAZARD 2007, 5<sup>th</sup> IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, 17 20.06.2007, Frankfurt/Main.
- J. Tuerk, T.K. Kiffmeyer, B. Becker, S. Kabasci, H.-M. Kuss. Are there alternatives to end-off-pipe technologies for the elimination of mircopollutants in terms of efficiency and costs? MICROPOL & ECOHAZARD 2007, 5<sup>th</sup> IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, 17 – 20.06.2007, Frankfurt/Main.

### Forschungsarbeiten:

- Andrea Börgers. *Abbau von Pharmazeutika aus Krankenhausabwasser-Teilströmen.* Bachelor-Arbeit, Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Chemie, Studiengang "Wasser: Chemie, Analytik, Mikrobiologie". 2006.
- Stefan Berthold. Methodenoptimierung zum Nachweis von Psychopharmaka in Kläranlagenzu- und ablauf mittels LC-MS/MS sowie Anwendung von Advanced Oxidation Processes (AOP). Bachelor-Arbeit, Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Chemie, Studiengang "Wasser: Chemie, Analytik, Mikrobiologie". 2007.
- Jochen Türk. Entwicklung und Anwendung von LC-MS/MS Multimethoden zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika bei Arbeitsschutz- und Umweltuntersuchungen. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2006.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Rossknecht, H. and Hetzenauer, H., *Arzneimittel im Bodensee?* Nachr. Chem., 2001. **49**(2): p. 145-149.
- [2] Richardson, M.L. and Bowron, J.M., *The Fate of Pharmaceutical Chemicals in the Aquatic Environment.* J. Pharm. Pharmacol., 1985. **37**: p. 1-12.
- [3] Stan, H.-J. and Linkenhägner, M., *Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2*methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemisionsdetektor und Massenspektrometrie. Vom Wasser, 1992. **79**: p. 75-88.
- [4] Stan, H.-J., Heberer, T. and Linkenhägner, M., Vorkommen von Clofirinsäure im aquatischen System Führt die theraeutische Anwendun zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser. Vom Wasser, 1994. **83**: p. 57-68.
- [5] Arzneimittel in Gewässern Risiko für Mensch, Tier und Umwelt. Fachtagung. 1998. Wiesbaden: Hessische Landesanstalt für Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt. 254/98.
- [6] Ternes, T.A., Hirsch, R.W., Stumpf, M., Eggert, T., Schuppert, B.F. and Haberer, K., Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. Abschlußbericht BMBF Förderkennzeichen 02WU9567/3. 1999.
- [7] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K.L., *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment.* Sci Total Environ, 1999. **225**(1-2): p. 109-18.
- [8] Daughton, C.G. and Ternes, T.A., *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* Environ Health Perspect, 1999. **107**(6): p. 907-38.
- [9] Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J. and Blankenhorn, I., *Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany.* J Chromatogr A, 2001. **938**(1-2): p. 199-210.
- [10] Sacher, F., *Arzneimittelwirkstoffe im Grundwasser Ergebnisse eines Monitoring-Programms in Baden-Würtemberg.* Kurzreferate - Jahrestagung 2001 - Wasserchemische Gesellschaft, 2001: p. 202-204.
- [11] Kummerer, K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a review. Chemosphere, 2001. 45(6-7): p. 957-69.
- [12] Rönnefahrt, I., Koschorek, J. and Kolossa-Gehring, M., Arzneimittel in der Umwelt
   Teil 2: Rechtliche Aspekte und Bewertungskonzepte. Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxologie, 2002. 8(4): p. 6-9 (+23).
- [13] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz Umweltberatung Bayern, Arzneistoffe in der Umwelt. 2005.
- [14] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC), Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse, F.H.H.-B.f.U.u.G.-U.i.A.d.B.L.f.C. (BLAC), Editor. 2003: Hamburg.
- [15] Kümmerer, K., ed. *Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks.* 2nd ed. 2004, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany.
- [16] Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. and Steger-Hartmann, T., Verhalten des Zytostatikums Epiru-bicin-Hydrochlorid in der aquatischen Umwelt - Biologische Abbaubarkeit und Bakterientoxizität. Umweltmed. Forsch Prax., 1996. **1**(3): p. 133-137.
- [17] Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K. and Hartmann, A., Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water. Ecotoxicol Environ Saf, 1997. 36(2): p. 174-9.
- [18] Kiffmeyer, T., Gotze, H.J., Jursch, M. and Luders, U., *Trace enrichment, chroma-tographic separation and biodegradation of cytostatic compounds in surface water.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998. **361**(2): p. 185-191.

- [19] Kiffmeyer, T.K., Ökologisch-chemisches Verhalten und spurenanalytische Charakterisierung von Zytostatika unter Anwendung von flüssigchromatographischen Verfahren. 1998, Dissertation, Universität Bochum. p. 1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier 1999.
- [20] Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C. and Jorgensen, S.E., *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review.* Chemosphere, 1998. **36**(2): p. 357-93.
- [21] Jorgensen, S.E. and Halling-Sorensen, B., *Drugs in the environment.* Chemosphere, 2000. **40**(7): p. 691-9.
- [22] Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicol Lett, 2002. **131**(1-2): p. 5-17.
- [23] Thiele-Bruhn, S., *Pharmaceutical antibiotic compounds in soils a review.* J Plant Nutr Soil Sci, 2003. **166**: p. 145-167.
- [24] Kümmerer, K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a review. Chemosphere, 2001. 45(6-7): p. 957-69.
- [25] De Liguoro, M., Cibin, V., Capolongo, F., Halling-Sorensen, B. and Montesissa, C., Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. Chemosphere, 2003. 52(1): p. 203-12.
- [26] Organic Pollutants in the Water Cycle, ed. T. Reemtsma and M. Jekel. 2006, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- [27] Türk, J., Entwicklung und Anwendung von LC-MS/MS Multimethoden zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika bei Arbeitsschutz- und Umweltuntersuchungen, in Fachbereich Chemie, Instrumentelle Analytik. 2006, Universität Duisburg-Essen: Duisburg.
- [28] Hartmann, A., Golet, E., Gartiser, S., Alder, A.C., Koller, T. and Widmer, R.M., Identification of fluoroquinolone Antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. Environ Toxicol Chem, 1998. **17**: p. 377-382.
- [29] Färber, H., Skutlarek, D., Alberti, B. and Reupert, R., *Belastung kommunaler Abwässer mit Arzneimitteln aus medizinischen Einrichtungen.* Gewässerschutz, Abwasser., 2004. **193**: p. 24/1 - 24/16.
- [30] Mahnik, S.N., Rizovski, B., Fuerhacker, M. and Mader, R.M., *Determination of 5fluorouracil in hospital effluents.* Anal Bioanal Chem, 2004. **380**(1): p. 31-5.
- [31] Mahnik, S.N., Lenz, K., Weissenbacher, N., Mader, R.M. and Fuerhacker, M., *Fate of 5-fluorouracil, doxorubicin, epirubicin, and daunorubicin in hospital wastewater and their elimination by activated sludge and treatment in a membrane-bio-reactor system.* Chemosphere, 2007. **66**(1): p. 30-37.
- [32] Färber, H. and Skutlarek, D. Vorkommen und Abbau von Antibiotika in Trink- und Abwasser. in 2. Kooperatinsforum Innovation der Wasserwirtschaftsinitiative NRW (WWI): Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser – Herausforderungen, Lösungen und KostenArzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser. 2004. Mühlheim an der Ruhr.
- [33] EMEA, CHMP/SWP/4447/00 draft: Guidelines on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. 2005.
- [34] EU, RICHTLINIE 2003/63/EG DER KOMMISSION vom 25. Juni 2003 zur Änderung der Richtlinie 2001/83/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Humanarzneimittel. Amtsblatt der Europäischen Union, 2003. L 159/46.
- [35] Hartmann, A., Golet, E.M., Gartiser, S., Alder, A.C., Koller, T. and Widmer, R.M., Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewaters. Arch Environ Contam Toxicol, 1999. 36(2): p. 115-9.

- [36] Giuliani, F., Koller, T., Wurgler, F.E. and Widmer, R.M., Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test. Mutat Res, 1996. 368(1): p. 49-57.
- [37] Kohl, R., Spurenanalytische Erfassung zytostatisch wirksamer Stickstoff-Lost-Derivate in aquatischen Umweltkompartimenten mittels gaschromatographischer Verfahren - Entwicklung, Optimierung, Validierung, Realprobenmessungen. 2002, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
- [38] Lenz, K., Hann, S., Koellensperger, G., Stefanka, Z., Stingeder, G., Weissenbacher, N., Mahnik, S.N. and Fuerhacker, M., Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption to activated sludge. Sci Total Environ, 2005. 345(1-3): p. 141-52.
- [39] Fürhacker, M., Lenz, K., Mahnik, S., Weissenbacher, N., Mader, R., Knasmüller, S., Ferk, F., Uhl, M., Bursch, W., Köllensperger, G. and Hann, S., Chemische Analyse, Risikobewertung und Entfernung von ausgewählten Zytostatika aus Abwasserströmen aus Krankenhäusern. Kurzfassung Teil I und II "Probenahme und Methodenentwicklung für die Zytostatikamessung im Abwasser" und "Risikoabschätzung und Risikomanagement". 2006, Lebensministerium: Wien, Österreich.
- [40] Mahnik, S.N., Rizovski, B., Fuerhacker, M. and Mader, R.M., *Development of an analytical method for the determination of anthracyclines in hospital effluents.* Chemosphere, 2006. **65**(8): p. 1419-25.
- [41] Flöser, V., Krankenhausabwasser. Beschaffenheit Behandlung Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffen - Hygienische Aspekte. Kontakt & Studium; Bd. 593. 1999, Renningen - Malmsheim: expert verlag.
- [42] ATV-DVWK, Merkblatt 775: Abwasser aus Krankenhäuser und anderen medizinischen Einrichtungen, in Deutsche Krankenhausgesellschaft. 2001, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.: Hennef.
- [43] Positionierung des Bundesverbandes der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e.V. (BGW) zu Spurenstoffen, November 2006. www.bgw.de/pdf/0.1\_article\_2006\_11\_7.pdf. 2006.
- [44] *SRU Stellungnahme Nr. 12: Arzneimittel in der Umwelt*. 2007, Sachverständigenrat für Umweltfragen: Berlin.
- [45] Hartmann, A., Golet, E., Gartiser, S., Alder, A.C., Koller, T. and Widmer, R.M., Identification of fluoroquinolone Antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. Environ Toxicol Chem, 1998. **17**(3): p. 377-382.
- [46] Golet, E.M., Alder, A.C., Hartmann, A., Ternes, T.A. and Giger, W., *Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection.* Anal Chem, 2001. **73**(15): p. 3632-8.
- [47] Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. and Khan, A.A., *Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan.* Nature, 2004. **427**(6975): p. 630-3.
- [48] Risebrough, R., *Conservation biology: fatal medicine for vultures.* Nature, 2004. **427**(6975): p. 596-8.
- [49] Shultz, S., Baral, H.S., Charman, S., Cunningham, A.A., Das, D., Ghalsasi, G.R., Goudar, M.S., Green, R.E., Jones, A., Nighot, P., Pain, D.J. and Prakash, V., *Diclofenac poisoning is widespread in declining vulture populations across the Indian subcontinent.* Proc Biol Sci, 2004. **271 Suppl 6**: p. S458-60.
- [50] Metcalfe, C.D., Metcalfe, T.L., Kiparissis, Y., Koenig, B.G., Khan, C., Hughes, R.J., Croley, T.R., March, R.E. and Potter, T., *Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (Oryzias latipes).* Environ Toxicol Chem, 2001. **20**(2): p. 297-308.
- [51] Laenge, R., Hutchinson, T.H., Croudace, C.P., Siegmund, F., Schweinfurth, H., Hampe, P., Panter, G.H. and Sumpter, J.P., *Effects of the synthetic estrogen 17*

alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (Pimephales promelas). Environ Toxicol Chem, 2001. **20**(6): p. 1216-27.

- [52] van Aerle, R., Pounds, N., Hutchinson, T.H., Maddix, S. and Tyler, C.R., *Window* of sensitivity for the estrogenic effects of ethinylestradiol in early life-stages of fathead minnow, Pimephales promelas. Ecotoxicology, 2002. **11**(6): p. 423-34.
- [53] Fent, K., Weston, A.A. and Caminada, D., *Ecotoxicology of human pharmaceuticals.* Aquat Toxicol, 2006. **76**: p. 122-159.
- [54] Guardabassi, L., Petersen, A., Olsen, J.E. and Dalsgaard, A., *Antibiotic resistance in Acinetobacter spp. isolated from sewers receiving waste effluent from a hospital and a pharmaceutical plant.* Appl Environ Microbiol, 1998. **64**(9): p. 3499-502.
- [55] Witte, W., Medical consequences of antibiotic use in agriculture. Science, 1998.279(5353): p. 996-7.
- [56] Kari, F.G., Eckhardt, A. and Hohl, U., *Antibiotika Die Umweltschadstoffe von morgen?* Gas Wasser Abwasser, 1999. **79**: p. 443-453.
- [57] McLachlan, J.A., *Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals.* Endocr Rev, 2001. **22**(3): p. 319-41.
- [58] Guardabassi, L., Lo Fo Wong, D.M. and Dalsgaard, A., *The effects of tertiary* wastewater treatment on the prevalence of antimicrobial resistant bacteria. Water Res, 2002. **36**(8): p. 1955-64.
- [59] The World Health Report. 1998, WHO.
- [60] WHO, Antimicrobial resistance. Fact Sheet, 2002. N° 194.
- [61] Neu, H.C., *The crises in antibiotic resistance.* Science of the Total Environment, 1992. **257**: p. 1064-1073.
- [62] Kümmerer, K., *Resistance in the environment.* J Antimicrob Chemother, 2004. **54**(2): p. 311-20.
- [63] Rooklidge, S.J., *Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways.* Sci Total Environ, 2004. **325**(1-3): p. 1-13.
- [64] EU, RICHTLINIE 2004/27/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 31. März 2004 zur Änderung der Richtlinie 2001/83/EG zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Humanarzneimittel. Amtsblatt der Europäischen Union, 2004. L 136/34.
- [65] *Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals (ERAPharm).* 2004-2007: p. <u>http://www.erapharm.org/</u>.
- [66] Removal of Persistent Polar Pollutants Through Improved Treatment of Wastewater Effluents - (P-THREE). EVK1-CT-2002-00116. 2002 - 2005. p. <u>www.pthree.de</u>.
- [67] Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse (POSEIDON). EVK1-CT-2000-00047. 2001 - 2004: p. www.euposeidon.com; http://grdc.bafg.de/servlet/is/2886/.
- [68] BLAC, Arzneimittel in der Umwelt Auswertung der Untersuchungsergebnisse. 2003, Freie Hansestadt Hamburg - Behörde für Umwelt und Gesundheit - Umweltuntersuchungen im Auftrag des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC): Hamburg.
- [69] Geißen, S.-U., Ternes, A. and (Ed), Anthropogene Spurenstoffe im Wasser. Bericht zu der gleichnamigen Tagung der Arbeitsgruppe KA.8.1 der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) und der Wasserchemischen Gesellschaft am 29./30.11.2006 in Berlin. Vom Wasser, 2007. 105(1): p. 29-34.
- [70] Merkel, W., Zullei-Seibert, N. and Hein, D., Fachübergreifende Minimierungsstrategie für Arzneistoffe im Wasserkreislauf. gwf Wasser Abwasser, 2007. 148(1): p. 71-74.
- [71] EU, RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik - Wasserrahmenrichtlinie (WRRL). Amtsblatt der Europäischen Union, 2000. L 327.

- [72] Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. 2004, MURL NRW: Düsseldorf.
- [73] Friedrich, H., Ries, T. and Hannich, C.B., *Kommunale Kläranlagen als Eintragspfad für organische Spurenschadstoffe in die aquatische Umwelt.* KA-Abwasser, 2005. **52**(3): p. 279-292.
- [74] Bester, K., Personal Care Compounds in the Environment Pathways, Fate and Methods for Determination. 2006, Weinheim: VCH-Wiley Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [75] Frimmel, F.H., Zwiener, C. and Kleiser, G., *Oxidationsverfahren in der Wasseraufbereitung.* Nachrichten aus der Chemie, 2000. **48**(1): p. 32-35.
- [76] Industrial Water 2006. European conference on efficient use of water resources in industry. February 6-8, 2006, Frankfurt/Main: DECHEMA e.V.
- [77] Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B., *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Water Res, 2003. **37**(8): p. 1976-82.
- [78] Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. and von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. Environ Sci Technol, 2003. **37**(5): p. 1016-24.
- [79] Huber, M.M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Loffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. Environ Sci Technol, 2005. 39(11): p. 4290-9.
- [80] Ried, A., Combining Ozone and UV Techniques for Advanced Wastewater Treatment. Disinfection and Degradation of Endocrine Substances. IUVA News, 2003. 5(1): p. 17-21.
- [81] Oxidative Technologies for Water and Wastewater Treatment Special Topic: Recalcitrant and Anthropogenic Micropullutants. Proceedings of the 4th International Conference, May 15-17, 2006. CUTEC Serial Publication No. 68, ed. A. Vogelpohl, M. Sievers, and S.U. Geißen. 2006, Goslar: Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld.
- [82] Heil-Lasten: Arzneimitterückstände in Gewäsern. 10. Berliner Kolloqium der Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung, ed. F.H. Frimmel and M.B. Müller. 2006, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [83] Schuster, P., Heinzmann, B., Schwarz, R.-J., Wiemann, M. and Schulz, C., Getrennte Erfassung von jodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Krankenhäusern. Abschlussbericht der Phase 2: Praktische Durchführung. 2006, Kompetenzzentrum Wasser Berlin (KWB): Berlin.
- [84] Johansson, M., Urine Separation Closing the Nutrient Cycle. Final report on the *R&D* project Source-Separated Human Urine - a future source of fertiliser for agriculture in the Stockholm region? 2001, AB Stockholmshem and HSB National Federation: Stockholm Vatten.
- [85] Peter-Fröhlich, A., Kraume, I., Lesouëf, A. and Oldenburg, M. Separate Ableitung und Behandlung von Urin, Fäkalien und Grauwasser (Pilotprojekt). in World Water & Environmental Resources Congress, 23.-26.06.2003. 2003. Philadelphia.
- [86] Oldenburg, M., Bastian, A., Londong, J. and Niederste-Hollenberg, J., *Neue Abwassertechnik am Beispiel der "Lambertsmühle".* Gas- Wasserfach, 2003. **144**: p. 5-12.
- [87] Pineau, C., Heinzmann, B., Schwarz, R.-J., Wiemann, M. and Schulz, C., *Getrenn*te Erfassung von jodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Krankenhäusern. Abschlussbericht der Phase 1: Machbarkeitsstudie. 2005, Kompetenzzentrum Wasser Berlin (KWB): Berlin.
- [88] Ecotoxicological Assessments and Removal Technologies for Pharmaceuticals in Wastewaters (REMPHARMAWATER). EVK1-CT-2000-00048. 2001-2003.
- [89] DIN EN 1899-2: Wasserbeschaffenheit Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSBn) - Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben (ISO

*5815:1989, modifiziert)*, in *Deutsches Institut für Normung.* 1998, Beuth Verlag: Berlin.

- [90] DIN EN 1484: Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).
- [91] EN ISO 11348-3: Wasserbeschaffenheit Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von Vibrio fischeri (Leuchtbakterientest) - Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien, in Deutsches Institut für Normung. 1998, Beuth Verlag: Berlin.
- [92] DIN 38415-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 3: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials von Wasser mit dem umu-Test (T 3), in Deutsches Institut für Normung. 1996, Beuth Verlag: Berlin.
- [93] DIN 38404-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3), in Deutsches Institut für Normung. 2005, Beuth Verlag: Berlin.
- [94] Putschew, A. and Jekel, M., *Induced in-source fragmentation for the selective detection of organic bound iodine by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003. **17**(20): p. 2279-2282.
- [95] Putschew, A. and Jekel, M., *Iodated X-ray contrast media*, in *Organic pollutants in the water cycle*, T. Reemtsma and M. Jekel, Editors. 2006, WILLEY-VCH Verlag: Weinheim. p. 87-98.
- [96] Baus, C., Sacher, F. and Bauch, H.J., *Effective Treatment of persitent organic pollutants by UV Oxidation and UV induced AOP.*. Poster.
- [97] Baus, C., Sacher, F. and Brauch, H.-J. Oxidation of Iodinated X-Ray Contrast Media in Water Samples - Results of Laboratory-Scale Experiments. (Proceedings) Kurzreferate zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 63-66. 2004.
- [98] Fürhacker, M., Lenz, K., Mahnik, S., Weissenbacher, N., Mader, R., Knasmüller, S., Ferk, F., Uhl, M., Bursch, W., Köllensperger, G. and Hann, S., Chemische Analyse, Risikobewertung und Entfernung von ausgewählten Zytostatika aus Abwasserströmen aus Krankenhäusern Teil II "Risikoabschätzung und Risikomanagement". Abschlussbericht. 2006, Lebensministerium: Wien, Österreich.
- [99] Statistisches Bundesamt: Gesundheitswesen Ärzte und Krankenhäuser. Stichtag 31.12.2005. 2006.

# 10 Anhang

10.1 Tab	pellarische Übersicht der Versuche	. 91
10.2 Erg	ebnisse und Abbaudiagramme	. 94
10.2.1	Hg-ND/UV – Leitungswasser	. 94
10.3 Hg-	-ND/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Batch – Leitungswasser	. 96
10.3.1	2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	. 96
10.3.2	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	. 98
10.3.3	$0,5 \text{ g/L} H_2 O_2$	104
10.4 Hg-	-ND/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Batch - Abwasser	106
10.4.1	2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	106
10.4.2	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	109
10.4.3	0,5 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114
10.5 Hg-	-ND/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – kont Leitungswasser	115
10.5.1	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	115
10.5.2	0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116
10.6 Hg-	-ND/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – kont Abwasser	117
10.6.1	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	117
10.6.2	0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	118
10.6.3	0,05 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120
10.7 Hg-	-MD/UV – Leitungswasser	122
10.8 Hg-	-MD/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Batch - Leitungswasser	123
10.8.1	2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	123
10.8.2	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	124
10.9 Hg-	-MD/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Batch - Abwasser	136
10.9.1	2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	136
10.9.2	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	137
10.9.3	0,5 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	140
10.10 F	Hg-MD/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 g/L) – kont Leitungswasser	142
10.11 F	Hg-MD/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – kont Abwasser	144
10.11.1	2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	144
10.11.2	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	145
10.11.3	0,2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150
10.11.4	0,05 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	152
10.12 F	$H_2O_2$ (1 g/L) – Batch - Leitungswasser	153
10.13 C	Dzon, Leitungswasser	154
10.13.1	Leistung 100%	154
10.13.2	Leistung 50%	160
10.13.3	Leistung 20%	162
10.13.4	Leistung 10%	163
10.14 C	Dzon, Abwasser	164
10.14.1	Leistung 100%	164
10.14.2	Leistung 50%	169
10.14.3	Leistung 20%	170
10.14.4	Leistung 10%	171

## 10.1 Tabellarische Übersicht der Versuche

Hg-ND<sub>1+2</sub> = Niederdruckstrahler

Hg-MD = Mitteldruckstrahler

CP = Cyclophosphamid

LW = Leitungswasser AW = Abwasser

SMX = Sulfamethoxazol CBZ = Carbamazepin CAP = Chloramphenicol Cipro = Ciprofloxazin

Volumen Dosierun τ (CP) Oxidans Zugabe Medium Substanzen Kapitel [min L<sup>-1</sup>] H<sub>2</sub>O g LW 460 L  $Hg-ND_1 + H_2O_2$ 0,5 g/L SMX, CAP V1 Batch -10.3.3 V2 LW 460 L Hg-ND<sub>1</sub> --SMX, CAP -10.2.1 V3 LW 460 L Hg-MD ---SMX, CAP 10.7 V4 LW 460 L  $Hg-MD + H_2O_2$ Batch SMX, CAP 2 g/L 10.8.1 V5 AW 230 L  $Hg-ND_1 + H_2O_2$ 0,5 g/L 10,095 SMX, CAP, CP Batch 10.4.3 V6 AW 230 L  $Hg-ND_1 + H_2O_2$ 2 g/L Batch 0,451 SMX, CAP, CP 10.4.1 V7 AW 230 L  $Hg-MD + H_2O_2$ 0,5 g/L Batch -SMX, CAP, CP 10.9.3 V8 AW 230 L  $Hg-ND_1 + H_2O_2$ 2 g/L Batch -SMX, CAP, CP 10.4.1 AW 230 L Hg-MD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> SMX, CAP, CP V9 0,5 g/L Batch -10.9.3 V10 LW 230 L  $Hg-ND_2 + H_2O_2$ 2 g/L 0,194 SMX, CAP, CP Batch 10.3.1 LW V11 230 L 0,17 SMX, CAP, CP  $Hg-ND_2 + H_2O_2$ 2 g/L Batch 10.3.1 AW V12 230 L Hg-MD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 g/L Batch 0,192 SMX, CAP, CP 10.9.1 AW 0.335 V13 230 L  $Hg-ND_2 + H_2O_2$ 2 g/L Batch SMX, CAP, CP 10.4.1 V14 AW 230 L Hg-MD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,556 SMX, CAP, CP 2 g/L kont. 10.11.1 SMX, CAP, CP, V15 LW ~350 L -0,870 Hq-ND<sub>2</sub> \_ CBZ, Cipro 10.2.1 SMX, CAP, CP, V16 LW 230 L  $Hg-ND_2 + H_2O_2$ 0,5 g/L Batch 0,183 CBZ, Cipro 10.3.3 SMX, CAP, CP, V17 AW ~350 L Ozon 46,6 g/h kont. 0,019 CBZ, Cipro 10.14.1 SMX, CAP, CP, V/18 AW 230 L Ozon 47,6 g/h 0,023 kont. CBZ, Cipro 10.14.1 SMX, CAP, CP, V19 LW 230 L Ozon 0.012 48,1 g/h kont. CBZ, Cipro 10.13.1 SMX, CAP, CP, V20 LW 230 L Ozon 27,6 g/h kont. 0,0086 CBZ, Cipro 10.13.2 SMX, CAP, CP, V21 LW 200 L Ozon 41,6 g/h kont. 0,0042 CBZ, Cipro 10.13.1 SMX, CAP, CP, 1/22 LW 200 L Ozon 27,6 g/h kont. 0.0067 10.13.2 CBZ, Cipro SMX, CAP, CP, 200 L V23 AW Ozon 46,8 g/h kont. 0,036 CBZ, Cipro 10.14.1 SMX. CAP. CP. V24 AW 230 L Ozon 8,4 g/h kont. 0,13 CBZ, Cipro 10.14.4 SMX, CAP, CP, V25 LW 230 L Ozon 8,7 g/h kont. 0,078 CBZ, Cipro 10.13.4 SMX, CAP, CP, V26 LW 2001 Ozon 0.013 14,3 g/h kont. CBZ, Cipro 10.13.3 SMX, CAP, CP, V27 AW 230 L Ozon 13,3 g/h kont. 0,082 CBZ, Cipro 10.14.3 SMX, CAP, CP, V28 AW 230 L Ozon 25,5 g/h kont. 0,039 CBZ, Cipro 10.14.2 V29 LW 200 L  $Hg-MD + H_2O_2$ 1 g/L Batch -CAP 10.8.2 SMX, CAP, CP, V30 AW 230 L Hg-MD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 g/L Batch 0,055 CBZ, Cipro 10.9.2

	Medium	Volumen H <sub>2</sub> O	Oxidans	Dosierun g	Zugabe	τ (CP) [min L <sup>-1</sup> ]	Substanzen	Kapitel
V31	LW	200 L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,065	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V32	AW	230 L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,436	0,436 SMX, CAP, CP,	
V33	LW	200 L	Hg-ND <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,118	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V34	LW	200 L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,018	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V35	LW	200 L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	0,138	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.0.2
V36	AW	230 L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	0,120	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.11.2
V37	AW	230L	Ozon	47 g/h	kont.	0,035	SMX, CAP, CP,	10.14.1
V38	LW	200L	Ozon	54,5 g/h	kont.	0,005	SMX, CAP, CP,	10.12.1
V39	LW	200L	Hg-ND <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	0,081	SMX, CAP, CP,	10.13.1
V40	AW	230L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	0,110	SMX, CAP, CP,	10.11.2
V41	LW	200L	Ozon	55 g/h	Batch	-	CB2, CIPIO CAP	10.11.2
V42	AW	2301	Ha-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2 g/l	kont	1 895	SMX, CAP, CP,	10.10.1
V-12		2002		0,2 9/2		1,000	CBZ, Cipro SMX, CAP, CP,	10.11.3
V43	AW	230L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2 g/L	kont.	1,280	CBZ, Cipro	10.11.3
V44	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,526	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.4.2
V45	AW	230L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,122	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.9.2
V46	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	0.05 g/L	kont.	-	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.6.3
V47	LW	200L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,103	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V48	AW	230 L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.05 g/L	kont.	1,509	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.11.4
V49	AW	230 L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	0.2 g/L	kont.	1,212	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.6.2
V50	LW	340L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,067	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V51	AW	230L	Hg-ND <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.05 g/L	kont.	4,541	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.6.3
V52	LW	200L	Ozon	54,5 g/h	kont.	0,007	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.13.1
V53	LW	460L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,055	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V54	LW	200L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	-	Röntgenkontrastmitt	10 10
V55	AW	230L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	kont.	-	Röntgenkontrastmitt	10 11 2
V56	AW	230L	Hg-MD + $H_2O_2$	1 g/L	kont.	-	17er MIX	10.11.2
V57	LW	200L	Ozon	65 g/h	kont.	-	Psychopharmaka	10.13.1
V58	LW	200L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	0.2 g/L	kont.	-	Psychopharmaka	10.5.2
V59	AW	230L	Ozon	65 g/h	kont.	-	Psychopharmaka	10.14.1
V60	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	0.2 g/L	kont.	-	Psychopharmaka	10.6.2
V61	LW	200L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	-	Psychopharmaka	10.8.2
V62	LW	200L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,183	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V63	LW	200L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,178	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V64	LW	200L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,196	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V65	AW	230L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	-	Psychopharmaka	10.9.2
V66	LW	200L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,126	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V67	LW	200L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,162	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2

	Medium	Volumen H₂O	Oxidans	Dosierun g	Zugabe	τ (CP) [min L⁻¹]	Substanzen	Kapitel
V68	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	kont.	1,088	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.6.1
V69	LW	200L	$Hg-MD + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,135	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V70	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,700	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.4.2
V71	AW	230L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	-	SMX	10.4.2
V72	LW	460L	Hg-MD + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,062	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2
V73	LW	460L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,160	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V74	LW	200L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	8,067	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.12
V75	LW	200L	$Hg-ND_2 + H_2O_2$	1 g/L	Batch	0,157	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.3.2
V76	LW	200L	Hg-MD+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 g/L	Batch	0,050	SMX, CAP, CP, CBZ, Cipro	10.8.2

## 10.2 Ergebnisse und Abbaudiagramme

## 10.2.1 Hg-ND/UV - Leitungswasser

Versuchsbedingungen: 460 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>1</sub>, 20°C

V2	Einheit	vorher	nachher	Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeit t [min/L]
AOX	mg/L	n.b.	n.b.	SMX	1000	0.069
DOC	mg/L	n.b.	n.b.	CAP	1000	0.251
BSB	mg/L	n.b.	n.b.			
CSB	mg/L	n.b.	n.b.			
тос	mg/L	n.b.	n.b.			
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.			
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.			
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.			
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.			
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.			
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.			
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.			
pH-Wert	-	n.b.	n.b.			
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.			
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.			



V15	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.13	0.04
тос	mg/L	1.88	1.05
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	2.19
Carbonat	mmol/L	n.b.	0.33
Chlorid	mg/L	n.b.	45.1
Calcium	mg/L	n.b.	74.3
Magnesium	mg/L	n.b.	9.35
Mangan	mg/L	n.b.	< 0.05
Eisen	mg/L	n.b.	0.11
pH-Wert	-	n.b.	7.21
UMU-Test ohne S9	$\mathbf{G}_{\text{EU}}$	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeit t [min/L]
SMX	100	0.040
CAP	100	0.290
СР	100	0.870
Cipro	100	0.091
CBZ	100	0.340



## 10.3 Hg-ND/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Batch – Leitungswasser

## 10.3.1 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 230 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

V10	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.27	<0.01
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	18.9	n.b.
Carbonat	mmol/L	0.4	0.5
Chlorid	mg/L	31.5	31.6
Calcium	mg/L	66	65
Magnesium	mg/L	15.2	14.8
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.05	< 0.05
pH-Wert	-	6.72	7.09
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.067
CAP	100	0.325
СР	100	0.194



V11	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.1	0.12
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	34	12
CSB	mg/L	20.1	133
тос	mg/L	2.5	2.7
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	0.25	0.15
Chlorid	mg/L	32.3	30.1
Calcium	mg/L	90	83
Magnesium	mg/L	15.1	13.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.05	< 0.05
pH-Wert	-	7.42	7.87
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Versuchsbedingungen: 230 L Leitungswasser, Hg-ND <sub>2</sub> , 2 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch – Zugabe), 30°C
--

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.117
CAP	100	0.266
СР	100	0.170



# 10.3.2 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V33	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	2.7	19.88
Carbonat	Mmol/L	0.3	0.025
Chlorid	mg/L	40.7	41.1
Calcium	mg/L	103	103
Magnesium	mg/L	10.3	10.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.15	7.22
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	24	96
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	6	1.5

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasse	r, <b>Hg-ND</b> <sub>2</sub> , 1	1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch –	- Zugabe), 20°C
--	----------------------------------	--	-----------------

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.064
САР	100	0.118
СР	100	0.118
Cipro	100	0.050
CBZ	100	0.062



V62	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.078
CAP	100	0.185
СР	100	0.183
Cipro	100	0.048
CBZ	100	0.247

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C



V63	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.095
CAP	100	0.161
СР	100	0.178
Cipro	100	0.055
CBZ	100	0.204

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C



V64	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.124
CAP	100	0.196
СР	100	0.196
Cipro	100	0.040
CBZ	100	0.242

- Sulfamethoxazol ----- Chloramphenicol — Cyclophosphamid ----- Ciprofloxazin c/c₀ [%] 21: Zeit [min]

Versuchsbedingungen: 200 L	Leitungswasser.	Ha-ND <sub>2</sub> , 1 a	/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch	– Zugabe), 20°C
reieueneseungungen zee z	- Lontangon accor,		/= 11202 (Saton	Euguso), Eo o

V73	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.079
CAP	100	0.201
СР	100	0.160
Cipro	100	0.038
CBZ	100	0.073

Versuchsbedingungen: 460 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C



V75	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	96	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	48	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.075
CAP	100	0.029
СР	100	0.157
Cipro	100	0.051
CBZ	100	0.140

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C



## 10.3.3 0,5 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 460 L Leitungswa	sser, Hq-ND₁, 0.5 q/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch –	Zugabe), 20°C
·····gangen ···· = = = ·····.gen a	,		

V1	Einheit	vorher	nachher
AOX	Mg/L	n.b.	n.b.
DOC	Mg/L	n.b.	n.b.
BSB	Mg/L	n.b.	n.b.
CSB	Mg/L	n.b.	n.b.
тос	Mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	Mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	Mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	Mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	Mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	Mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.029
CAP	1000	0.072



V16	Einheit	vorher	nachher
AOX	Mg/L	0.14	n.b.
тос	Mg/L	53.8	n.b.
DOC	Mg/L	n.b.	n.b.
BSB	Mg/L	n.b.	n.b.
CSB	Mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	58.2	23.6
Carbonat	mmol/L	0.25	0.05
Chlorid	Mg/L	69.1	50.6
Calcium	Mg/L	64	63
Magnesium	Mg/L	11.3	14.1
Mangan	Mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	Mg/L	0.3	0.3
pH-Wert	-	8.12	8.44
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.091
CAP	100	0.131
СР	100	0.183
Cipro	100	0.117
CBZ	100	0.112

 $Versuchsbedingungen: 230 \ L \ Leitungswasser, \ Hg-ND_2, \ 0.5 \ g/L \ H_2O_2 \ (batch-Zugabe), \ 20^{\circ}C$ 



## 10.4 Hg-ND/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Batch - Abwasser

## 10.4.1 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>1</sub>, 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

V6	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.11	0.24
DOC	mg/L	13.5	n.b.
BSB	mg/L	16	14
CSB	mg/L	128	101
тос	mg/L	13.3	23.2
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	2.7	2.75
Chlorid	mg/L	163.6	143.8
Calcium	mg/L	67	69
Magnesium	mg/L	19.8	17.8
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.09	< 0.05
pH-Wert	-	7.49	7.69
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.184
CAP	1000	0.496
СР	100	0.451



V8	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.12	0.13
DOC	mg/L	15.1	n.b.
BSB	mg/L	16	22
CSB	mg/L	140	66.8
тос	mg/L	17.9	13.7
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	2.85	2.85
Chlorid	mg/L	163.5	139.7
Calcium	mg/L	58	73
Magnesium	mg/L	19.3	17.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.1	< 0.05
pH-Wert	-	7.5	7.71
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.081
CAP	1000	0.257
СР	100	0.258

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>1</sub>, 2 g/L  $H_2O_2$  (batch – Zugabe), 20°C



V13	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.21	0.22
тос	mg/L	47.8	56.3
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	22.5
Carbonat	mmol/L	n.b.	0.025
Chlorid	mg/L	n.b.	135.0
Calcium	mg/L	n.b.	74
Magnesium	mg/L	n.b.	12.1
Mangan	mg/L	n.b.	< 0.05
Eisen	mg/L	n.b.	1.7
pH-Wert	-	n.b.	8.09
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.129
CAP	1000	0.289
СР	100	0.335



Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 30°C
## 10.4.2 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen:	230 L Abwasser.	Ha-ND <sub>2</sub> , 1 a/	/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (batch	– Zugabe), 20°C

V32	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	38.51	24.82
Carbonat	mmol/L	1.95	0.6
Chlorid	mg/L	110.5	113.1
Calcium	mg/L	94	96
Magnesium	mg/L	14.2	14.2
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.17	0.17
pH-Wert	-	7.87	7.8
UMU-Test ohne S9	$\mathbf{G}_{\text{EU}}$	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.148
CAP	100	0.238
СР	100	0.436
Cipro	100	0.136
CBZ	100	0.178



V44	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	34.56	22.59
Carbonat	mmol/L	0.225	0.1
Chlorid	mg/L	100.1	101.6
Calcium	mg/L	82	81
Magnesium	mg/L	16.2	21.4
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.76	0.56
pH-Wert	-	7.84	7.99
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	48	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	12	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.115
CAP	100	0.375
СР	100	0.526
Cipro	100	0.125
CBZ	100	0.181

→ CAP -x- Cipro c/c₀ [%] +- CBZ Zeit [min]

## Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

V70	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	14,47	14,76
BSB	mg/L	14	22
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	17,77
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	39.38	16.09
Carbonat	mmol/L	0.36	0.5
Chlorid	mg/L	87.2	86.8
Calcium	mg/L	87	87
Magnesium	mg/L	14.2	15.1
Mangan	mg/L	0.01	< 0.01
Eisen	mg/L	1.33	0.82
pH-Wert	-	7.46	7.38
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	768	1,5
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	96	1,5
AMES-Test ohne S9	GEA	192	3
AMES-Test mit S9	GEA	192	3

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.242
CAP	1000	0.683
СР	100	0.700
Cipro	1000	0.144
CBZ	1000	0.221

 Sulfamethoxazol \_ 120 ----- Cyclophosphamid 100 - Ciprofloxazin \_ -80 - Carbamazepin c/c₀ [%] 60 40 20 0 0 100 200 300 400 Zeit [min]

V70		
Zeit [min]	CSB [mg/L]	DOC [mg/L]
0	88,9	20,8
15	71,6	25,2
30	73,9	23,0
60	73,2	23,1
120	73,0	22,2
180	72,0	23,6
240	68,3	25,4
300	72,9	23,6
360	67,8	23,2



V71	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	10,30	15,16
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	45.13	25.09
Carbonat	mmol/L	0.39	0.03
Chlorid	mg/L	135.5	132.6
Calcium	mg/L	80	78
Magnesium	mg/L	15.1	14.7
Mangan	mg/L	<0.01	<0.01
Eisen	mg/L	0.71	0.56
pH-Wert	-	8.13	8.09
UMU-Test ohne S9	GEU	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

er	Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
	SMX	1000	0.066
i			
i			

- Sulfamethoxazol c/c₀ [%] Zeit [min]

## Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

## 10.4.3 0,5 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V5	Einheit	vorher	nachher
AOX	Mg/L	0.11	0.17
DOC	Mg/L	n.b.	n.b.
BSB	Mg/L	n.b.	n.b.
CSB	Mg/L	n.b.	n.b.
тос	Mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m⁻¹	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	2.85	2.95
Chlorid	Mg/L	157.9	122.5
Calcium	Mg/L	23	56
Magnesium	Mg/L	7.6	15.0
Mangan	Mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	Mg/L	0.14	< 0.05
pH-Wert	-	7.56	7.12
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND <sub>1</sub> , 0.5 g/L F
---

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.641
CAP	1000	1.256
СР	1000	10.095



# 10.5 Hg-ND/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – kont. - Leitungswasser

## 10.5.1 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C

V39	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	2.57	3.88
Carbonat	Mmol/L	0.5	0.33
Chlorid	mg/L	41.0	41.4
Calcium	mg/L	82	84
Magnesium	mg/L	10.5	10.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.38	< 0.05
pH-Wert	-	7.04	7.22
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GFU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.056
CAP	100	0.078
СР	100	0.081
Cipro	100	-
CBZ	100	-



## 10.5.2 0,2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 0.2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C

V58	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten [min/L]
Clozapin	100	0.099
Pipamperon	100	0.012
Carbamazepin	100	0.035
Perazin	100	0.010
Chlorprotixen	100	0.012
Melpheron	100	0.025
Benperidol	100	0.013
Zuclopentixol	100	0.006
Haloperidol	100	0.078
Sulfamethoxazol	100	0.021



## 10.6 Hg-ND/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - kont. - Abwasser

## 10.6.1 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C

V68	Einheit	vorher	nachher	
AOX	mg/L	n.b.	n.b.	
DOC	mg/L	9,76	18,13	
BSB	mg/L	n.b.	16	
CSB	mg/L	n.b.	n.b.	
тос	mg/L	n.b.	21,11	
SAK 254	m <sup>-1</sup>	30.2	15.6	
Carbonat	mmol/L	0.36	0.03	
Chlorid	mg/L	90.8	85.8	
Calcium	mg/L	89.6	77.4	
Magnesium	mg/L	10.6	14.5	
Mangan	mg/L	<0.01	<0.01	
Eisen	mg/L	0.64	0.44	
pH-Wert	-	7.41	7.67	
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	96	1,5	
UMU-Test mit S9	GEU	48	1,5	

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.490
CAP	100	0.946
СР	100	1.088
Cipro	100	5.432
CBZ	100	0.100



## 10.6.2 0,2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 0.2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C

V49	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	25.1	11.8
Carbonat	Mmol/L	0.13	0.03
Chlorid	mg/L	81.4	76.6
Calcium	mg/L	88.0	77.1
Magnesium	mg/L	14.1	15.7
Mangan	mg/L	< 0.01	< 0.01
Eisen	mg/L	0.15	0.11
pH-Wert	-	7.77	7.91
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.202
CAP	100	0.410
СР	100	1.212
Cipro	100	0.200
CBZ	100	0.405



V60	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	15,54	19,59
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	0	0
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	44.1	41.3
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND $_2$ , 0.2 g/L H $_2O_2$  (kont. – Zugabe), 20°C

Substanzen	с0 [µg/L]	Halbwertszeiten [min/L]
Clozapin	100	-
Perazin	100	0.165
Chlorprotixen	100	0.221
Melpheron	100	0.782
Benperidol	100	0.245
Zuclopentixol	100	0.375
Haloperidol	100	0.422
Carbamazepin	100	-
Sulfamethoxazol	100	0.437

140-120 - Clozapin -Pipampeon 100 Δ Perazin c/c₀ [%] Chlorprotixen 80 Carbamazepin Haloperidol Melpheron 60 - Benperidol -0-- Zuclopenthixol 0 40 Sulfamethoxazol 20 0 80 110 140 170 200 230 260 290 320 350 380 410 440 470 500 -10 20 50 Zeit [min]

## 10.6.3 0,05 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 0.05 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C

V46	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeit [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	-
СР	100	-
Cipro	100	-
CBZ	100	-



V51	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	37.61	13.09
Carbonat	mmol/L	<0,03	0.025
Chlorid	mg/L	98.6	99.1
Calcium	mg/L	68	73
Magnesium	mg/L	9.6	10.7
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.26	0.25
pH-Wert	-	8.18	8.33
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.283
CAP	100	0.803
СР	100	4.541
Cipro	100	0.647
CBZ	100	-

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-ND<sub>2</sub>, 0.05 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont. – Zugabe), 20°C



# 10.7 Hg-MD/UV – Leitungswasser

Versuchsbedingungen:	460 L	Leitungswasser.	Ha-MD.	20°C
versuonsseungungen.	700 L	Lonungomusser,	ng me,	20 0

V3	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	$\mathbf{G}_{\text{EU}}$	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeit t [min/L]
SMX	1000	0.014
CAP	1000	0.047



## 10.8 Hg-MD/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Batch - Leitungswasser

## 10.8.1 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 460 L Leitungswasser, Hg-MD, 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

V4	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> ⁻¹	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.007
CAP	1000	0.019



## 10.8.2 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V29	Einheit	vorher	nachher	Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
AOX	mg/L	n.b.	n.b.	CAP	280	-
DOC	mg/L	n.b.	n.b.			
BSB	mg/L	n.b.	n.b.			
CSB	mg/L	n.b.	n.b.			
тос	mg/L	n.b.	n.b.			
SAK 254	m <sup>-1</sup>	2.97	28.41			
Carbonat	mmol/L	0.65	0.3			
Chlorid	mg/L	44.7	43.6			
Calcium	mg/L	86	87			
Magnesium	mg/L	11.8	11.9			
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05			
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1			
pH-Wert	-	7.22	7.34			
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.			
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.			



V31	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	3.36	28.99
Carbonat	mmol/L	0.4	0.5
Chlorid	mg/L	42.2	41.8
Calcium	mg/L	88	104
Magnesium	mg/L	11.9	11.7
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.02	7.36
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.044
СР	100	0.065
Cipro	100	0.007
CBZ	100	0.038



V34	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	2.49	3.26
Carbonat	mmol/L	0.3	0.2
Chlorid	mg/L	38.5	38.3
Calcium	mg/L	101	96
Magnesium	mg/L	10.4	10.3
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	6.91	7.07
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	12	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	3	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.056
СР	100	0.018
Cipro	100	0.015
CBZ	100	0.037



V47	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	38.89	17.89
Carbonat	mmol/L	0.18	0.23
Chlorid	mg/L	105.9	107.4
Calcium	mg/L	80	82
Magnesium	mg/L	17.2	18.7
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.31	0.27
pH-Wert	-	8.15	7.81
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.049
CAP	100	0.076
СР	100	0.103
Cipro	100	0.014
CBZ	100	0.040



V50	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.053
САР	100	0.058
СР	100	0.067

- Sulfamethoxazol ----- Cyclophosphamid - -- - Ciprofloxazin c/c₀ [%] - Carbamazepin . \_ \_ Zeit [min]

Versuchsbedingungen: 340 L Leitungswasser, Hg-MD, 1 g/L  $H_2O_2$  (batch – Zugabe), 20°C Cipro -CBZ 0.033

V53	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.022
CAP	100	0.043
СР	100	0.055
Cipro	100	0.007
CBZ	100	0.124

- ------ Cyclophosphamid - ----- Ciprofloxazin - c/c₀ [%] \_ \_ Zeit [min]

V61	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m⁻¹	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
Clozapin	100	0.162
Perazin	100	0.007
Chlorprotixen	100	0.091
Melpheron	100	0.035
Benperidol	100	0.054
Zuclopentixol	100	0.064
Haloperidol	100	0.080
Carbamazepin	100	0.105
Sulfamethoxazol	100	0.043



V66	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.064
CAP	100	0.107
СР	100	0.126
Cipro	100	0.006
CBZ	100	0.089

120 \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ ---- Cyclophosphamid 100 ---- Ciprofloxazin ---- Carbamazepin 80 c/co [%] 60 \_ 40 20 1 0 0 30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 Zeit [min]

V67	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.030
CAP	100	0.042
СР	100	0.162
Cipro	100	0.012
CBZ	100	0.113

 Sulfamethoxazol 120 \_ \_ - Cyclophosphamid 100 ---- Ciprofloxazin 80 - Carbamazepin c/c₀ [%] 60 \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ 40 20 \_ \_ 0 0 30 60 90 120 150 180 Zeit [min]

V69	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.070
CAP	100	0.120
СР	100	0.135
Cipro	100	0.018
CBZ	100	0.149

 Chloramphenicol → Cyclophosphamid → Ciprofloxazin c/c₀ [%] -----\_ \_ \_ Zeit [min]

V72	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.035
CAP	100	0.061
СР	100	0.062
Cipro	100	0.002
CBZ	100	0.025

c/c₀ [%] - - Ciprofloxazin \_ \_ \_ \_ Zeit [min]

V76	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.018
CAP	100	-
СР	100	0.050
Cipro	100	-
CBZ	100	0.044

- Sulfamethoxazol 120 - Cyclophosphamid 100 \_ \_ ---- Carbamazepin c/c₀ [%] 80 \_ \_ 60 40 20 0 0 20 40 60 80 Zeit [min]

# 10.9 Hg-MD/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Batch - Abwasser

## 10.9.1 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (batch – Zugabe), 20°C

V12	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.24	0.08
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m⁻¹	80	14
Carbonat	mmol/L	1.8	1.45
Chlorid	mg/L	106.7	108.3
Calcium	mg/L	80	75
Magnesium	mg/L	16.3	17.2
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.29	0.08
pH-Wert	-	7.59	7.26
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.030
CAP	1000	0.088
СР	100	0.192



## 10.9.2 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V30	Einheit	vorher	nachher
AOX	Mg/L	n.b.	n.b.
DOC	Mg/L	n.b.	n.b.
BSB	Mg/L	n.b.	n.b.
CSB	Mg/L	n.b.	n.b.
тос	Mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	53.79	27.52
Carbonat	mmol/L	1.3	0.55
Chlorid	Mg/L	124.5	123.0
Calcium	Mg/L	84	80
Magnesium	Mg/L	15.3	15.3
Mangan	Mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	Mg/L	0.36	0.3
pH-Wert	-	7.64	7.41
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	1.5	12
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	1.5	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.012
САР	100	0.042
СР	100	0.055
Cipro	100	0.047
CBZ	100	0.019



V45	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	27.95	25.84
Carbonat	mmol/L	0.275	0.18
Chlorid	mg/L	96.5	100.9
Calcium	mg/L	92	80
Magnesium	mg/L	18.5	21.5
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.55	0.45
pH-Wert	-	7.83	8.13
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	s. V 50	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	s. V 51	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.046
CAP	100	0.089
СР	100	0.122
Cipro	100	0.030
CBZ	100	0.151

- Cyclophosphamid c/c₀ [%] ---- Ciprofloxazin \* Carbamazepin × -----. . Zeit [min]

V65	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	11,17	15,42
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	0	0
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	38.2	21.3
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten [min/L]
Clozapin	100	0.282
Perazin	100	0.005
Chlorprotixen	100	0.151
Melpheron	100	0.110
Benperidol	100	0.123
Zuclopentixol	100	0.037
Haloperidol	100	0.280
Carbamazepin	100	0.521
Pipampeon	100	0.082
Sulfamethoxazol	100	0.112



## 10.9.3 0,5 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V7	Einheit	nheit vorher	
AOX	mg/L	0.13	<0.01
DOC	mg/L	31	n.b.
BSB	mg/L	43	44
CSB	mg/L	191	146
тос	mg/L	32.9	32
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	2.5	2.5
Chlorid	mg/L	159.6	162.4
Calcium	mg/L	47	85
Magnesium	mg/L	14.9	18.8
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.09	< 0.05
pH-Wert	-	7.84	7.41
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.018
CAP	1000	0.048
СР	100	-



V9	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.24	0.1
DOC	mg/L	23.7	n.b.
BSB	mg/L	37	61
CSB	mg/L	268	226
тос	mg/L	38.4	39.9
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	2.25	2.35
Chlorid	mg/L	159.2	156.0
Calcium	mg/L	66	74
Magnesium	mg/L	16.0	18.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.13	0.11
pH-Wert	-	7.34	7.28
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.023
CAP	1000	0.076
СР	100	-

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 0.5 g/L  $\rm H_2O_2$  (batch – Zugabe), 30°C



# 10.10 Hg-MD/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 g/L) – kont. - Leitungswasser

V35	Einheit	vorher	nachher
AOX	Mg/L	n.b.	n.b.
DOC	Mg/L	n.b.	n.b.
BSB	Mg/L	n.b.	n.b.
CSB	Mg/L	n.b.	n.b.
TOC	Mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m⁻¹	4.08	25.24
Carbonat	mmol/L	0.1	0.3
Chlorid	mg/L	39.9	38.0
Calcium	mg/L	98	101
Magnesium	mg/L	10.3	10.5
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.04	7.18
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Hg-MD, 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (kont – Zugabe), 20°C

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.044
CAP	100	0.110
СР	100	0.138
Cipro	100	0.054
CBZ	100	0.055



V54	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	$\mathbf{G}_{\text{EU}}$	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten [min/L]	
lopromid	100	0.081	
lopremol	100	0.105	
lopamidol	100	0.081	
Amidotrizoesäure	100	0.104	

	100 +					<b>-</b>	lopromid	
	80 -						Iopamidol Amidotribenzo	esäure
<sup>50</sup> [%]	60 -							
c/c	40 -							
	20 -							
	0 -		1		*			
		0	30	60	90	120	150	180
Zeit [min]								

# 10.11 Hg-MD/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - kont. - Abwasser

## 10.11.1 2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 2 g/L  $H_2O_2$  (kont. – Zugabe), 20°C

V14	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.3	n.b.
тос	mg/L	66.3	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	65.2	n.b.
Carbonat	mmol/L	0.015	n.b.
Chlorid	mg/L	136.4	n.b.
Calcium	mg/L	78	n.b.
Magnesium	mg/L	12.0	n.b.
Mangan	mg/L	< 0.05	n.b.
Eisen	mg/L	1.42	n.b.
pH-Wert	-	7.88	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	1000	0.188
CAP	1000	0.233
СР	100	3.556


## 10.11.2 1 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V36	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	68.92	44.88
Carbonat	mmol/L	0.9	0.1
Chlorid	mg/L	113.1	38.5
Calcium	mg/L	98	95
Magnesium	mg/L	14.5	14.5
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.22	0.23
pH-Wert	-	7.6	7.85
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	96	1,5
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	12	1,5
AMES-Test ohne S9	G <sub>EA</sub>	48	3
AMES-Test mit S9	G₌∧	48	3

Versuchsbedingungen: 230	) L Abwasser, Hg-MD, 1	g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kont	- Zugabe), 20°C
--------------------------	------------------------	---	-----------------

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.038
CAP	100	0.099
СР	100	0.120
Cipro	100	0.047
CBZ	100	0.048



V40	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	24.93	18.4
Carbonat	mmol/L	0.075	0.2
Chlorid	mg/L	82.3	81.5
Calcium	mg/L	99	89
Magnesium	mg/L	13.8	20.0
Mangan	mg/L	< 0.01	< 0.05
Eisen	mg/L	0.42	0.43
pH-Wert	-	7.65	7.53
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.240
CAP	100	0.091
СР	100	0.110
Cipro	100	0.030
CBZ	100	0.110

- Sulfamethoxazol c/c₀ [%] ---- Ciprofloxazin **.** Zeit [min]

### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 1 g/L $H_2O_2$ (kont. – Zugabe), 20°C

V55	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	65.6	95.9
Carbonat	mmol/L	0.8	0.03
Chlorid	mg/L	99.1	95.1
Calcium	mg/L	62.6	64.7
Magnesium	mg/L	10.5	10.3
Mangan	mg/L	<0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.2	0.85
pH-Wert	-	7.86	7.37
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten [min/L]
lopromid	100	0.157
lopremol	100	0.123
Iopamidol	100	0.105
Amidotrizoesäure	100	0.157



Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 1 g/L  $H_2O_2$  (kont. – Zugabe), 20°C

V56	Einheit	vorher	nachher	Substanzer
AOX	mg/L	n.b.	n.b.	5-FU
DOC	mg/L	n.b.	n.b.	Amoxicillin
BSB	mg/L	16	47	CAM
CSB	mg/L	n.b.	n.b.	Carbamazepin
тос	mg/L	n.b.	n.b.	Cefuroxim
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	66,3	14,1	Chloramphenio
Carbonat	mmol/L	0,08	0,23	Ciprofloxacin
Chlorid	mg/L	106,0	0,0	Cyclophospha
Calcium	mg/L	54	43	Cytarabin
Magnesium	mg/L	13,6	12,7	Diclofenac
Mangan	mg/L	<0,1	<0,1	Etoposid
Eisen	mg/L	0,39	0,2	Ibuprofen
pH-Wert	-	7,78	8,38	Ifosphamid
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	96	1,5	Methotrexat
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	12	1,5	Ofloxacin
AMES-Test ohne S9	G <sub>EA</sub>	48	3	Penicillin V
AMES-Test mit S9	G <sub>EA</sub>	48	3	Sulfamethoxaz

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 1 g/L  $H_2O_2$  (kont. – Zugabe), 20°C

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten [min L <sup>-1</sup> ]
5-FU	100	0,252
Amoxicillin	100	0,057
CAM	100	0,114
Carbamazepin	100	0,237
Cefuroxim	100	0,076
Chloramphenicol	100	0,136
Ciprofloxacin	100	0,097
Cyclophosphamid	100	0,214
Cytarabin	100	0,162
Diclofenac	100	0,040
Etoposid	100	0,035
Ibuprofen	100	0,095
lfosphamid	100	0,197
Methotrexat	100	0,159
Ofloxacin	100	0,155
Penicillin V	100	0,046
Sulfamethoxazol	100	0,092
Trimethoprim	100	0,198



V63		
Zeit [min]	CSB [mg/L]	DOC [mg/L]
0	117	18,9
15	119	18,1
30	118	18,1
45	113	18,3
60	109	19,8
90	100	20,9
120	96,3	20,3
150	93,0	21,0
180	88,0	21,1
240	84,0	21,1
300	80,5	20,5
360	77,6	19,8
420	72.8	19.6



### 10.11.3 0,2 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 0.2 g/L $H_2O_2$ (kont. – Zugabe), 20°C

V42	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	15.9	19.7
Carbonat	mmol/L	0.175	0.25
Chlorid	mg/L	68.9	71.2
Calcium	mg/L	68	89
Magnesium	mg/L	868.0	21.7
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.93	0.90
pH-Wert	-	7.61	7.36
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.064
CAP	100	0.182
СР	100	1.895
Cipro	100	0.145
CBZ	100	0.607



V43	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	16.39	17.89
Carbonat	mmol/L	0.1	0.3
Chlorid	mg/L	72.9	70.6
Calcium	mg/L	86	91
Magnesium	mg/L	21.2	16.3
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	1.05	0.82
pH-Wert	-	8.2	8.19
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	1.5

Substanzen	с₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.087
CAP	100	0.181
СР	100	1.280
Cipro	100	0.175
CBZ	100	0.464

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Hg-MD, 0.2 g/L  $\rm H_2O_2$  (kont. – Zugabe), 20  $^{\circ}\rm C$ 



## 10.11.4 0,05 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V48	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	20.79	9.57
Carbonat	mmol/L	0.48	0.1
Chlorid	mg/L	73.0	71.7
Calcium	mg/L	98	98
Magnesium	mg/L	13.6	22.1
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.14	0.12
pH-Wert	-	7.95	7.71
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.054
САР	100	0.196
СР	100	1.509
Cipro	100	0.201
CBZ	100	0.368



# 10.12 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 g/L) – Batch - Leitungswasser

V74	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, 1g/L  $H_2O_2$  (batch – Zugabe), 20°C

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	1.769
CAP	100	5.149
СР	100	8.067
Cipro	100	-
CBZ	100	-



# 10.13 Ozon, Leitungswasser

### 10.13.1 Leistung 100%

Versuchsbedingungen: 230 L Leitungswasser, Ozon 48,1 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C

V19	Einheit	vorher	nachher	
AOX	mg/L	0.05	<0,01	•
тос	mg/L	<1	<1	
DOC	mg/L	n.b.	n.b.	
BSB	mg/L	n.b.	n.b.	
CSB	mg/L	n.b.	n.b.	
SAK 254	m <sup>-1</sup>	7.9	4.9	
Carbonat	mmol/L	0.2	0.5	
Chlorid	mg/L	20.5	20.4	
Calcium	mg/L	107	106	
Magnesium	mg/L	11.9	11.5	
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05	
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1	
pH-Wert	-	7.25	7.45	
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	24	1.5	
UMU-Test mit S9	GEU	1.5	1.5	

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.016
СР	100	0.012
Cipro	100	0.010
CBZ	100	0.004



V21	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	0.1	0.04
тос	mg/L	<1	<1
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	6.3	4.8
Carbonat	mmol/L	0.45	0.2
Chlorid	mg/L	16.5	17.5
Calcium	mg/L	112	110
Magnesium	mg/L	11.5	11.6
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.35	7.45
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.004
СР	100	0.004
Cipro	100	0.012
CBZ	100	-

100 **q** \_ - Chloramphenicol \_ 80 Cyclophosphamid \* Ciprofloxazin 60 \_ \_ \_ c/c₀ [%] 40 20 0 · ۰Ö ď Ø -Ö -2 8 0 2 4 6 10 Zeit [min]

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 41,6 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C

V38	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	2.57	3.74
Carbonat	mmol/L	0.63	0.2
Chlorid	mg/L	41.4	40.2
Calcium	mg/L	83	78
Magnesium	mg/L	10.6	9.8
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.05	< 0.05
pH-Wert	-	6.78	6.92
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.009
СР	100	0.005
Cipro	100	-
CBZ	100	-

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 54,5 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C



V41	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	Mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

her	Substanzen	c₀ [mg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
D.	CAP	200	0.049
).			
Э.			
D.			
).			

Capecitabin c/c<sub>0</sub> [%] Zeit [min]

### Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 55 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C

V52	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.013
СР	100	0.007
Cipro	100	-
CBZ	100	-

Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 54,5 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C



V57	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
TOC	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	$\mathbf{G}_{\text{EU}}$	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Halbwertszeiten t c₀ [µg/L] Substanzen [min/L] Clozapin 100 0.008 0.004 Perazin 100 Chlorprotixen 100 0.005 Melpheron 100 0.033 Benperidol 100 0.006 Zuclopentixol 100 0.002 100 0.011 Haloperidol Carbamazepin 100 0.007 Sulfamethoxazol 100 0.002



Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 65 g/h (kont. - Zugabe 100 % Leistung), 15°C

## 10.13.2 Leistung 50%

Versuchsbedingungen: 230 L Leitungswasser	Ozon 27,6 q/h (kont.	- Zugabe 50 % Leistung)	, 15°C
		J	,

V20	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.04	<0,01
тос	mg/L	<1	<1
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	6	4.8
Carbonat	mmol/L	0.7	0.05
Chlorid	mg/L	19.4	20.3
Calcium	mg/L	103	100
Magnesium	mg/L	12.4	11.5
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.39	7.66
UMU-Test ohne S9	GEU	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.009
СР	100	0.009
Cipro	100	-
CBZ	100	-



V22	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.08	0.08
тос	mg/L	<1	<1
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	6.4	4.6
Carbonat	mmol/L	0.4	0.05
Chlorid	mg/L	19.1	19.8
Calcium	mg/L	108	106
Magnesium	mg/L	11.5	10.9
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.1	< 0.1
pH-Wert	-	7.32	7.4
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.145
CAP	100	0.009
СР	100	0.007
Cipro	100	0.004
CBZ	100	0.073

--- Cyclophosphamid - Carbamazepin c/c₀ [%] -2 -6 -4 Zeit [min]

### Versuchsbedingungen: 200 L Leitungswasser, Ozon 27,6 g/h (kont. – Zugabe 50 % Leistung), 15°C

## 10.13.3 Leistung 20%

Varaushchadingungan, 200 L. Laitungawacaar	Oron 14.2 a/h (kont	Zugaba 20 % Laistung)	1500
versuchsbedingungen. 200 L Leitungswasser,	02011 14,5 g/11 (KUIIL	$- \Delta uyabe \Delta v / b Leistuny)$	, 15 C

V26	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	3.55	1.08
Carbonat	mmol/L	0.7	0.225
Chlorid	mg/L	38.2	37.4
Calcium	mg/L	88	84
Magnesium	mg/L	7.4	9.2
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.05	< 0.05
pH-Wert	-	7.1	7.28
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.004
CAP	100	0.019
СР	100	0.013
Cipro	100	0.010
CBZ	100	0.026



#### 10.13.4 Leistung 10%

#### Versuchsbedingungen: 230 L Leitungswasser, Ozon 8,7 g/h (kont. - Zugabe 10 % Leistung), 15°C

V25	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	4.39	1.71
Carbonat	mmol/L	0.05	0.1
Chlorid	mg/L	37.4	38.0
Calcium	mg/L	83	84
Magnesium	mg/L	7.3	7.0
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	< 0.05	< 0.05
pH-Wert	-	7.09	7.22
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	-
CAP	100	0.085
СР	100	0.078
Cipro	100	0.004
CBZ	100	0.002



## 10.14 Ozon, Abwasser

### 10.14.1 Leistung 100%

Versuchsbedingungen: 350 L Abwasser, Ozon 46,6 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 20°C

V17	Einheit	vorher	nachher	
ΑΟΧ	mg/L	0.62	0.03	-
тос	mg/L	48.3	19.7	
DOC	mg/L	n.b.	n.b.	
BSB	mg/L	n.b.	n.b.	
CSB	mg/L	n.b.	n.b.	
SAK 254	m <sup>-1</sup>	38.4	10.3	
Carbonat	mmol/L	1.75	0.15	
Chlorid	mg/L	67.2	65.9	
Calcium	mg/L	86	81	
Magnesium	mg/L	14.6	14.5	
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05	
Eisen	mg/L	0.2	0.2	
pH-Wert	-	8.04	8.11	
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.	
UMU-Test mit S9	GFU	n.b.	n.b.	

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.047
CAP	100	0.021
СР	100	0.019
Cipro	100	0.018
CBZ	100	0.057



V18	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.08	0.1
тос	mg/L	77.2	43.8
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	79.8	18.2
Carbonat	mmol/L	1.15	0.48
Chlorid	mg/L	65.9	68.2
Calcium	mg/L	92	95
Magnesium	mg/L	15.8	15.9
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.2	0.2
pH-Wert	-	7.96	7.92
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	48	1.5
UMU-Test mit S9	GEU	6	1.5

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.008
CAP	100	0.020
СР	100	0.023
Cipro	100	0.009
CBZ	100	0.014

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Ozon 47,6 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 20°C



V23	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	0,11	0,07
тос	mg/L	33,9	31,4
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	33.6	16
Carbonat	mmol/L	0.4	0.35
Chlorid	mg/L	52.3	52.3
Calcium	mg/L	95	100
Magnesium	mg/L	13.8	13.9
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.6	0.2
pH-Wert	-	7.91	7.95
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.009
CAP	100	0.027
СР	100	0.036
Cipro	100	0.013
CBZ	100	0.009

Versuchsbedingungen: 200 L Abwasser, Ozon 46,8 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C



V37	Einheit	vorher	nachher
ΑΟΧ	mg/L	n.b.	n.b.
тос	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	52.68	16.22
Carbonat	mmol/L	1.13	0.65
Chlorid	mg/L	82.3	110.2
Calcium	mg/L	96	89
Magnesium	mg/L	14.4	13.4
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.27	0.37
pH-Wert	-	7.78	7.37
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	48	1,5
UMU-Test mit S9	GEU	6	1,5
AMES-Test ohne S9	G <sub>EA</sub>	24	3
AMES-Test mit S9	GEA	24	3

Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Oz	on 47 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C
---	---

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.020
CAP	100	0.045
СР	100	0.035
Cipro	100	0.022
CBZ	100	0.022



V59	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	n.b.	n.b.
DOC	mg/L	15,83	13,76
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	0	0
тос	mg/L	n.b	14,28
SAK 254	m <sup>-1</sup>	46.36	10.45
Carbonat	mmol/L	n.b.	n.b.
Chlorid	mg/L	n.b.	n.b.
Calcium	mg/L	n.b.	n.b.
Magnesium	mg/L	n.b.	n.b.
Mangan	mg/L	n.b.	n.b.
Eisen	mg/L	n.b.	n.b.
pH-Wert	-	n.b.	n.b.
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	GEU	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
Clozapin	100	0.020
Perazin	100	0.013
Chlorprotixen	100	0.019
Melpheron	100	0.026
Benperidol	100	0.028
Zuclopentixol	100	0.017
Haloperidol	100	0.050
Carbamazepin	100	0.023
Sulfamethoxazol	100	0.014



### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Ozon 65 g/h (kont. – Zugabe 100 % Leistung), 15°C

#### 10.14.2 Leistung 50%

#### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Ozon 25,5 g/h (kont. - Zugabe 50 % Leistung), 15°C

V28	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.06	0.03
TOC	mg/L	34.6	24.1
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	21.1	12.83
Carbonat	mmol/L	0.05	0.2
Chlorid	mg/L	86.1	87.3
Calcium	mg/L	83	83
Magnesium	mg/L	12.3	9.9
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.29	0.25
pH-Wert	-	7.55	7.69
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.015
CAP	100	0.041
СР	100	0.039
Cipro	100	0.024
CBZ	100	0.019



#### 10.14.3 Leistung 20%

#### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Ozon 13,3 g/h (kont. – Zugabe 20 % Leistung), 15°C

V27	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0.05	0.03
тос	mg/L	31.8	23.7
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	<b>m</b> <sup>-1</sup>	31.93	15.18
Carbonat	mmol/L	0.15	0.3
Chlorid	mg/L	92.8	93.6
Calcium	mg/L	88	78
Magnesium	mg/L	10.7	11.5
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.28	0.18
pH-Wert	-	7.6	7.78
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.023
CAP	100	0.077
СР	100	0.082
Cipro	100	0.022
CBZ	100	0.023



## 10.14.4 Leistung 10%

#### Versuchsbedingungen: 230 L Abwasser, Ozon 8,4 g/h (kont. – Zugabe 10 % Leistung), 15°C

V24	Einheit	vorher	nachher
AOX	mg/L	0,09	0,06
TOC	mg/L	31,0	30,1
DOC	mg/L	n.b.	n.b.
BSB	mg/L	n.b.	n.b.
CSB	mg/L	n.b.	n.b.
SAK 254	m <sup>-1</sup>	35.07	14.41
Carbonat	mmol/L	0.175	0.05
Chlorid	mg/L	99.5	100.1
Calcium	mg/L	78	78
Magnesium	mg/L	10.4	12.4
Mangan	mg/L	< 0.05	< 0.05
Eisen	mg/L	0.29	0.2
pH-Wert	-	8.11	7.96
UMU-Test ohne S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.
UMU-Test mit S9	G <sub>EU</sub>	n.b.	n.b.

Substanzen	c₀ [µg/L]	Halbwertszeiten t [min/L]
SMX	100	0.017
CAP	100	0.119
СР	100	0.131
Cipro	100	0.029
CBZ	100	0.020

